

COMPOSES ETHYLENIQUES A LONGUE CHAÎNE

I. PREPARATION ET CARACTERISTIQUES DE DERIVES PRIMAIRES *CIS* ET *TRANS* DE L'OCTADECENE-9

E. UCCIANI, R. PIANTONI et M. NAUDET*

*Laboratoire de Chimie des Corps Gras, Département de Chimie Organique,
Faculté des Sciences, Marseille*

Received 22 December 1967

Les isomères *cis* et *trans* de l'octadécène-9 ainsi que 13 de leurs dérivés primaires (bromures, acides, esters, alcools, acétates et tosylates d'alcools, amides, amines et amines *N*-substituées) ont été préparés dans un état de pureté élevée en vue d'une étude par RMN. Les caractéristiques analytiques et spectrographiques infrarouges de ces composés sont données et discutées.

Introduction

Les dérivés fonctionnels primaires du type $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{X}$ associent dans une même molécule un groupement fonctionnel X à une longue chaîne éthylénique quasi-symétrique.

Ces dérivés peuvent théoriquement être obtenus par transformation du carboxyle des acides oléique et élaïdique ($\text{X} = -\text{COOH}$), le premier donnant la série des isomères *cis* et le second celle des isomères *trans*.

En fait les transformations nécessaires s'effectuent souvent dans des conditions brutales et en présence de réactifs susceptibles d'altérer la double liaison ou de provoquer son isomérisation géométrique. C'est particulièrement le cas pour les isomères *cis*, qui thermodynamiquement moins stables que les isomères *trans*, s'isomérisent alors partiellement.

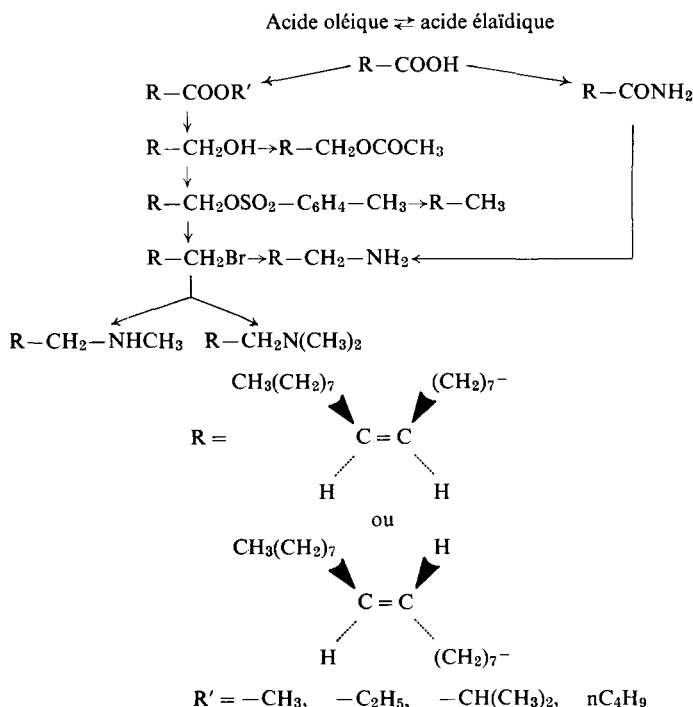
Cette stéréoisomérisation est gênante, en raison des différences bien connues de propriétés physiques et chimiques des isomères *cis* et *trans*.

Le présent travail a pour but de décrire la préparation en vue d'une étude RMN ultérieure, et les propriétés, des isomères *cis* et *trans* purs de quelques dérivés primaires simples de l'octadécène-9. Pour cela quelques méthodes connues ont été retenues, d'autres ont été adaptées ou mises au point pour la préparation des isomères *cis*, puis appliquées à celle des isomères *trans*. La pureté de chaque dérivé est contrôlée par spectrographie infrarouge et chromatographie en phase gazeuse, et la pureté de chaque isomère par chromatographie sur couche mince et spectrographie infrarouge.

* Avec la collaboration technique de Mme M. O. Lai.

Méthodes et résultats

Les dérivés choisis ont été préparés d'après le schéma d'ensemble suivant:



(1) Acides et esters

La préparation de l'acide oléique, l'isomérisation de ce dernier en acide élaïdique^{1,2)} et l'obtention de leurs esters respectifs, ne présentent aucune difficulté. La présence d'une trace de dérivé palmitique dans chaque dérivé de la série *cis* semble inévitable.

(2) Alcools (*cis* et *trans* octadécène-9, ol-1)

(a) L'alcool oléique commercial contient de nombreux homologues saturés et éthyléniques, ainsi que des isomères *trans*. Ce produit ne constitue pas une source intéressante d'octadécénol *cis*: après des purifications laborieuses la pureté ne dépasse pas 92% et le rendement 15%.

Il est préférable d'opérer la réduction d'un ester oléique. La méthode de Bouveault et Blanc a reçu de nombreuses applications dans le domaine des longues chaînes³⁻⁵⁾ mais les rendements sont en général médiocres. Par contre en utilisant LiAlH_4 on obtient l'octadécénol *cis* avec une pureté de l'ordre de 99% à partir de l'oléate de méthyle^{6,7)} ou de l'acide oléique⁸⁾.

(b) Pour l'octadécénol *trans* on peut soit réduire un ester élaïdique soit

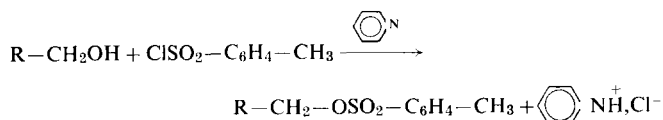
isomériser l'alcool *cis* par le sélénium. Ce dernier procédé a déjà été décrit par Swern^{9,10}) et peut être appliqué directement à l'alcool oléique du commerce. Le résultat s'avère excellent (pureté proche de 100%).

(3) *Acétates d'alcools (acétates cis et trans octadécène-9, ol-1)*

L'acétylation pyridinée des alcools correspondants¹¹) nous a conduits après distillation à l'acétate *cis* et à son isomère *trans* pratiquement purs.

(4) *Tosylates d'alcools (p. toluène sulfonate de cis et trans octadécène-9, ol-1)*

Les tosylates à longue chaîne sont des composés relativement stables et dont la réactivité, due aux propriétés du groupement p. toluène sulfonyle libérable, les désigne comme intermédiaires de choix pour diverses synthèses (halogénures, éthers, nitriles, carbures, aldéhydes entre autres). On les obtient par action du chlorure de p. toluène sulfonyle sur les alcools correspondants, en présence de pyridine:



Les tosylates à chaîne saturée sont connus et utilisés depuis longtemps¹²⁻¹⁴). Les tosylates à chaîne éthylénique ont été également largement employés^{8, 10, 15, 16}) mais sont réputés être plus instables et plus difficiles à purifier que les mésylates (méthane sulfonates) qui leur sont actuellement préférés pour certaines synthèses¹⁷⁻¹⁹). Les tosylates éthyléniques contiennent en général diverses impuretés dont la principale est le chloro-1 alcène; ce dernier s'élimine aisément soit par cristallisation du tosylate¹⁵), soit par chromatographie sur acide silicique⁸).

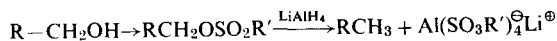
En utilisant le procédé de tosylation décrit par Swern et al.⁹) nous avons obtenu à partir des alcools oléique et élaïdique les tosylates *cis* et *trans* rigoureusement purs après cristallisation.

(5) *Carbures (cis et trans octadécène-9)*

Un intérêt récent s'est porté sur les carbures éthyléniques dérivés des acides gras. Leurs isomères géométriques permettent en effet de mieux étudier les caractéristiques spectrographiques et la réactivité de la chaîne hydrocarbonée des acides gras, indépendamment de tout effet des fonctions terminales.

Ces carbures ont été obtenus par quelques procédés peu courants tels l'hydrogénation sélective des alcynes²⁰), la réduction d'un bromo-1 alcène²¹) ou l'hydrolyse d'un magnésien mixte²²). Le procédé le plus simple actuelle-

ment adopté consiste à réduire un sulfonate d'alcool (tosylate ou mésylate) 10, 18, 23, 24):



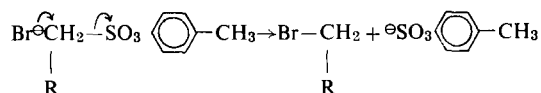
L'excellente application proposée par Swern¹⁰⁾ permet d'éliminer tout risque de dégradation et d'isomérisation au cours de la réduction du tosylate de *cis* octadécène-9,ol-1, grâce à la salification du p. toluène thiol qui est un agent d'isomérisation *cis-trans* très actif. Nous avons retenu ce procédé et obtenu les deux isomères géométriques de l'octadécène-9 pratiquement purs et avec un rendement très acceptable.

(6) Bromures (*cis* et *trans* bromo-1, octadécène-9)

Les bromures d'alkyle se préparent en général par action de PBr_3 sur un alcool.

Dans le cas du *cis* octadécénol ce procédé a été appliqué par plusieurs auteurs^{7, 16, 25)} qui signalent d'ailleurs les rendements médiocres obtenus et l'isomérisation géométrique partielle du bromure. Thomas et Law⁷⁾ semblent avoir séparé les formes *cis* et *trans* par distillation, mais au prix de pertes importantes.

L'obtention de bromoalcènes par déplacement par Br^- d'un groupement sulfonate est beaucoup plus rentable et conduit à des produits très purs. Baumann et Mangold¹⁹⁾ recommandent de déplacer un mésylate par $MgBr_2$, mais on peut tout aussi bien utiliser un tosylate et $LiBr$ ⁸⁾:



Par cette méthode nous avons obtenu des isomères très purs avec d'excellents rendements.

(7) Amides (*cis* et *trans* octadécène-9, amide)

Les amides dérivés des acides gras éthyléniques ont fait l'objet de nombreux travaux en raison de l'intérêt qu'ils présentent par leurs propriétés physiques. Les procédés d'obtention sont variés, mais presque tous font appel à des conditions opératoires telles que l'isomérisation du dérivé *cis* est pratiquement inévitable (action d'amides légers ou de dérivés de l'urée sur l'acide oléique entre 225 et 245° notamment²⁶⁾). Quatre procédés semblent pouvoir être retenus pour l'oléamide, bien que les auteurs ne fassent pas mention des caractéristiques IR du produit obtenu:

– l'action de l'ammoniaque à froid sur le chlorure de l'acide oléique préparé lui-même par action du chlorure d'oxalyle^{26, 27)}.

- l'action de l'ammoniaque sur l'oléate de méthyle en autoclave à 175°²⁶).
- la réaction entre l'acide oléique et le formamide à 160°²⁸).
- l'action directe de NH₃ sur l'acide éthylénique dans un solvant aromatique au reflux avec élimination azéotropique continue de l'eau d'après Fore et Sumrell²⁹).

Cette dernière méthode nous a paru la plus simple et la plus sûre. Adaptée aux acides oléique et élaïdique elle conduit à des amides stériquement purs avec de bons rendements.

Il faut remarquer qu'un certain désaccord règne dans la littérature entre les valeurs des points de fusion aussi bien pour l'oléamide que pour l'élaïdamide. Il semble bien qu'il faille accorder plus de crédit aux spectres IR qu'aux autres propriétés physiques comme critère de pureté des amides³⁰).

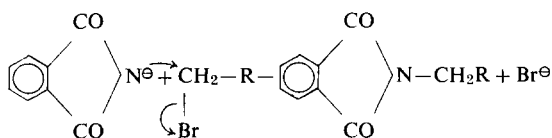
(8) Amines primaires (*cis* et *trans* amino-1, octadécène-9)

Parmi tous les procédés de préparation des amines grasses primaires³¹) peu conviennent pour les amines éthyléniques soit parce qu'ils s'adressent à des produits de départ peu fréquents (aldoximes, nitroalcènes par exemple), soit parce qu'ils font appel à des conditions opératoires trop brutales (ammonolyse des esters et des alcools à plus de 300°).

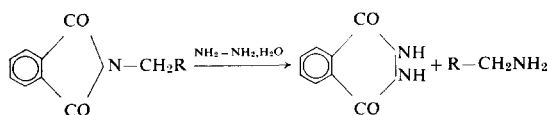
L'oléylamine est en général préparée par réduction de l'oléonitrile par le sodium et l'alcool³²) ou LiAlH₄³³), et contient toujours 15 à 20% d'élaïdylamine difficilement séparable.

Nous avons tenté la réduction de l'oléamide par LiAlH₄³⁴) mais la réaction est incomplète et la séparation de l'amine et de l'amide laborieuse.

La méthode de Gabriel mise en oeuvre par Wagner-Fauregg et al.³⁵) est trop brutale pour que la stéréochimie de la chaîne soit conservée. Nous avons repris cette synthèse en la modifiant: afin de favoriser l'attaque nucléophile du bromo-1, octadécène-9 par le phtalimide potassique, la réaction est conduite au sein d'un mélange *n*-butanol-diméthylsulfoxyde:



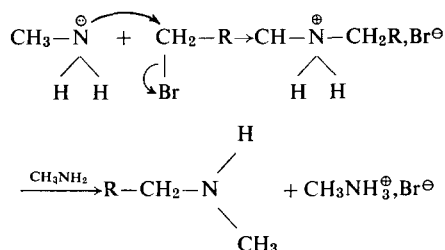
- l'octadécénylphthalimide intermédiaire est isolé et purifié.
- l'hydrolyse est remplacée par une aminolyse par l'hydrate d'hydrazine:



Les amines obtenues selon ce procédé sont après distillation pratiquement pures.

(9) *N*-méthylamines (*cis* et *trans* *N*-méthylamino-1, octadécène-9)

Ces amines ne paraissent pas être décrites par la littérature. Nous avons utilisé pour les préparer l'action de la monométhylamine sur le bromo-1, octadécène-9. A condition d'opérer avec un large excès de réactif, la réaction ne s'arrête pas au bromhydrate intermédiaire:

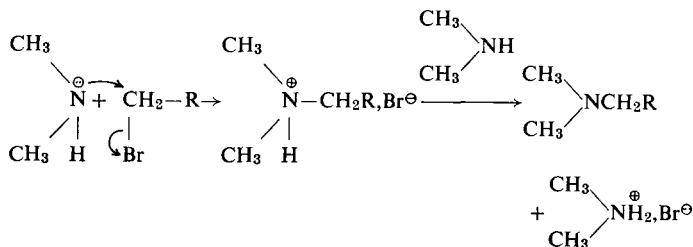


Les *N*-méthylamines distillées ont une pureté de l'ordre de 99%.

(10) *N,N*-diméthylamines (*cis* et *trans* *NN*-diméthylamino-1, octadécène-9)

La préparation de l'isomère *cis* a été décrite par Von Braun et Klar³⁶), mais ces auteurs ne donnent aucune caractéristique du produit obtenu.

Nous avons choisi pour la préparation des deux isomères l'action de la diméthylamine sur le bromo-1, octadécène-9:



Après distillation les *N,N*-diméthylamines sont obtenues à près de 99% de pureté.

Etude des spectres IR

Les principales bandes IR des dérivés primaires de l'octadécène-9 sont groupées dans le tableau 1. Ces bandes et leurs attributions ont fait l'objet de nombreuses interprétations aussi bien en lipochimie que dans d'autres domaines de la chimie organique; les résultats présentés ici sont conformes aux données de la littérature^{37, 38, 39}). Il faut cependant signaler qu'en ce qui

TABLEAU 1
Principales bandes IR des isomères *cis* et *trans* des dérivés primaires de l'octadécène-9 (cm^{-1} — F = forte, m = moyenne, f = faible).

X	Bandes dues à X (<i>cis</i> et <i>trans</i>)	Bandes dues à la double liaison <i>cis</i> <i>trans</i>
	$\nu(\text{OH})$ assoc. 3600-3050m — 2800-2500m — $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1715F — $\nu(\text{C}-\text{O})$ 1270m — $\gamma(\text{OH})$ 930m —	$\nu(\text{CH})$ 3030m $\gamma(\text{CH})$ 967f $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1655f
	$\nu(\text{C}=\text{O})$ 1730F — $\nu(\text{C}-\text{O})$ 1165m — 1250m — 1200m —	id° id°
	$\nu(\text{C}=\text{O})$ 1730F — $\nu(\text{C}-\text{O})$ 1180m — 1030m —	id° id°
	$\nu(\text{C}=\text{O})$ 1730F — $\nu(\text{C}-\text{O})$ 1170m — 1110m —	id° id°
	$\nu(\text{C}=\text{O})$ 1730F — $\nu(\text{C}-\text{O})$ 1170F —	id° id°
	$\nu(\text{OH})$ assoc. 3330F — $\delta(\text{C}-\text{OH})$ prim. 1050F	id° id°

X	Bandes dues à X (<i>cis</i> et <i>trans</i>)	Bandes dues à la double liaison <i>cis</i> <i>trans</i>
	$\nu(\text{C}=\text{O})$ 1745f – $\nu(\text{CH})\text{CH}_3$ exalt. 1365f – $\delta(\text{C}-\text{O})$ 1235f – 1030f –	id° id°
	 1585f – $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ 1360f – $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ 1175f – 1090m – 940f – 815f $\delta(\text{CH})\text{CH}_2\text{Br}$ – 1300-1200f –	id° partiellement masqué par massif à 940 cm^{-1} id°
	$\nu(\text{NH})$ assoc. 3395f, 3280f, 3130f – $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1655f – $\delta(\text{NH}_2)$ 1610f –	id° bande $\nu(\text{C}=\text{C})$ complètement masquée par $\nu(\text{C}=\text{O})$ id°
	$\nu(\text{NH})$ 3370f, 3280f, 3170f – $\delta(\text{NH})$ 1620m $\nu(\text{C}-\text{N})$ 1060m – $\gamma(\text{NH})$ 790f –	id° bande $\nu(\text{C}=\text{C})$ partiellement masquée par $\delta(\text{NH})$ id°
	$\nu(\text{NH})$ 3280f – $\nu(\text{CH})\text{CH}_3$ 2790f – $\nu(\text{C}-\text{N})$ 1295f – $\delta(\text{C}-\text{N})$ 1075f – ? 735f –	id° id°
	$\nu(\text{CH})\text{CH}_3$ 2520-2780-2765f – $\nu(\text{C}-\text{N})$ 1265m – $\delta(\text{C}-\text{N})$ 1035f – ? 845m –	id° id°

concerne le tosylate *trans* d'une part, et l'amide et l'amine *cis* d'autre part, des interférences non négligeables entre les bandes de la fonction et celles de la double liaison rendent l'identification délicate.

Il est bien connu que les isomères *cis* se distinguent des *trans* par la présence de deux bandes (3030 et 1655 cm^{-1}) pour les uns et une (967 cm^{-1}) pour les autres. A titre d'exemple: les spectres des isomères *cis* et *trans* de l'octadécène-9 sont donnés dans la fig. 1.

La bande à 3030 cm^{-1} , fine et d'intensité moyenne, est due à la vibration de valence du CH éthylénique. Cette bande se distingue mal du massif dû aux vibrations de valence des CH_2 de la chaîne ($3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$) lorsqu'on utilise un appareillage courant à optique de NaCl.

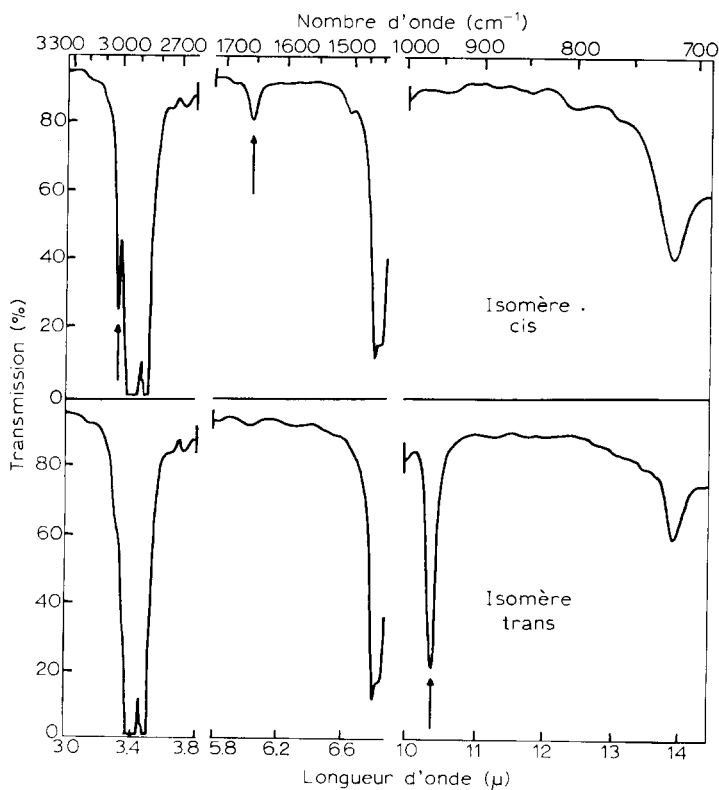


Fig. 1. Spectres IR des isomères *cis* et *trans* de l'octadécène-9.

La bande à 1655 cm^{-1} est due à la vibration de valence $\text{C}=\text{C}$. Elle est très faible en raison de la symétrie de la molécule. Les isomères *trans* n'absorbent pas à cette fréquence, on peut penser que la symétrie est encore plus grande dans ce cas.

Deux bandes, probablement de combinaison, sont également caractéristiques des liaisons *cis* symétriques, mais peu utilisables pour l'identification: l'une se situe vers 4660 cm^{-1} et n'est pas accessible avec un appareillage conventionnel, l'autre est à 720 cm^{-1} mais elle est masquée par $\delta_{as}(-\text{CH})$ de la chaîne. On observe cependant dans le spectre des isomères *cis* un élargissement du massif à 720 cm^{-1} par rapport au spectre des isomères *trans*.

A 967 cm^{-1} on trouve la seule bande caractéristique des isomères *trans*. Elle est due à la déformation des CH éthyléniques hors du plan formé par la double liaison (déformation gauche γ). Cette absorption est connue et utilisée depuis longtemps, aussi bien qualitativement que quantitativement.

Conclusion

La pureté stéréochimique d'un isomère *cis* est aisée à définir (à quelques % près en valeur absolue) dès lors que dans le spectre IR la bande à 967 cm^{-1} est absente. Par contre il est plus malaisé d'affirmer qualitativement qu'un composé éthylénique est rigoureusement *trans*, sur le seul examen de son spectre IR. Il faut que la bande à 3030 cm^{-1} soit absente; or sa détection n'est possible qu'avec un appareillage doté d'un grand pouvoir résolutif entre 4000 et 2000 cm^{-1} . L'absence d'absorption à 1655 cm^{-1} n'a de signification que pour des isomères *trans* dont la double liaison n'est pas conjuguée ou est située à l'intérieur de la chaîne. La conjugaison de $\text{C}=\text{C}$ avec $\text{C}=\text{O}$ par exemple exalte le coefficient d'extinction de la bande $\text{C}=\text{C}$, et s'accompagne d'un déplacement hypsochrome.

Quantitativement il est possible d'estimer la pureté d'un isomère *trans*, en mesurant K_{obs} à 967 cm^{-1} et en comparant la valeur trouvée à celle de K spécifique; mais peu de K spécifiques sont connus, et il est bon de recourir à d'autres techniques physicochimiques pour confirmer les données de l'infrarouge.

Dans le cas des produits décrits dans le présent travail, la pureté des isomères *cis* est garantie par leurs spectres IR. Quant aux isomères *trans* leur pureté est confirmée par les données de la chromatographie en couche mince sur support imprégné de AgNO_3 .

Partie expérimentale

Analyse

Les déterminations chimiques et l'obtention de dérivés caractéristiques résultent de méthodes courantes. Les points de fusion et températures d'ébullition ne sont pas corrigés.

Chromatographie en phase gazeuse (CPG). Appareil Aerograph A 700 à ionisation de flamme, d_{N_2} 4l/h, d_{H_2} 1l/h. Colonnes polaires: $10' \times 1/4''$, 20% succinate diéthylène glycol sur brique 60–80, 195°C ; colonnes apolaires: $5' \times 1/4''$, 5% Versamid sur brique 60–80 silanisée, 210°C . Ces conditions ne permettent pas de séparer les isomères *cis* des isomères *trans*.

Spectrographie IR. Région de 4000 à 2000 cm^{-1} : appareil Perkin-Elmer 137 G à deux réseaux, cuves de 0,1 mm, produits liquides, ou solides en solution à 15 % dans CCl_4 .

Région de 2000 à 700 cm^{-1} : appareil Perkin-Elmer 137 B NaCl, cuves de 0,5 mm, solutions à 3 % dans CCl_4 .

Chromatographie en couche mince (CCM). Plaques de 20×5 cm, silicagel G Merck imprégné de AgNO_3 ⁴⁰). Révélation sulfochromique. Les isomères *cis* et *trans* d'un même dérivé sont comparés sur une même plaque. Les Rf sont relatifs à une élution ascendante de 15 cm, accélérée par saturation de l'atmosphère de la cuve.

Préparation des acides

Cis ⁴¹). Saponification d'une huile d'olive vierge, distillation des acides gras et cristallisations fractionnées de l'acétone à basse température. Rdt: 40 % par rapport à la teneur de l'huile en acide oléique.

Trans ⁴²). Isomérisation de l'acide oléique par le sélénium à 220°, cristallisations répétées de l'éthanol. Rdt: 45 % par rapport à l'acide oléique.

Caractéristiques

	<i>cis</i>	<i>trans</i>
F(°C)	14 (litt. 13–16 ³)	44,5 (litt. 44–45 ⁴²)
n_D^{20}	1,4575 (litt. 1,4582 ³)	—
sel de S.benzyl isothiouronium F(°C)	142	85
ester de p.bromophénacyle F(°C)	55 (litt. 46 ⁴³)	77,5

Préparation des esters

Méthyliques. Par le mélange méthanol-trifluorure de bore ⁴⁴).

Ethyliques, isopropyliques. Catalyse par H_2SO_4 concentré. 3 hr d'ébullition pour l'éthanol, 8 hr pour l'isopropanol.

N-butyliques. Catalyse par l'acide p.toluène sulfonique, soutirage continu de l'azéotrope dans un piège de Dean-Stark.

Dans tous les cas les esters sont purifiés par lavage alcalin. Rdt: de l'ordre de 80 % après distillation sous vide. Tous les esters sont homogènes en CPG sur DEGS et en CCM.

Caractéristiques

	<i>cis</i>			<i>trans</i>		
	n_D^{25} obs.	n_D^{25} litt. ³)	CCM (benzène) Rf	n_D^{25} obs.	n_D^{25} litt. ³)	CCM (benzène) Rf
RCOOCH_3	1,4480	1,4500	0,69	1,4457	1,4462	0,76
RCOOC_2H_5	1,4468	1,4473	0,69	1,4437	1,4449	0,79
$\text{RCOO}_i\text{C}_3\text{H}_7$	1,4439	1,4449	0,79	1,4429	1,4438	0,88
$\text{RCOO}_n\text{C}_4\text{H}_9$	1,4472	1,4480	0,82	1,4463	1,4465	0,89

Préparation des alcools

Cis (d'après ⁶) et ⁷). A 22,8 g (0,6 mole) de LiAlH_4 dans 300 ml d'éther anhydre au reflux on ajoute goutte à goutte sous agitation énergique 296 g (1 mole) d'oléate de méthyle dans 700 ml d'éther. L'excès de LiAlH_4 est détruit avec de l'acétate d'éthyle, et la masse réactionnelle traitée à -10° par 500 ml de HCl 5N. La phase organique est séparée, lavée à neutralité. Rdt après distillation: 84 %.

Trans (d'après ¹⁰). A partir d'alcool oléique commercial contenant environ 75 % d'octadécénol, on procède comme suit: les termes saturés sont préalablement éliminés par cristallisation à -10° de l'acétone. Les alcools du filtrat sont ensuite isomérisés par le sélénium pendant 1 hr à 220° . Après décoloration par le noir de carbone et distillation sous vide la fraction de coeur est cristallisée de l'acétone. Fines aiguilles blanches, Rdt: 40 % par rapport à l'octadécénol contenu dans le produit de départ. Les deux isomères sont homogènes en CPG sur Versamid et en CCM.

Caractéristiques

	<i>cis</i>	<i>trans</i>
F($^{\circ}$ C)	liq.	35 (litt. 35 ¹⁰))
éb. ($^{\circ}$ C/mm Hg)	180/0,3	—
n_D^{25}	1,4600 (litt. 1,4607 ³))	—
phényluréthane F($^{\circ}$ C)	40,5	60
α naphtyluréthane F($^{\circ}$ C)	44,5 (litt. 46 ¹⁵))	64
CCM (benzène/éther 9:1) Rf	0,40	0,44

Acétates d'alcool¹¹)

L'octadécénol en solution dans de la pyridine (0,16 mole/100 ml) est chauffé pendant 2 hr en présence de 0,32 mole d'anhydride acétique. La phase grasse extraite à l'éther est lavée avec HCl dilué puis à l'eau. Les acétates sont distillés, Rdt: 90 %. Les deux isomères sont homogènes en CPG sur DEGS et en CCM.

Caractéristiques

	<i>cis</i>	<i>trans</i>
éb. ($^{\circ}$ C/mmHg)	140/0,3	148/0,4
n_D^{25}	1,4459	1,4451
m CH ₃ COO/g (calc. 3,23)	3,25	3,20
CCM (benzène) Rf	0,63	0,72

Tosylates

Les tosylates sont préparés selon le mode opératoire décrit par Swern⁹). Ils sont purifiés par cristallisation de l'éther de pétrole (3 ml/g) à -35° pour l'isomère *cis* et à -10° pour le *trans*. Rdt: 75 à 80 %, homogènes en CCM, se décomposent en CPG.

Caractéristiques

	<i>cis</i>	<i>trans</i>
F($^{\circ}$ C)	liq. (litt. 18,5–19,5 ¹⁵))	27
n_D^{25}	1,4870 (litt. 1,4885 ¹⁵))	1,4857
analyse C ₂₅ H ₄₂ O ₃ S		
C % (calc. 70,79)	70,89	70,25
H % (calc. 9,97)	10,09	10,00
CCM (benzène) Rf	0,75	0,86
tosylate d'octadécényl pyridinium: F($^{\circ}$ C)	149 (litt. 123–124,5 ¹⁵))	157,5

*Carbures*¹⁰⁾

Une solution de tosylate dans le THF (0,13 mole dans 165 ml) est ajoutée goutte à goutte à une suspension de LiAlH_4 dans le THF (0,16 mole dans 200 ml). Après 2 hr de reflux le ballon est refroidi dans de la glace et l'excès de réactif est détruit avec précaution par 5 ml de NaOH aq. 10%. La phase organique est séparée par adjonction de NaCl aq. saturé. La suspension est filtrée, puis extraite par l'éther et la solution étherée lavée à l'eau. Rdt: environ 78% après distillation. Homogènes en CPG sur Versamid et sur DEGS.

Caractéristiques

	<i>cis</i>	<i>trans</i>
éb (°C/mm Hg)	147/5 (litt. 133/0,5 ¹⁰⁾)	149/5 (litt. 138/0,3 ¹⁰⁾)
n_D^{25}	1,4428 (litt. 1,4450 ²⁰⁾)	1,4418 (litt. 1,4440 ²⁰⁾)
IJ (calc. 100,8)	100	101
analyse: $\text{C}_{18}\text{H}_{36}$		
C% (calc. 85,71)	85,21	85,60
H% (calc. 14,29)	14,42	14,37

Bromures (d'après⁸⁾)

Une solution de tosylate dans la méthyléthylcétone (0,2 mole dans 500 ml) est chauffée au reflux pendant 24 hr sous agitation énergique en présence de LiBr sec et pulvérulent (0,7 mole). Après refroidissement les sels sont séparés par filtration et la solution concentrée sous vide. La phase organique est rassemblée dans de l'éther de pétrole pour être lavée à l'eau plusieurs fois. Après distillation sous vide, Rdt: 90-92%. Homogènes en CPG sur Versamid et en CCM.

Caractéristiques

	<i>cis</i>	<i>trans</i>
éb (°C/mm Hg)	153/0,5 (litt. 185/1,5 ²⁵⁾)	149/0,3
n_D^{25}	1,4680 (litt. 1,4718 ²⁵⁾)	1,4671
brome % (calc. 24,2)	23,8	24,0
CCM (éther pétrole) Rf	0,82	0,86
picrate de S-octadécényl, isothiourée: F(°C)	129	129

Amides (d'après²⁹⁾)

Dans un ballon chauffé vers 180°, contenant 0,18 mole d'acide gras en solution dans 13 ml de xylène, on fait passer un léger courant de NH_3 de façon à entraîner l'azéotrope xylène-eau qui est recueilli dans un piège de Dean-Stark préalablement rempli de xylène. Après 5 hr la solution est refroidie vers 80° et versée dans 400 ml d'éthanol. La solution alcoolique est conservée une nuit à 0°. Après deux cristallisations de l'éthanol et une de l'hexane on obtient de jolies plaquettes blanches. Rdt: 60-65%.

Caractéristiques

	<i>cis</i>	<i>trans</i>
F(°C)	74,5 (litt. 76 ²⁶⁻²⁸⁾)	94 (litt. 90-91 ^{27,28)})
analyse: $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{ON}$		
C% (calc. 76,92)	77,25	77,20
H% (calc. 12,55)	12,73	12,48
N% (calc. 4,97)	4,75	4,86

Amines primaires

Une solution de *n*-butanol-diméthylsulfoxyde (1/1 en vol, 400 ml) contenant 0,06 mole de bromure et 0,08 mole de phthalimide potassique, est chauffée au reflux pendant 5 hr. Après concentration sous vide la phase organique est extraite à l'éther et lavée à l'eau. L'éther est évaporé et la masse solide recristallisée deux fois du méthanol: Rdt en *N*-octa-décénylphthalimide 92,5%, cristaux blancs: F(°C) *cis* 41, *trans* 55.

L'alcoylphthalimide est ensuite traité au reflux pendant 2 hr par un excès d'hydrate d'hydrazine dans 60 ml d'éthanol. Après refroidissement la solution est neutralisée par HCl concentré, puis filtrée pour éliminer le phthalhydrazide. Le filtrat est dilué à l'eau et l'amine libérée par addition de soude concentrée et par saturation de la solution avec K₂CO₃. L'amine est extraite par l'éther et lavée à neutralité. Après distillation sous vide, Rdt: 60–65%. Homogènes en CPG sur Versamid.

Caractéristiques

	<i>cis</i>	<i>trans</i>
F(°C)	21 (litt. 25 ⁴⁵))	39
éb (°C/mm Hg)	147/2	149/2
n _D ²⁵	1,4557	—
azote % (calc. 5,25)	5,30	5,20
picrate: F(°C)	76,5	89,5

N-méthylamines

Dans un ballon muni d'une agitation étanche et d'un réfrigérant alimenté par un fluide à –10°, on place 0,03 mole de bromure en solution dans 30 ml de monométhylamine commerciale en solution benzénique à 10% (0,12 mole). Après 24 hr de chauffage à 50°, le contenu du ballon est repris à l'eau, et l'amine extraite à l'éther est lavée à neutralité. Rdt: 72% après distillation. Homogènes en CPG sur Versamid.

Caractéristiques

	<i>cis</i>	<i>trans</i>
F(°C)	liq.	23
éb (°C/mm Hg)	143/0,4	146/0,35
n _D ²⁵	1,4537	1,4525
analyse: C ₁₉ H ₃₉ N		
C % (calc. 81,14)	80,79	81,04
H % (calc. 13,88)	13,66	13,61
N % (calc. 4,98)	4,92	4,89
picrate: F(°C)	57	75

N-N-diméthylamines (d'après¹³⁾)

Même procédé que pour *N*-méthylamines mais 25 ml de solution aqueuse à 33% de diméthylamine et homogénéisation des deux phases par le minimum de THF. Rdt: 67–70%. Homogènes en CPG sur Versamid.

Caractéristiques

	<i>cis</i>	<i>trans</i>
éb (°C/mm Hg)	142/1	136/0,5
n _D ²⁵	1,4499	1,4492
analyse: C ₂₀ H ₄₁ N		
C% (calc. 81,40)	81,36	81,75
H% (calc. 13,86)	14,09	13,97
N% (calc. 4,74)	4,86	5,10
picrate: F(°C)	liq.	60

Remerciements

Nous remercions Monsieur le Professeur Bertrand qui a mis à notre disposition le spectrographe IR 137 G, et Monsieur le Professeur Traynard qui a fait effectuer les microanalyses.

Bibliographie

- 1) S. H. Bertram, *Chem. Weekblad* **33** (1936) 3
- 2) J. D. Fitzpatrick et M. Orchin, *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 4765
- 3) A. W. Ralston, *Fatty acids and their derivatives*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1948, p. 718
- 4) *Org. Synth.*, Vol. II, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1946, p. 468
- 5) *Org. Synth.*, Vol. III, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1962, p. 671
- 6) L. A. Horrocks et D. G. Cornwell, *J. Lipid Res.* **3** (1962) 165
- 7) P. J. Thomas et J. H. Law, *J. Lipid Res.* **7** (1966) 453
- 8) B. Palameta et M. Kates, *Biochemistry* **5** (1966) 618
- 9) D. Swern, E. F. Jordan et H. B. Knight, *J. Am. Chem. Soc.* **68** (1946) 1673
- 10) M. E. Dyen, H. C. Hamann et D. Swern, *J. Am. Oil Chemists' Soc.* **43** (1966) 431
- 11) C. Paquot, D. Lefort et A. Pourchez, *Rev. Franç. Corps Gras* **7** (1960) 391
- 12) V. C. Sekera et C. S. Marvel, *J. Am. Chem. Soc.* **55** (1933) 345
- 13) *Org. Synth.*, Vol. III, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1962, p. 366
- 14) S. C. Gupta et F. A. Kummerow, *J. Org. Chem.* **24** (1959) 409
- 15) E. Baer, L. J. Rubin et H. O. L. Fischer, *J. Biol. Chem.* **155** (1944) 447
- 16) L. F. Fieser et E. M. Chamberlin, *J. Am. Chem. Soc.* **70** (1948) 71
- 17) W. J. Baumann et H. K. Mangold, *J. Org. Chem.* **29** (1964) 3055
- 18) W. J. Baumann, L. L. Jones, B. E. Barnum et H. K. Mangold, *Chem. Phys. Lipids* **1** (1966) 63
- 19) W. J. Baumann et H. K. Mangold, *J. Lipid Res.* **7** (1966) 568
- 20) B. B. Elsner et P. F. M. Paul, *J. Chem. Soc.* (1953) 3156
- 21) E. Ucciani et R. Lai, observations non publiées
- 22) T. A. Geissman, *Principes de chimie organique*, Dunod, Paris, 1965, p. 211
- 23) J. Strating et H. J. Backer, *Rec. Trav. Chim.* **69** (1950) 638
- 24) H. E. Nordby, B. W. Heywang, H. W. Kircher et A. R. Kemmerer, *J. Am. Oil Chemists' Soc.* **39** (1962) 183
- 25) B. Loev et C. R. Dawson, *J. Am. Chem. Soc.* **78** (1956) 1180
- 26) E. T. Roe, J. T. Scanlan et D. Swern, *J. Am. Chem. Soc.* **71** (1949) 2215
- 27) D. Swern, J. M. Stutzman et E. T. Roe, *J. Am. Chem. Soc.* **71** (1949) 3017
- 28) H. P. Kaufmann et K. Skiba, *Fette und Seifen* **60** (1958) 362

- 29) S. P. Fore et G. Sumrell, *J. Am. Oil Chemists' Soc.* **43** (1966) 581
- 30) R. R. Mod, F. C. Magne et E. L. Skau, *J. Chem. Eng. Data* **5** (1960) 478
- 31) K. S. Markley, *Fatty acids*, Part 3, Interscience Publishers, New York, 1964, p. 1650
- 32) J. Harwood, *US Pat.* 2,122,644 Juillet 1938
- 33) R. F. Nystrom et W. G. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **70** (1948) 3738
- 34) *Org. Synth.*, Vol. IV, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1963, p. 564
- 35) T. Wagner-Fauregg, H. Arnold et H. Rauen, *Berichte* **74** (1941) 1372
- 36) J. Von Braun et R. Klar, *Berichte* **73** (1940) 1417
- 37) J. Chouteau, *Rev. Franç. Corps Gras* **8** (1961) 267
- 38) L. J. Bellamy, *The infrared spectra of complex molecules*, Methuen, London, 1964
- 39) K. Nakanishi, *Infrared absorption spectroscopy*, Holden, Day, Inc., San Francisco, 1962
- 40) C. Madelmont et R. Perron, *Bull. Soc. Chim.* (1967) 3442
- 41) J. Pasero, *Thèse Sciences*, Marseille, 1963, p. 26
- 42) D. Swern et J. T. Scanlan, *Biochem. prep.*, Vol. 3, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1953, p. 118
- 43) C. Paquot, J. Mercier, D. Lefort, A. Mathieu et R. Perron, *Les méthodes analytiques des lipides simples*, CNRS, Paris, 1962, p. 145
- 44) I. D. Metcalfe et A. A. Schmitz, *Anal. Chem.* **33** (1961) 363
- 45) A. Parisot, *Constantes et données numériques des corps purs de la chimie des corps gras*, Dunod, Paris, 1949, p. 257