

I. Dérivés tri-, tétra-, penta-, hepta-, octo- et nonocarbocycliques.

Un grand nombre de produits naturels possèdent des relations étroites avec ces différents groupes de combinaisons carbocycliques : ce sont, par exemple, la carone, l'eucarvone, le pinène, le camphre, la tropine, l'ecgonine, la pseudopelletiérine, etc. L'étude de ces différentes séries a pris dans ces dernières années, par suite de l'intérêt théorique et pratique qu'elle présente, un essor particulièrement remarquable.

Le tableau suivant réunit les principales propriétés physiques des carbures cyclaniques les plus simples (B. 40, 3981) :

| NOMS | F. | E. | D ₄ ^o | n _D |
|------------------------|---------|------------|-----------------------------|----------------|
| Cyclopropane | gazeux | vers - 35° | — | — |
| Cyclobutane | liquide | 11-12° | 0,7038 | 1,37520 |
| Cyclopentane | — | 49° | 0,7633 | 1,40855 |
| Cyclohexane | + 6,4° | 81° | 0,7934 | 1,4266 |
| Cycloheptane | - 12° | 118° | 0,8275 | 1,44521 |
| Cyclooctane | + 11,5° | 145,3-148° | 0,850 | 1,44777 |
| Cyclononane | — | 170-172° | 0,785 (?) | 1,4328 |

Les réfractions moléculaires calculées à l'aide des densités et des indices de réfractions qui figurent dans ce tableau concordent avec les réfractions moléculaires théoriques (v. t. I, Introduction). Il résulte de là que dans les cycloparaffines la cyclisation n'exerce aucune influence sur la réfraction moléculaire.

A. Groupe du cyclopropane.

Cyclopropane, triméthylène $\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{matrix} \text{CH}_2$, gaz facilement condensable. Il se forme par action sur le bromure de triméthylène du sodium (Freund, 1882) ou de l'alcool et de la poudre de zinc (B. 20, R. 706; J. pr. Ch. [2] 76, 512). Il fixe inversement le brome, surtout en présence d'acide bromhydrique, en régénérant principalement le bromure de triméthylène $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$. (v. C. 1900 II, 465, 1267); il fixe également l'acide iodhydrique (formation d'iodure de n. propyle), mais plus difficilement que le propylène; il s'isomérise au rouge en propylène (B. 29, 1297; C. 1899 I, 923; II, 287). L'hydrogène en présence de nickel divisé le réduit en propane dès la température de 80° (B. 40, 4459). Le permanganate de potasse est sans action à froid sur le triméthylène (B. 21, 1282). Sur la différence des chaleurs de formation du triméthylène et du propylène, v. C. 1899 II, 801.

Méthylcyclopropane, E. 4° (B. 28, 22; C. 1902 I, 1277). **1,1-Diméthylcyclopropane**, E. 21° (C. 1899 I, 234; 1900 II, 1069). **1,1,2- et 1,2,3-Triméthylcyclopropane**, v. B. 34, 2856. **Vinylcyclopropane** $\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{matrix} \text{CHCH}=\text{CH}_2$, E. 40°, D. 0,73; on l'obtient par une réaction caractéristique en faisant agir l'alcool et la

poudre de zinc sur le tétrabromhydrate de la pentaérythrite (v. t. I); $KMnO_4$,

l'oxyde en un glycol $\begin{array}{c} CH_2 \\ \diagup \\ CH \\ \diagdown \\ CH_2 \end{array} \begin{array}{l} CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$ que l'acide nitrique étendu transforme

lui-même en acide α -oxyglutarique; il fixe le brome en donnant un dibromure qui chauffé avec de l'oxyde de plomb, donne naissance à la cyclopentanone (p. 18) (B. 29, R. 780; C. 1897 II, 696; v. C. 1898 II, 475 *Ann.*); il fixe de même N_2O_3 en donnant un pseudo-nitrosite, F. 445°, qui conduit, par réduction, d'une part à la cyclobutanone et d'autre part à la diamine $C_3H_8(NH_2)_2$, E. 180-185° (B. 41, 915). Autre constitution attribuée au vinyltriméthylène, v. B. 40, 3884.

Diméthylméthylèncyclopropane $\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagup \\ C=C \\ \diagdown \\ CH_3 \end{array} \begin{array}{l} CH_3 \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ CH_3 \end{array}$ (?), E. 70-71°; il se forme par ébullition du diméthyltriméthylèncarbinol avec l'anhydride acétique (C. 1905 II, 403; 1909 I, 1859).

Monochlorocyclopropane, E. 43° (B. 24, R. 637). **Dichlorocyclopropane**, E. 74° (B. 25, 1954).

Aminocyclopropane (C_3H_5) NH_2 , E. 49°, action de $KOBr$ sur l'amide cyclopropanecarbonique (C. 1901 II, 579). Miscible à l'eau en toutes proportions, il possède l'odeur de la propylamine. L'acide nitreux le transforme par ouverture du noyau en alcool allylique (C. 1905 I, 1704).

Cyclopropylméthylamine (C_3H_5) CH_2NH_2 , E. 86°; elle se forme par réduction du nitrile cyclopropanecarbonique. L'acide nitreux la transforme en cyclopropanecarbinol et par extension de sa chaîne cyclique en cyclobutanol (B. 40, 4393).

Cyclopropylcarbinol (C_3H_5) CH_2OH , E. 123°, réduction par le sodium et l'alcool de l'éther cyclopropanecarbonique (B. 40, 4397). HBr concentré le transforme en 1,3-dibromobutane (C. 1908 I, 818). **Cyclopropyl-éthylcarbinol**, E. 140°; **cyclopropyl-isopropylcarbinol**, E. 151°, réduction des cétones correspondantes.

Cyclopropyldiméthylcarbinol (C_3H_5) $C(CH_3)_2OH$, E. 127°; il prend naissance par action de $Mg(CH_3)I$ sur l'acétylecyclopropane ou l'éther cyclopropanecarbonique; chlorure, E. 132°; bromure, E. 152°. L'acide oxalique l'isomérisé, par ouverture de la chaîne cyclique, en oxyde de diméthylcyclobutane $\begin{array}{c} CH_2-C(CH_3)_2 \\ \diagdown \\ O \end{array}$ (B. 34, 3887). **Cyclopropanediéthylcarbinol** (C_3H_5) $C(C_2H_5)_2OH$, E. 138°. **Cyclopropylméthyléthylcarbinol** (C_3H_5) $C(C_2H_5)(CH_3)OH$, E. 141° (C. 1909 I, 1859).

Cyclopropyl-formaldéhyde $\begin{array}{c} CH_2 \\ \diagup \\ CH \\ \diagdown \\ CH_2 \end{array} CHO$, E. 98°, oxydation chromique du cyclopropanecarbinol.

Acétylecyclopropane $\begin{array}{c} CH_2 \\ \diagup \\ CH \\ \diagdown \\ CH_2 \end{array} CH_2COCH_3$, E. 113°; on l'obtient 1. par élimination de HBr sous l'influence de KOH dans la molécule du bromure d'acétopropyle (C. 1898 II, 474), 2. par action de la chaleur sur l'acide acétylecyclopropanecarbonique (p. 10), 3. par action de $Mg(CH_3)I$ sur le cyanure de triméthylène. Les acides minéraux ouvrent la chaîne triméthylénique. Cétones homologues, v. C. 1909 I, 1859.

Acides cyclopropanecarboniques (A. 284, 197). — Ils se forment par les méthodes générales de cyclisation 5, 6 et par la méthode 8 qui conduit uniquement aux dérivés cyclopropaniques (p. 7). Les acides cyclopropanepolycarboniques qui renferment deux carboxyles unis au même atome de carbone

perdent facilement une molécule d'anhydride carbonique en donnant naissance à des acides renfermant un carboxyle de moins. Les acides cyclopropanepolycarboniques donnent lieu, suivant que leur carboxyle est situé de part et d'autre ou au contraire du même côté du plan de la chaîne triméthylénique, à des phénomènes d'isomérisie remarquables (formes *cis* et *trans*) et tout à fait comparables aux phénomènes d'isomérisie observés dans le cas des trithioaldéhydes (t. I).

Acide cyclopropanecarbonique $C_3H_5CO_2H$, F. 48°, E. 183°, isomère de l'acide crotonique; le brome le transforme par ouverture de la chaîne triméthylénique en acide α,γ -dibromobutyrique (C. 1909 II, 1130); nitrile, E. 148°, se forme par distillation du γ -chlorobutyronitrile sur KOH; éther éthylique, E. 134°; chlorure, E. 121°; amide, F. 124° (C. 1901 II, 579; 1902 I, 913); anilide, F. 112°.

Acide trans-phénylcyclopropane-2-carbonique C_6H_5CH $\begin{matrix} \text{CH-COOH} \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$, F. 105°.

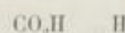
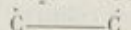
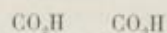
il prend naissance par fixation de l'éther diazoacétique sur le styrène (v. ce nom) (mode de formation 8, p. 7). Il se dédouble facilement en acide trans-triméthylène-1,2-dicarbonique (B. 36, 3784).

Acide 2,2-diméthylcyclopropanecarbonique $(CH_3)_2C$ $\begin{matrix} \text{CHCOOH} \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$, E. 10 100°; il possède une odeur prononcée d'acide butyrique. L'éther éthylique, E. 115 90°, se forme par élimination de HBr dans la molécule de l'éther 3,3-diméthyl- γ -bromobutyrique (C. 1907 II, 897).

Acide cyclopropane-1,1-dicarbonique, acide vinaconique $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \end{matrix} C(CO_2H)_2$, F. 140° (v. méthode 5, p. 6). HBr le transforme en acide bromo-éthylmalonique $BrCH_2CH_2CH(CO_2H)_2$; il fixe le brome (B. 18, 3314), mais par contre NO_2H , MnO_2 , K ainsi que l'hydrogène naissant restent sans action (B. 23, 704; 28, 8). L'éther vinaconique se condense avec le malonate d'éthyle sodé en donnant naissance à l'éther butanetetra-carbonique et, par suite, se comporte dans ce cas d'une manière identique aux éthers α,β -éthyléniques (v. t. I et B. 28, R. 464). Constitution de l'acide vinaconique et de l'acide méthylvinaconique homologue, v. A. 294, 89. **Acide 1,1-cyanocyclopropanecarbonique**, F. 149°, condensation du bromure d'éthylène avec l'éther cyanacétique sodé (C. 1899 II, 824).

Ether acétylcyclopropanecarbonique $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \end{matrix} C$ $\begin{matrix} \text{COCH}_3 \\ \text{COOC}_2H_5 \end{matrix}$, E. 195°, action du bromure d'éthylène sur l'éther acétylacétique sodé (B. 17, 1440).

Acide cyclopropane-1,2-dicarbonique; il est connu sous les deux formes *cis* et *cistrans* ou *trans* (A. 284, 212):



Acide cis-cyclopropane-1,2-dicarbonique, F. 139°; anhydride, F. 59°; il se forme par action de la chaleur sur les acides triméthylène-1,2-tri- et 1,2-tétracarboniques. **Acide trans-cyclopropane-1,2-dicarbonique**, F. 175°, se forme aussi par action de la potasse alcoolique sur l'éther monobromoglutarique (C. 1900 I, 284). Il se dédouble par l'intermédiaire de son sel de quinine, de la même façon que l'acide trans-cyclopropane-1,2,3-tricarbonique (v. plus loin),

en ses deux isomères optiques (B. 38, 3112). Ether méthylique, E. vers 210°, se forme, à côté d'éther glutaconique, à partir de l'éther acryldiazoacétique (mode de formation 8, p. 7) et par fixation du diazométhane sur l'éther fumarique (B. 27, 1888; 28, R. 290).

Acide cis-phényl-trans-2,3-cyclopropanedicarbonique $C_6H_5CH \begin{matrix} \text{CHCOOH} \\ \text{CHCOOH} \end{matrix}$, F. 175°; anhydride, F. 134°; on l'obtient par action de l'ammoniac alcoolique sur l'éther α -bromobenzylidenedimalonique ou par fixation de l'éther diazoacétique sur l'éther cinnamique (B. 36, 3774; J. pr. Ch. [2] 75, 490).

Acide cyclopropane-1,2-tricarbonique $CH_2 \begin{matrix} \text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2 \\ \text{CHCO}_2\text{H} \end{matrix}$, F. 187° (déc.). Ether éthylique, E. 276°; il se forme à partir de l'éther $\alpha\beta$ -dibromopropionique (B. 17, 1187) et par action de l'éther α -bromacrylique sur l'éther malonique sodé (mode de formation 5, p. 6) (B. 20, R. 140, 258).

Acide cyclopropane-1,2,3-tricarbonique sym. $\text{CO}_2\text{HCH} \begin{matrix} \text{CH.CO}_2\text{H} \\ \text{CH.CO}_2\text{H} \end{matrix}$, forme cis, F. 150-153°; forme trans, F. 220°. Anhydride, F. 187°, E. 265°. L'acide cis se forme à partir de l'acide cyclopropane-1,2,3-tétracarbonique (B. 17, 1652), l'acide trans à partir de l'éther fumarique-diazoacétique (B. 23, 2583); l'acide trans s'obtient, d'autre part, par oxydation permanganique de l'acide isophénylacétique (norcaradiène-carbonique) (p. 7) (B. 34, 995). **Acides alcoylcyclopropanetricarboniques**, v. B. 27, 868.

Acide cyclopropane-1,2-tétracarbonique $CH_2 \begin{matrix} \text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2 \\ \text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2 \end{matrix}$; il se transforme à 200° en anhydride de l'acide cis-1,2-dicarbonique. Ether éthylique, F. 43°, E. 187°, s'obtient par le mode de formation 6, p. 6 (B. 23, R. 241).

Acide cyclopropane-1,2,3-tétracarbonique $(\text{CO}_2\text{H})_2\text{C} \begin{matrix} \text{CHCO}_2\text{H} \\ \text{CHCO}_2\text{H} \end{matrix}$; il se transforme à 95-100° en acide cis-1,2,3-tricarbonique. Ether éthylique, E. 246°, à partir de l'acide dibromosuccinique (mode de formation 5, p. 6). L'acide cis-1,2-trans-1,3-tétracarbonique se décompose à 196-198° (B. 28, R. 290).

Acide 1,1-diméthylcyclopropane-2,3-dicarbonique, acide caronique $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{matrix} \text{CHCO}_2\text{H} \\ \text{CHCO}_2\text{H} \end{matrix}$; l'acide trans, F. 213°, se transforme, lorsqu'on le chauffe avec de l'anhydride acétique, en forme cis, F. 176°; l'anhydride de la forme cis fond à 55°. Les acides caroniques prennent naissance par oxydation permanganique de la carone (v. cétones terpéniques) qui, par suite, doit renfermer une chaîne triméthylénique. Synthétiquement, les acides caroniques s'obtiennent par action de la potasse alcoolique sur l'éther α -bromo- $\beta\beta$ -diméthylglutarique (C. 1899 I, 522); l'acide bromhydrique à chaud les isomérise facilement en acide térébique (v. ce nom). L'éther $\alpha\alpha_1$ -dibromo- $\beta\beta$ -diméthylglutarique chauffé avec la potasse alcoolique donne naissance à l'acide éthoxycaronique $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{matrix} \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CO}_2\text{H} \\ \text{CHCO}_2\text{H} \end{matrix}$, F. 138° (C. 1901 II, 110).

Acide 1,2-diméthylcyclopropane-1,2-dicarbonique, F. 154°; on attribue cette constitution à l'acide correspondant à l'éther obtenu par action de PCl_5 sur l'éther oxytriméthylsuccinique (C. 1908 I, 627).

Acides 1,1-dialcoyl-2,3-dicyanocyclopropane-2,3-dicarboniques; on les obtient en grand nombre sous forme de leurs imides, de formule générale $R \begin{matrix} \text{C}(\text{CN})-\text{CO} \\ \text{C}(\text{CN})-\text{CO} \end{matrix} \text{NH}$, à partir des imides dialcoyldicyanodibromoglutariques (C. 1899 II, 439; 1901 I, 57).

Ether tricyanocyclopropanetricarbonique $\begin{array}{c} \text{ROCOC(CN)} \\ \text{ROCOC(CN)} \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \text{CN} \\ \text{COOR} \end{array}$, F. 119°; il se forme par action du brome ou de l'iode sur l'éther cyanacétique sodé en milieu étheré et conduit successivement par saponification aux acides triméthylène-tétra- et 1,2,3-tri-carbonique (B. 33, 2979).

Acide méthylcyclopropènedicarbonique $\text{CH}_3\text{CH} \begin{array}{l} \text{C(CO}_2\text{H)} \\ \text{C(CO}_2\text{H)} \end{array}$, F. 200° v. B. 26, 750; 34, 1993.

B. Groupe du cyclobutane.

Les dérivés tétraméthyléniques peuvent être obtenus par l'emploi des méthodes générales de cyclisation 1, 5 et 6 (p. 4 et 6).

Cyclobutane, tétraméthylène $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$, E. 11-12°, D₄²⁰, 0,7038; on l'obtient par hydrogénation du cyclobutène au moyen de l'hydrogène et du nickel à 100°; si l'on effectue l'hydrogénation à plus haute température, la chaîne s'ouvre et il se forme du butane. Le tétraméthylène possède une très faible odeur et brûle avec une flamme éclairante. Le brome et l'acide iodhydrique concentré à froid restent sans action.

Méthylcyclobutane $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CHCH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$, E. 39-42°, mode de formation 1, p. 4.

Cyclobutène $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH} \\ | \quad | \\ \text{CH}_2-\text{CH} \end{array}$, gaz facilement condensable, E. 1,5-2°, D₄²⁰, 0,733; il se forme, à côté de Δ^{1,3}-butadiène, par distillation sèche de l'hydrate de cyclobutyltriméthylammonium. Il fixe le brome avec formation de 1,2-dibromocyclobutane, E₂₁ 69°, F. -2°, qui, par action de KOH, perd HBr en donnant naissance au bromocyclobutène

$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CBr} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH} \end{array}$, huile à odeur piquante, E. 92°. Le bromocyclobutène s'oxyde en acide succinique et permet de préparer toute une série de produits de substitution bromés du cyclobutane. Il fixe HBr en fournissant le 1,1-dibromocyclobutane (I), E. 158°, le brome en conduisant au 1,1,2-tribromocyclobutane (II), E₁₉ 109°. Ce dernier composé, traité par KOH alcoolique, se transforme en 1,2-dibromocyclobutène (III), E. 155°, qui se polymérise avec une extrême facilité. KMnO₄ l'oxyde en acide succinique. Il se combine au brome en fournissant le 1,2-tétrabromocyclobutane (IV), F. 126°, puis, par bromuration plus complète, le pentabromocyclobutane C₄H₃Br₅, E₁₉ 175-185°, et l'hexabromocyclobutane C₄H₂Br₆, F. 186,5°, composé remarquable par la facilité avec laquelle il cristallise (B. 40, 3979).

(I) (II) (III) (IV)

$$\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_2-\text{CBr} & \xrightarrow{\quad} & \text{CH}_2-\text{CBr}_2 & \xrightarrow{\quad} & \text{CH}_2-\text{CBr}_2 & \xrightarrow{\quad} & \text{CH}_2-\text{CBr} & \text{CH}_2-\text{CBr}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH} & \xrightarrow{\quad} & \text{CH}_2-\text{CH}_2 & \xrightarrow{\quad} & \text{CH}_2-\text{CHBr} & \xrightarrow{\quad} & \text{CH}_2-\text{CBr} & \text{CH}_2-\text{CBr}_2 \end{array}$$

Diméthylméthylènegcyclobutane $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{C}=\text{C(CH}_3)_2 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$, E. 100-102°; c'est la constitution que l'on attribue à l'hydrocarbure résultant de l'élimination de HBr dans la molécule du bromure dérivé du diméthylcyclobutanol. Réduit par HI, il s'isomérise simultanément en 1,3-diméthylcyclopentane.

Cyclobutanol, oxytétraméthylène, C₄H₇OH, E. 123°, action de l'acide nitreux sur l'aminocyclobutane ou électrolyse du cyclobutane-carbonate de potassium (B. 40, 2594, 4962). **Aminocyclobutane** C₄H₇NH₂, E. 81°, se forme par action du

brome et des alcalis sur l'amide de l'acide cyclobutanecarbonique (B. 40, 4745).

Cyclobutyl-méthylamine $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \end{matrix}$, E. 110°, réduction du cyanure de tétraméthylène; elle fournit, par action de l'acide nitreux, un mélange de cyclobutylcarbinol $\text{C}_4\text{H}_7\text{CH}_2\text{OH}$ et de cyclopentanol $\text{C}_5\text{H}_9\text{OH}$ (C. 1903 I, 828).

Cyclobutylcarbinol $\text{C}_4\text{H}_7\text{CH}_2\text{OH}$, E. 142°, réduction par le sodium et l'alcool de l'éther cyclobutanecarbonique; bromure E. 137°-139° (B. 40, 4959).

Cyclobutyl-méthylcarbinol $\text{C}_4\text{H}_7\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, E. 144°, réduction de la cyclobutylméthylcétone.

Cyclobutyl-diméthyl- et -diéthylcarbinol, E. 147° et 188°; ils prennent naissance par action de $\text{Mg}(\text{CH}_3)\text{I}$ et $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{I}$ sur l'éther cyclobutanecarbonique (C. 1903 II, 761; 1908 II, 4342).

Cyclobutyl-diéthylglycol $[\text{C}_4\text{H}_7\text{C}(\text{OH})\text{C}_2\text{H}_5]_2$, F. 95°, réduction de la cyclobutyléthylcétone.

Cyclobutanone, cétotétraméthylène $\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{matrix}$, E. 99°, D₄ 0,9548; on l'obtient par action du brome et des alcalis sur l'amide de l'acide α -bromocyclobutanecarbonique, 2. par ébullition du 1,1-dibromobutane avec de l'eau et de l'oxyde de plomb. L'acide nitrique l'oxyde en acide succinique (C. 1908 I, 123).

Cyclobutyl-méthyl- et -éthylcétone, E. 135° et 145°, action des dérivés organozinciques sur le chlorure de l'acide tétraméthylène carbonique (B. 25, R. 371) ou de $\text{Mg}(\text{CH}_3)\text{I}$ sur l'amide correspondante (B. 41, 2431). **Dicyclobutylcétone** $(\text{C}_4\text{H}_7)_2\text{CO}$, E. 205°, distillation du sel de calcium de l'acide tétraméthylène carbonique.

Diméthyl- et diéthyl-cyclobutanone $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5\text{CH}-\text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \end{matrix}$, E. 115°-120° et 160-165°. On attribue cette constitution aux combinaisons obtenues par distillation des sels de Ba des acides α, α_1 -diméthyl et -diéthylglutariques (C. 1897 II, 342).

1,3-Diméthyl-2,4-cyclobutanedione $\begin{matrix} \text{CH}_3\text{CH}-\text{CO} \\ | \\ \text{CO}-\text{CHCH}_3 \end{matrix}$, F. 135°, saponification des éthers des acides correspondants sous l'influence de l'eau de baryte à l'ébullition et départ consécutif de CO_2 .

1,1,3,3-Tétraméthyl-2,4-cyclobutanedione $\begin{matrix} (\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{CO} \\ | \\ \text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{matrix}$, F. 116°; on l'obtient par élimination d'acide chlorhydrique dans la molécule du chlorure d'isobutyryle ou par action de l'argent moléculaire sur le bromure de bromisobutyryle. Dans les deux cas, il se forme intermédiairement du diméthylcétène (v. l. I) qui se polymérise facilement en tétraméthyl-2,4-dicétotétraméthylène. Son odeur rappelle à la fois celle du menthol et du camphre dont elle possède d'autre part la volatilité. Dioxime, F. 281° (B. 39, 970).

Acide cyclobutanecarbonique $\text{C}_4\text{H}_6\text{CO}_2\text{H}$, E. 194°, odeur analogue à celle des acides gras; il se forme à partir de l'acide 1,1-dicarbonique; HI le réduit, par ouverture du noyau cyclique, en acide n.valérique (C. 1908 II, 1342). Éther éthylique, E. 160°; chlorure, E. 142°; anhydride, E. 160°; amide, F. 130°; nitrile, E. 150° (B. 21, 2692; C. 1899 II, 824).

Acide cyclobutane-1,1-dicarbonique; il fond vers 155° en se transformant en acide monocarbonique. Éther éthylique, E. 224°, se forme par la méthode 5, p. 6; nitrile éther, E. 214°, condensation du bromure de triméthylène avec l'éther cyanacétique sodé (C. 1889 II, 824; 1905 II, 761).

Acide cis-cyclobutane-1,2-dicarbonique, F. 137°; on l'obtient à partir de l'acide tétracarbonique. Anhydride, F. 77°, E. 271° (B. 26, 2243). Par action de l'acide chlorhydrique à 190°, il s'isomérise en acide trans, F. 131° (B. 27, R. 734). Il fixe le brome en présence de phosphore en conduisant à l'acide 1,2-dibromo-

cyclobutanedicarbonique, dont l'éther soumis à l'action de l'alcool et de l'iode de potassium se transforme en éther de l'acide cyclobutanedicarbonique $\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CCO}_2\text{H} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CCO}_2\text{H} \end{matrix}$, F. 178° (déc.); ce dernier acide s'anhydrise avec la plus grande facilité (*J. ch. Soc.*, 65, 937).

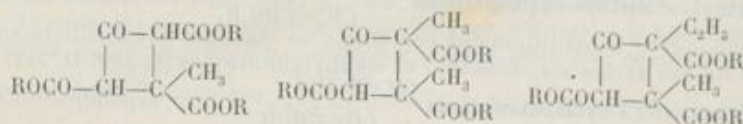
Acide cyclobutane-1,3-dicarbonique; la forme *cis*, F. 136°, anhydride, F. 51°, et la forme *trans*, F. 174°, ont été obtenues à partir des produits d'action de la formaldéhyde sur l'éther malonique et par action de l'éthylate de sodium sur l'éther α -chloropropionique (*C.* 1898 II, 29). Cet acide se forme également par action de HCl conc. à l'ébullition sur l'éther β -méthoxyméthylmalonique; l'éther tétracarbone cyclique intermédiairement formé par élimination de 2 molécules d'alcool méthylique, se saponifie et perd simultanément 2 molécules de CO_2 (*C.* 1909 I, 152):



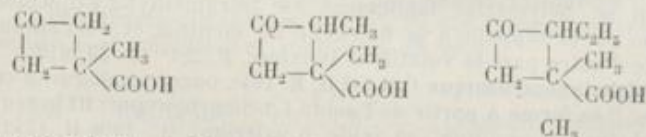
Acide cyclobutane-1,2-tétracarbone; il fond à 145-150° en se transformant en acide *cis*-1,2-dicarbonique. L'éther correspondant se forme par la méthode 6, p. 6.

Éther diacétylcyclobutanedicarbonique; on l'obtient par le mode de formation 6, p. 6 (*B.* 19, 2048).

Éthers cyclobutanonetricarboniques. — Les éthers cyclobutanonetricarboniques des différents types suivants:



se forment par condensation de l'éther malonique sodé, ou des éthers méthyl- et éthyl-maloniques sodés avec l'éther citraconique en solution alcoolique; les éthers tétracarbone à chaîne ouverte que l'on obtient intermédiairement se cyclisent par *condensation acétylacétique* (p. 5). Les éthers cyclobutanonetricarboniques saponifiés par l'acide chlorhydrique perdent 2 molécules de CO_2 en donnant naissance aux **acides 1-cyclobutanone-3-carboniques** (*B.* 33, 3751):



Éther 1,3-diméthylcyclobutane-2,4-dionecarbonique $\begin{array}{c} \text{CO}-\text{C}-\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}_2\text{CH}-\text{CO} \end{array}$, F. 133-135°; on l'obtient par action de l'acide sulfurique concentré sur l'éther diméthyl-acétonedicarbonique sym. Les alcalis ouvrent inversement la chaîne cyclique avec la plus grande facilité (*B.* 40, 1604).

Éther diéthylcyclobutanedione-dicarbonique $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{CO}-\text{C}-\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{OCO}-\text{C}-\text{CO} \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$

E_p vers 113-116°. On attribue cette constitution à l'éther éthylcétèncarbo-
nique dimère. Par distillation sous pression ordinaire, il se dépolymérise
en régénérant le monomère. L'aniline ouvre la chaîne cyclique et donne
naissance à l'anilide éther éthylmalonique (B. 42, 4908).

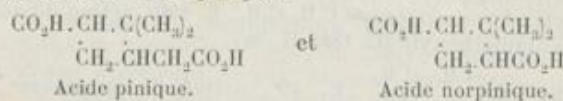
Acide cyclobutane-1,3-diglyoxylique $\text{CO}_2\text{HCOCH}\cdot\text{CH}_2$
 $\text{CH}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}_2\text{H}$, F. 240°; il se
forme par condensation de l'acide pyruvique et de la paraformaldéhyde sous
l'influence de l'acide sulfurique conc.; les alcalis à chaud le décomposent en
éthylène et acide oxalique, l'acide sulfurique le transforme en une dilactone
(B. 29, 2273).

Les acides éthyléniques et acétyléniques (oléfine- et acétylèncarboniques)
donnent parfois naissance, par polymérisation, à des composés renfermant
une chaîne cyclobutanique.

Acide diphenylcyclobutanedicarbonique, *acide x-truzillique* $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}-\text{CHCOOH}$
 $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}-\text{CHCOOH}$
F. 275°; il se forme par polymérisation à la lumière de l'acide cinnamique (v. ce
nom) (B. 35, 2908, 4128) et se rencontre à côté de la *cocaine* (v. ce nom) parmi
les alcaloïdes de la noix de coca; il se dédouble par distillation en 2 molé-
cules d'acide cinnamique.

Acide diphenylcyclobutadiènedicarbonique $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{CCOOH}$
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{CCOOH}$, F. 259°; on l'ob-
tient par polymérisation de l'acide phénylpropiolique sous l'influence de la
chaleur ou par action de POCl_3 ; il donne facilement naissance à un anhydride
et à une imide (B. 35, 1407)

L'acide pinique et l'acide norpinique :



sont des produits de dédoublement du *pinène* (v. terpènes), dans la molécule
duquel on est conduit, par suite, à admettre l'existence d'une chaîne cyclo-
butanique, la chaîne du *picéane*.

C. Combinaisons pentacarbo-cycliques.

Le nombre des combinaisons pentacarbo-cycliques est beaucoup plus
considérable que le nombre des dérivés tri- et tétra-carbo-cycliques;
elles se rattachent soit au cyclopentane ou pentaméthylène, soit au
cyclopentène; le cyclopentadiène se rencontre dans les produits de tête
de la distillation du benzène brut, extrait des goudrons de houille. Les
cyclopentanes ont été isolés également à côté des cyclohexanes dans les
naphènes des pétroles russes; d'autre part, les cyclohexanes, par action
de la chaleur ou de H sous pression, se condensent en cyclopentanes
isomères (A. 324, 1). Le pentaméthylène et ses dérivés peuvent être prépa-
rés non seulement par les méthodes de cyclisation 4, 5 et 6, mais
encore à partir des orthodiacétones cycliques hexaméthyléniques, par
migration atomique intramoléculaire, v. plus loin chlorocyclopentane-
dione. Nous aurons l'occasion de revenir de nouveau sur cette question à
propos du dédoublement des combinaisons aromatiques (p. 53). De la
même façon, l'hexaoxybenzène conduit à des dérivés pentaméthylé-

niques particulièrement intéressants : l'acide croconique et l'acide leuconique qui seront étudiés ultérieurement en même temps que l'hexaoxybenzène. Le camphre qui se transforme facilement en composés aromatiques et renferme une chaîne pentagonale, la chaîne *camphocéanique*, fournit dans diverses réactions des dérivés cyclopentaniques, par exemple la camphophorone, l'acide camphorique, l'acide campholéinique, l'acide campholytique, etc. Le camphre et ses produits de transformation cycliques seront étudiés au chapitre des terpènes, après les dérivés benzéniques et en même temps que les combinaisons hydroaromatiques.

1. Hydrocarbures. — Cyclopentane, pentaméthylène $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{matrix}$, E. 50°, réduction de l'iode de pentaméthylène. **Méthylcyclopentane**, E. 70°; il est contenu dans l'hexanaphtène du pétrole du Caucase (C. 1898 II, 412, 576); on le prépare synthétiquement à partir du 1,5-dibromohexane, de la méthylcyclopentanone, ainsi qu'à partir du méthylcyclopentanol tert. (p. 18) (C. 1899 I, 1211; B. 35, 2686). **1,2-Méthyléthylcyclopentane**, E. 124°. **1,3-Diméthylcyclopentane**, E. 93°, s'obtient à partir de la cétone correspondante, et est optiquement inactif; par contre, l'iode de 1,3-diméthylcyclopentanol-tert. (p. 18) conduit par réduction à un **1,3-diméthylcyclopentane optiquement actif**, E. 91°, $[\alpha]_D 1,78^\circ$ et le 1,3-éthylméthylcyclopentanol à un **1,3-méthyléthylcyclopentane** E. 121°, $[\alpha]_D 4,34^\circ$ (B. 35, 2678). **1,2-Diphénylcyclopentane**, F. 47°, et **1,2,3,4-tétraphénylcyclopentane** à partir des anhydrazétone- et anhydrosibenzylcétonebenzile (v. C. 1901 II, 497, 1310). **Triphénylméthyl- et triphényldiméthylcyclopentane**, à partir des pinacones cycliques correspondantes (v. C. 1903 I, 568). **Dicyclopentyle, dipentaméthényle** $\text{C}_5\text{H}_5 \cdot \text{C}_5\text{H}_5$, E. 190°, action du sodium sur le bromure de pentaméthényle (C. 1899 II, 367).

Cyclopentène $\text{CH} \begin{matrix} \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{matrix}$, E. 45°, action de la potasse sur le bromure ou l'iode de pentaméthylène ou action de P_2O_5 sur le cyclopentanol (C. 1899 II, 367); il fournit par action de l'ozone un ozonide $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$, qui se décompose, par action de l'eau, en dialdéhyde glutarique (B. 41, 1701). **Perchlorocyclopentène** C_2Cl_2 , F. 41°, E. 283°, action de PCl_5 sur l'hexachlorocyclopenténone (p. 19) (B. 23, 2214). **Méthylcyclopentène** $\text{CH} \begin{matrix} \text{CH} - \text{CHCH}_3 \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{matrix}$, E. 70°, $[\alpha]_D 59,07^\circ$; il se forme par action du chlorure de zinc ou de l'acide oxalique sur le 3-méthylcyclopentanol, ou par action de KOH sur l'iode et il se dédouble par oxydation en acide α -méthylglutarique, ce qui, concurremment avec l'activité optique, démontre l'exactitude de la formule admise (B. 26, 775; 35, 2491).

Méthylèncyclopentane $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{matrix} \text{C} = \text{CH}_2$, E. 78-81°, isomère du précédent; liquide possédant une odeur alliécée pénétrante. On l'obtient par élimination de CO_2 dans la molécule de l'acide cyclopentène-acétique (v. ce nom); nitroschlorure, F. 81°. KMnO_4 , l'oxyde en glycol, F. 40° et cyclopentanone (A. 347, 325). De la même façon, le **1-méthyl-3-méthylèncyclopentane** $\text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH}_2 \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{matrix} \text{CH} \cdot \text{CH}_3$, s'obtient à partir de l'acide méthylcyclopentène-acétique. L'oxydation le dédouble en 1,3-méthylcyclopentanone (B. 34, 3950; C. 1902 I, 1222). Il est, comme le méthylcyclopentène, optiquement actif; il est à remarquer que, contrairement aux hydrocarbures saturés correspondants, les carbures non saturés de la série pentaméthylénique jouissent d'une forte

activité optique. **Ethylidèncyclopentane** $\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{matrix} \text{C}:\text{CHCH}_3$, E. 114°; **isopropylidèncyclopentane** $\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{matrix} \text{C}:\text{C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, E. 136°; il se forme par dédoublement de l'acide cyclopentène-isobutyrique et migration simultanée de la double liaison. L'acide sulfurique alcoolique l'isomérisé en Δ^1 -isopropylcyclopentène (A. 353, 307).

Cyclopentadiène, pentol (comp. B. 22, 916) $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{CH}=\text{CH} \end{matrix}$, E. 41°, contenu dans les portions de tête de distillation du benzène brut extrait des goudrons de houille; c'est un liquide incolore sur lequel les acides et les alcalis réagissent énergiquement; il réduit le nitrate d'argent ammoniacal et se polymérise rapidement à température ordinaire en donnant une combinaison dimoléculaire, le **dicyclopentadiène** (C_5H_6)₂, E. 32 88°, bouillant à 170° à pression ordinaire en régénérant partiellement le cyclopentadiène; ce carbure est beaucoup plus stable que son monomère et, par ses propriétés, se rapproche des terpènes (B. 39, 1492; C. 1906 II, 1403). Les deux cyclopentadiènes, monomère et dimère, se transforment, lorsqu'on les chauffe sous pression, en un polymère à poids moléculaire élevé susceptible, d'ailleurs, de se dédoubler inversement en cyclopentadiène monomoléculaire (B. 35, 4151).

Les atomes d'H du groupe CH_2 du cyclopentadiène possèdent une activité analogue à celle des atomes d'H du groupe $\text{CO.CH}_2\text{CO}$. (v. t. I): le potassium réagit en milieu benzénique en fournissant un sel de potassium très actif qui fixe CO_2 en se transformant en sel correspondant d'un acide bicyclopentadiènedicarbonique ($\text{C}_5\text{H}_7\text{COOH}$)₂, F. 210° (déc.); éther diméthylque, F. 85°. Le cyclopentadiène se condense avec l'éther oxalique en présence d'éthylate de sodium en conduisant à l'éther cyclopentadiène-oxalique $\text{C}_5\text{H}_7\text{COCOOC}_2\text{H}_5$; il fournit avec N_2O_3 un dérivé isonitrosé. Il se combine, d'autre part, aux aldéhydes et aux cétones sous l'influence de l'éthylate de sodium en donnant naissance à des hydrocarbures colorés désignés sous le nom de **fulvènes** et dérivant du terme hypothétique le plus simple $\text{CH}=\text{CH} \begin{matrix} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{CH}=\text{CH} \end{matrix} \text{C}=\text{CH}_2$: **diméthylfulvène** C_7H_8 : $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, E. 11 46°; **méthyléthylfulvène** C_8H_{10} : $\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$, E. 185°, huiles de couleur orangée; **diphénylfulvène** C_9H_{10} : $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, prismes rouge foncé, F. 82°; autres fulvènes, v. A. 348, 1. Les fulvènes, de même que le cyclopentadiène, absorbent l'oxygène de l'air avec formation de peroxydes, par exemple $[\text{C}_5\text{H}_7\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_2$ (B. 33, 666; 34, 68, 2933).

Le cyclopentadiène se combine en proportions moléculaires aux quinones en donnant des composés stables: cyclopentadiènequinone $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2$, feuilletts jaune vert, F. 78° (A. 348, 31). Les hydracides et les halogènes (1 et 2 molécules) se fixent sur le cyclopentadiène en fournissant des produits d'addition, par exemple: monochlorocyclopentène $\text{C}_5\text{H}_7\text{Cl}$, E. 30 50°, trichlorocyclopentane $\text{C}_5\text{H}_7\text{Cl}_3$, E. 196°, tétrachlorocyclopentane $\text{C}_5\text{H}_6\text{Cl}_4$, E. 12 94°; le monochlorocyclopentène se combine à l'aniline et à la pipéridine en donnant respectivement naissance à l'anilino-cyclopentène $\text{C}_9\text{H}_9\text{NHC}_6\text{H}_5$, E. 25 153° et au pipéridino-cyclopentène $\text{C}_9\text{H}_9\text{N.C}_5\text{H}_9$, E. 23 94-96° (B. 33, 3348). Par fixation de 2 Br sur les doubles liaisons *conjuguées* du cyclopentadiène (Thiele), on obtient deux dibromures-1,4 stéréoisomères $\begin{matrix} \text{CH}-\text{CHBr} \\ \text{CH}-\text{CHBr} \end{matrix} \text{CH}_2$, l'un solide et l'autre liquide, qui fournissent par oxydation deux acides $\alpha\alpha$ -dibromoglutariques (A. 314, 296). **Méthyléthylcyclopentadiène**, v. p. 22.

1,2,4-Triphényl- et **1,2,3,4-tétraphénylcyclopentadiène**, F. 149° et 177°; tri-

phénylméthyl- et triphényldiméthylcyclopentadiène, F. 163° et 128°; ils se forment par élimination de 2 H₂O dans la molécule des pinacones cycliques correspondantes (C. 1898 II, 924; 1903 I, 568; B. 36, 933).

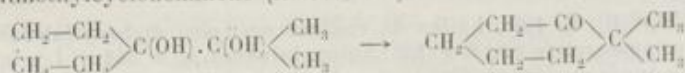
2. **Alcools.** — Cyclopentanol C₅H₉OH, E. 139°. Chlorure, E. 115°; bromure, E. 137°; iodure, E. 164°; amine, E. 107° (A. 275, 322). 3-Méthylcyclopentanol HOCH<math display="block">\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CHCH}_3 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}, E.₁₂ 49°; amine, E.₁₂ 42° (B. 25, 3519; 26, 775). Ces deux alcools s'obtiennent par réduction des cétones correspondantes. 2-Méthylcyclopentanol, E. 148°, à partir de la méthylcyclopenténone [(p. 19). 1- ou tert-Méthylcyclopentanol, F. 30°, E. 136°; il se forme soit à partir de l'amine correspondante, E. 144°, obtenue elle-même par réduction du produit de nitration du méthylpentaméthylène, soit par action de CH₃MgI sur la cyclopentanone, soit enfin par synthèse directe en faisant réagir Mg sur l'iodure de δ-acéto-butyle (p. 5 et B. 35, 2684; C. 1899 I, 1212).

1,3-Diméthylcyclopentanol tert., E.₉₁ 89°, action de CH₃MgI sur la 4-méthyl-3-cyclopentanone (B. 34, 3950).

Cyclopentane-1,2-diol C₅H₈(OH)₂, F. 49°, E.₁₂ 127°, à partir du dibromure du cyclopentène (C. 1899 II, 367). La réduction des 1,5-dicétones conduit par formation de pinacones cycliques (v. p. 5) à toute une série de glycols homologues de la série cyclopentanique (v. C. 1901 II, 406; 1903 I, 588).

Cyclopentylcarbinol C₅H₉CH₂OH, E. 162°, action du chlorure de cyclopentylmagnésium sur le trioxyméthylène ou de l'acide nitreux sur la cyclopentylméthylamine C₅H₉CH₂NH₂, E. 139-145°. Dans cette dernière réaction, il se forme simultanément du cyclohexanol (v. ce nom) par extension de la chaîne cyclique (A. 353, 325; B. 41, 2629).

4-Isopropylcyclopentane-1,6-diol $\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{C(OH)-C(OH)} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$, F. 62°, E.₁₁ 108°; il se forme par action de CH₃MgI sur l'éther α-oxycyclopentanecarbonique (p. 22). Sous l'influence de SO₃H₂ ou de l'acide oxalique, à chaud, cette pinacone subit avec une extrême facilité la transposition pinacolique (t. I); on obtient, par migration d'un groupe CH₂ et extension de la chaîne cyclique, la 2,2-diméthylcyclohexanone (A. 376, 152):



3. **Cétones.** — Les cétones cycliques, obtenues par les méthodes 7 et 7a, p. 7, à partir des sels de calcium et des anhydrides des acides adipique et alcoyladipiques, constituent le point de départ de la préparation des alcools correspondants et, par suite, des hydrocarbures pentacarbo-cycliques saturés et non saturés. Les oximes de ces cétones donnent naissance, par la transposition de Beckmann, à des δ-lactames (v. t. I).

Cyclopentanone, cétone pentaméthylène, cétone adipique CO<math display="block">\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}, E. 130°; elle est contenue dans le goudron de bois (B. 31, 1885) et se forme par dédoublement cétonique de l'éther 2-cyclopentanone-carbonique (p. 23). Elle possède une odeur de menthe et s'oxyde en acide n. glutarique. Oxime, F. 120° (A. 275, 312). Chauffée avec de l'anhydride acétique à 180°, elle fournit, par énolisation partielle, l'acétate de cyclopenténol, E. 156-158°. La cyclopentanone se combine très facilement à la benzaldéhyde en conduisant à des combinaisons mono- et dibenzylidéniques C₆H₅CH:(C₅H₈O) et C₆H₅CH:(C₅H₇O):CHC₆H₅ (B. 29, 1601, 1836; 36, 1499; C. 1908 I, 637). L'acide nitreux

réagit en donnant la diisonitrosocyclopentanone $\text{HON}:(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}):(\text{NOH})$, F. 215° (C. 1909 II, 1549). L'éthylate de sodium détermine la condensation de 2 et 3 molécules de cyclopentanone avec formation de cyclopentanepentanone $(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}):(\text{C}_5\text{H}_8):(\text{C}_5\text{H}_8)$, E.₁₂ 418°, et de cyclodipentanepentanone $(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}):(\text{C}_5\text{H}_8):(\text{C}_5\text{H}_8)$, F. 77°, E.₁₂ 190°. (B. 29, 2962).

3-Méthylcyclopentanone $\text{CO} \begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CHCH}_3 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{matrix}$, E. 142°,

optiquement active: $[\alpha]_D^{20}$ 135,9° (B. 35, 2489). odeur analogue à celle de la camphorone (v. ce nom), cétone qui sera étudiée en même temps que le camphre, bien qu'appartenant par sa constitution au groupe de la cyclopentanone. L'oxime de la méthylcyclopentanone donne naissance sous l'influence de P_2O_5 au nitrile de l'acide hexylénique $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CN}$; il se forme simultanément dans cette réaction de la β -méthylpyridine (C. 1899 II, 947); comp. les propriétés des autres cétones cycliques. 2-Méthylcyclopentanone, E. vers 142-144°, à partir de l'acide α -méthyladipique (B. 29, II, 1415). 2,5-Diméthylcyclopentanone, E. 146°, à partir de l'acide $\alpha\alpha$ -diméthyladipique (B. 29, 403). 2,3,3-Triméthylcyclopentanone, obtenue à partir de l'acide α,β,β -triméthyladipique, elle possède des relations étroites avec l'acide camphorique (B. 33, 54). On obtient un nombre considérable de cyclopentanones homologues par la méthode de formation 7a, p. 7, à partir des anhydrides des acides alcoyladipiques (C. 1908 II, 776).

1,3-Diméthyl-4,5-diphénylcyclopentanone $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3) \end{matrix} \text{CO}$, F. 122°; elle se forme par réduction à l'aide de P et HI du diméthylanhydro-acétonebenzile (v. ci-dessous). On obtient comme produit intermédiaire la 1,3-diméthyl-4,5-diphényl- Δ^2 -cyclopenténone, F. 122° (C. 1903 I, 172).

Méthylcyclopenténone $\text{CH}_2\text{C} \begin{matrix} \text{CO}-\text{CH}_2 \\ \text{CH}-\text{CH}_2 \end{matrix}$, E. 157°, contenue dans le goudron de bois. Oxime, F. 128° (B. 27, 1538).

Phénylcyclopenténone $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}-\text{CO} \end{matrix}$, F. 84°, action d'une solution étendue de soude sur la phénacylacétone (v. ce nom). Oxime, F. 147° (B. 41, 494).

Diphénylcyclopenténolone, anhydro-acétonebenzile $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{CH} \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2 \end{matrix} \text{CO}$, F. 149°;

condensation de l'acétone avec le benzile (v. ce nom). Le benzile se combine également à d'autres cétones telles que la méthyléthylcétone, la dibenzylcétone, en donnant une série de cétones alcools appartenant au groupe du cyclopentène; de la même façon, le benzile se combine à l'acide lévulique (l. I) en fournissant un acide diphénylcyclopenténolone-acétique, l'acide anhydrobenzile-lévulique (C. 1899 II, 1051; 1901 II, 1310; 1903 I, 569). On obtient

d'autre part une diphénylcyclopenténolone isomère $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{C}(\text{OH}) \end{matrix} \text{CO}$ F. 176°, par action de SO_2H_2 conc. sur la dibenzylidène-acétone. Le permanganate de potassium l'oxyde en benzile et acide désylacétique (v. ce nom); l'acide iodhydrique réduit les deux combinaisons isomères en 1,2-diphénylcyclopentane (B. 37, 1133).

Hexachlorocyclopenténones $\begin{matrix} \text{CCl}_2\text{CCl}_2 \\ \text{CCl}=\text{CCl} \end{matrix} \text{CO}$, F. 28°, E.₈₀ 156° et $\begin{matrix} \text{CCl}\text{CCl}_2 \\ \text{CCl}\text{CCl}_2 \end{matrix} \text{CO}$, F. 92°, E.₇₃ 148°; elles se forment par oxydation chromique des α -oxyacides correspondants, obtenus eux-mêmes à partir des dérivés benzéniques tels que l'o-aminophénol et la pyrocatechine (p. 52) (B. 24, 926; 25, 2697); action de NH_3 sur ces cétones: v. C. 1898 I, 607.

1,2-Cyclopentanedione $\begin{matrix} \text{CO}-\text{CH}_2 \\ \text{CO}-\text{CH}_2 \end{matrix} \text{CH}_2$, F. 56°; on l'obtient par dédoublement cétonique de l'éther 1,2-cyclopentanedione-3,5-dicarbonique (p. 24). Cette dicétone jouit de propriétés acides caractéristiques et répond vraisemblablement à la formule tautomère d'une cyclopenténolone $\begin{matrix} \text{CO} & \text{---} & \text{CH}_2 \\ \text{C}(\text{OH})=\text{CH} & & \end{matrix} \text{CH}_2$; elle forme des sels et se combine par son oxhydrile énolique au chlorure d'acétyle, au chlorure de benzoyle et à l'isocyanate de phényle (B. 35, 3204).

Le chlore réagit facilement sur la cyclopentanedione avec formation de **3-chloro-1,2-cyclopentanedione**, F. 139°. Les cyclopentanediones chlorées 1,2 se préparent de la même manière que les cyclopenténones chlorées (p. 19) à partir de dérivés benzéniques tels que le phénol et l'acide chloranilique. Le chloranilate de potassium, traité par le chlore et l'eau, fournit la **trichloro-cyclopentanetrione** $\begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{CCl}_2 \\ \text{CO} \cdot \text{CHCl} \end{matrix} \text{CO}$, F. 125° (B. 25, 848). La résorcine conduit à la

tétrachlorocyclopentènedione $\begin{matrix} \text{CCl}-\text{CO} \\ \text{CCl}-\text{CO} \end{matrix} \text{CCl}_2$, F. 75°, E.₂₇ 148° (v. p. 53) (B. 24, 916; 25, 2225). Les dérivés benzéniques utilisés dans ces réactions comme matières premières donnent le plus souvent naissance comme premiers produits de dédoublement à des acides cétoniques chlorés: dans le dernier cas par exemple, la résorcine conduit à l'acide perchloracétylrotonique $\text{CCl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{CCl} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{COOH}$ qui, sous l'influence de SO_3H_2 concentré à chaud, se cyclise en cyclopentanone (B. 26, 513). De la même façon, l'acide β, δ -dibromolévulique $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{COCHBr} \cdot \text{CH}_2\text{COOH}$, obtenu par bromuration de l'acide lévulique, se cyclise, sous l'influence de l'acide sulfurique fumant, en deux **dibromocyclopentènediones** $\begin{matrix} \text{CBr}-\text{CO} \\ \text{CH}-\text{CO} \end{matrix} \text{CHBr}$, F. 99° et $\begin{matrix} \text{CH}-\text{CO} \\ \text{CH}-\text{CO} \end{matrix} \text{CBr}_2$, F. 137° (A. 294, 183).

Méthylcyclopentanetrione, $\text{CO} \begin{matrix} \text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO} \\ \text{CH}_2-\text{CO} \end{matrix}$, F. 118°, condensation de l'éther oxalique avec la méthyléthylcétone (mode de formation 4b, p. 5) (B. 39, 1336). De la même façon, la dibenzylcétone conduit au diphenyltricyclopentaméthylène suivant:

Diphénylcyclopentanetrione, *oxalyldibenzylcétone* $\text{CO} \begin{matrix} \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CO} \\ \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CO} \end{matrix}$, F. 139°. Sous l'influence de la chaleur, elle s'isomérisé en isoxalyldibenzylcétone, lactone d'un acide acyclique (B. 27, 1353; A. 284, 245).

Cyclopentanepentone; c'est l'acide *leuconique* (v. ce nom), que l'on obtient par oxydation de l'acide croconique (v. ce nom). Ces deux composés seront étudiés en même temps que l'acide rhodizonique au groupe des oxybenzoquinones.

4. **Aldéhydes et cétones extracycliques**¹. — **Formylcyclopentane** $\text{C}_5\text{H}_9\text{CHO}$, huile douée d'une odeur pénétrante analogue à celle de l'aldéhyde valérique, on l'obtient par action de l'acide sulfurique étendu sur le méthylène-cyclopentanediol (v. ce nom). Semicarbazone, F. 123°.

Formyl- Δ^1 -cyclopentène $\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CH} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{matrix} \text{C} \cdot \text{CHO}$, composé liquide, extrêmement instable, possédant une odeur analogue à celle de la benzaldéhyde; on l'obtient facilement par cyclisation de la dialdéhyde adipique (t. I), ou par élimi-

¹ Groupement fonctionnel en dehors du noyau (v. note p. 6).

nation de HCl dans la molécule du nitroschlorure du méthylène-cyclopentane et dédoublement de l'oxime intermédiairement formée, sous l'influence des acides étendus (A. 347, 327).

1-Méthyl-2-acétylcyclopentane $C_7H_{12}(CH_3)(COCH_3)$, E. 170°, à partir de l'acide méthylacétylcyclopentanecarbonique (p. 24).

Acétyl- Δ^1 -cyclopentène $\begin{matrix} CH_2-CH \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix} \rangle C.COCH_3$, E. 173-174°; il possède une odeur prononcée de benzaldéhyde; son oxime, F. 91°, se forme par élimination de HCl dans la mol. du nitroschlorure d'éthylidène-cyclopentane.

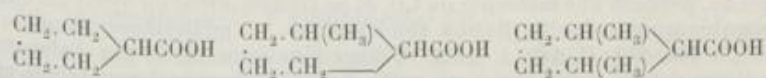
1-Méthyl-2-acétyl- Δ^1 -cyclopentène $\begin{matrix} CH_2-C(CH_3) \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix} \rangle C.COCH_3$, E. 191°; oxime, F. 85°; on l'obtient par action de l'éthylate de Na sur l' ε -dicétononane. $KMnO_4$ l'oxyde en acide γ -acétylbutyrique.

Pentaméthylacétylcyclopentène $\begin{matrix} (CH_3)_2C-CH_2 \\ | \\ (CH_3)_2C-C(COCH_3) \end{matrix} \rangle C.CH_3$, E. 210°-230°, réduction de l'oxyde de mésityle (t. I, C. 1897 II, 579). Cette réaction repose vraisemblablement sur la formation intermédiaire d'une 1,6-dicétone. Cyclisations analogues de 1,6-dicétones en dérivés cyclopenténiques, v. C. 1899 I, 21; 1909 I, 1752.

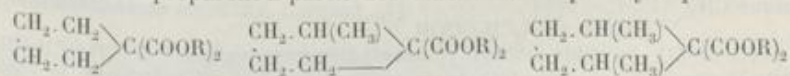
1-Acétylcyclopentanone $\begin{matrix} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix} \rangle CHCOCH_3$, E. 75°, à partir de l'acide ε -cétocannanthylique (mode de formation 4e, p. 6). L'éthylate de sodium en solution alcoolique à chaud ouvre facilement la chaîne (C. 1909 II, 119).

La cyclopentanone se fixe sur la benzylidène-acétophénone sous l'influence de la soude alcoolique en donnant naissance à la dicétone : $\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CO \end{matrix} \rangle CH$.
 $CH \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ CH_2COC_6H_5 \end{matrix}$ (B. 35, 1443).

5. Acides. — **Acide cyclopentanecarbonique**, E. 214°, odeur désagréable de sueur; **acide 2-méthylcyclopentanecarbonique**, E. 219°; **acide 2,5-diméthylcyclopentanecarbonique**, 3 formes stéréo-isomères, F. 75°-77°, F. 25-30° et F. 49-50° :



Ces acides se préparent à partir des éthers maloniques cycliques :



qui s'obtiennent eux-mêmes par la méthode 5 (p. 6) à partir des dibromures d'alcoylènes correspondants (B. 26, 2246; 27, 1228; 34, 2565). L'acide cyclopentanecarbonique prend également naissance par action du magnésium et de CO_2 sur le chlorocyclopentane, ou bien à partir de l' α -oxyacide correspondant; l'acide 2-méthylcyclopentane-carbonique se forme de la même façon à partir de l'acide α -acétylé correspondant (p. 6).

Acide 3-méthylcyclopentanecarbonique, E. 116°, $[\alpha]_D -5.89^\circ$; il se forme par action du magnésium et de CO_2 sur l'iodure de 3-méthylcyclopentyle (B. 35, 2690). L'acide cyclopentylacétique isomère $C_7H_{12}CH_2COOH$, prend naissance par dédoublement du produit de condensation de l'éther malonique sodé avec l'iodocyclopentane (B. 29, 1907) (v. p. 22).

Acide cyclopentane-1,2-dicarbonique, connu sous deux modifications dont l'une, la forme *cis*, fournit un anhydride; il se forme par action de la chaleur sur l'acide cyclopentane-1,2-tétracarbonique obtenu lui-même soit par la méthode 6, p. 6, soit par condensation du bromure de triméthylène avec l'éther malonique sodé (B. 18, 3246; C. 1901 II, 1264). L'acide 1,3-cyclopentanetétracarbonique obtenu d'une manière analogue se transforme, par action de la chaleur, en **acide *cis*-cyclopentane-1,3-dicarbonique**, F. 121° (*anhydride*, F. 161°) qui, chauffé avec de l'acide chlorhydrique, s'isomérise partiellement en acide *trans*, F. 88° (C. 1898 II, 770).

Acide cyclopentane-1,2,4-tricarbonique $C_5H_7(COOH)_3$; on l'obtient par dédoublement de l'éther 1,2,4-cyclopentanehexacarbonique, qui se forme lui-même par action du brome sur le sel disodé de l'éther pentane-1,3,5-hexacarbonique (méthode 6, p. 6) (C. 1900 I, 802).

Acide cyclopenténecarbonique $C_5H_7.COOH$, F. 120°, action de Ag_2O sur l'aldéhyde correspondante (p. 20) (C. 1898 II, 761).

Acide cyclopentène-1,2-dicarbonique $CH_2 \begin{matrix} \diagup CH_2-CCOOH \\ \diagdown CH_2-CCOOH \end{matrix}$, F. 178°; on le prépare par action de l'alcoolate de sodium sur l'acide $\alpha\alpha$ -dibromopimélique (v. aussi p. 6) ou par action de l'alcool et de l'iodure de potassium sur l'acide 1,2-dibromocyclopentane-1,2-dicarbonique, obtenu lui-même par bromuration de l'acide cyclopentanedicarbonique. L'acide fixe facilement 2 Br; fondu avec de la potasse, il se transforme en acide adipique (B. 28, 635).

Acide bicyclopentadiénecarbonique, voir plus haut: cyclopentadiène.

Acide cyclopentylacétique $C_5H_9CH_2COOH$, E. 226-230°; on l'obtient également (v. p. 21) par action de HBr sur l'éther oxycyclopentylacétique et réduction de la combinaison intermédiairement formée. Amide, F. 145° (A. 353, 304).

On obtient toute une série d'acides non saturés α,β par élimination d'une molécule d'eau dans la molécule des acides alcools correspondants (v. ci-dessous). **Acide cyclopentylidène-acétique** (C_5H_8): $CHCOOH$, F. 52°, E. 128-130°; **acide méthylcyclopentylidène-acétique** ($CH_3C_5H_7$): $CHCOOH$, E. 128°; **acide cyclopentylidène-propionique** (C_5H_8): $C \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown COOH \end{matrix}$, F. 108°. Ces acides, soumis à la distillation sèche, perdent une molécule de CO_2 et se transforment en hydrocarbures cyclopenténiques à double liaison semicyclique, v. méthylencyclopentane (p. 16) (A. 365, 273; C. 1902 I, 1222). L'éther lévulique, traité par l'alcoolate de sodium, donne naissance à un **acide méthyl-carboxycyclopentadiène-propionique** $CH_2 \begin{matrix} \diagup C(CH_3)=CH \\ \diagdown C(COOH):CCH_2CH_2COOH \end{matrix}$ (?), fondant à 218° en se transformant,

par perte de CO_2 , en **acide méthylcyclopentadiènepropionique** $C_5H_7(CH_3)(CH_2CH_2COOH)$, F. 65°, puis en **méthyléthylcyclopentadiène** $C_5H_7(CH_3)(CH_2CH_2)$, E. 135°; ces composés jouissent de propriétés analogues à celles du cyclopentadiène (p. 17) (B. 36, 944).

L'acide camphorique, acide 1-méthyl-2-diméthylcyclopentane-1,3-dicarbonique, sera étudié en même temps que le camphre (v. ce nom).

6. Acides alcools, oxyacides.

Acide α -oxycyclopentanecarbonique $CH_2-CH_2 \begin{matrix} \diagup C-CO_2H \\ \diagdown C-OH \end{matrix}$, F. 103°, action de HCN, puis HCl sur la cyclopentanone (A. 275, 333); il fournit par réduction l'acide pentaméthylénecarbonique. **Acide 1-méthyl- α -aminocyclopentanecarbonique** $CH_2.C_5H_8(NH_2)COOH$, F. 299° (B. 39, 1728). **Acide hexachloro- α -oxycyclo-**

pentènegarbonique $\begin{matrix} \text{CCl}_2-\text{CCl}_2 \\ \text{CCl}=\text{CCl} \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{OH} \end{matrix}$; il se forme par action du carbonate ou de l'acétate de soude sur la 1,2-cyclohexènedione hexachlorée. Sous l'action de la chaleur, il se transforme en un acide isomère (B. 23, 824). Ces deux acides, sous l'influence de l'eau à l'ébullition, donnent naissance à la *perchlorindone* (v. ce nom) (A. 272, 243). **Acide trichloro-cyclodioxypentènegarbonique** $\begin{matrix} \text{C}(\text{OH})-\text{CCl}_2 \\ \text{CCl}-\text{CH}_2 \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{OH} \end{matrix}$, se forme par action du chlore sur une solution alcaline de phénol (B. 22, 2827).

Ether 1-oxycyclopentyl-1-acétique $\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$, E.₁₁ 105-107°, condensation de la cyclopentanone avec l'éther bromacétique en présence de zinc. On obtient de la même façon l'éther 3-méthyl-1-oxycyclopentyl-1-acétique $\text{CH}_3-\text{C}_5\text{H}_9(\text{OH})(\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)$, E.₁₁ 90-92°; éther 1-oxycyclopentyl-1-propionique $\text{C}_5\text{H}_9(\text{OH})(\text{CH}_2\text{COOC}_3\text{H}_7)$; éther 1-oxycyclopentyl-1-isobutyrique $\text{C}_5\text{H}_9(\text{OH})(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5)$, E.₁₁ 108-113°.

7. Acides cétones, cétoacides.

Ether cyclopentanone-2-carbonique $\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CH}(\text{CO}_2\text{R}) \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{CO}$; cet éther obtenu par cyclisation de l'éther adipique (méthode 4a, p. 5) peut être envisagé comme un dérivé carbocyclique de l'éther acétylacétique dont il possède, en effet, les réactions caractéristiques (t. I); en présence d'alcoolate de sodium, il se combine à l'iode de méthyle, en donnant naissance à l'éther-1-méthylcyclopentanone-2-carbonique, E.₂₂ 108°; par dédoublement cétonique, il conduit à la cyclopentanone; par dédoublement acide, il régénère l'acide adipique; enfin, sous l'influence de l'éthylate de sodium et du nitrite d'amyle, il fournit l'éther α -oximido-adipique. **Ether 4-méthylcyclopentanone-2-carbonique**, à partir de l'éther β -méthyladipique (A. 317, 27; C. 1908 I, 1169).

Acide cyclopentanone-3,4-dicarbonique $\text{CO} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CHCO}_2\text{H} \\ \text{CH}_2-\text{CHCO}_2\text{H} \end{matrix}$, E. 189°; on l'obtient par condensation de l'éther acétonique avec l'éther malonique et dédoublement du composé intermédiairement formé (B. 26, 373).

Ether cyclopentanone-2,3-dicarbonique $\text{CH}_2 \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} \text{CO}-\text{CHCOOC}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_2-\text{CHCOOC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$, E.₁₃ 166°; on l'obtient par le mode de formation 4a (p. 5) à partir de l'éther butane-1,2,4-tricarbonique. Il se saponifie avec élimination de CO_2 en **acide cyclopentanone-3-carbonique** $\text{CH}_2 \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} \text{CO}-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}\cdot\text{COOH} \end{matrix}$, F. 63° (C. 1908 II, 1781). De la même façon, on obtient par cyclisation de l'éther 2-phényl-1,3,4-butanetricarbonique un **acide phénylcyclopentanonedicarbonique** (A. 315, 219).

L'éther diméthylbutanetricarbonique condensé avec l'iode de méthyle en présence de sodium, conduit à un **éther triméthylcyclopentanone-dicarbonique** qui possède très probablement une structure analogue à celle de l'acide camphorique (C. 1900 II, 332).

1-Imino-2-cyanocyclopentane $\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN}) \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{C}=\text{NH}$, F. 147°; il se forme par cyclisation intramoléculaire du dinitrile adipique sous l'influence de l'éthylate de sodium. On obtient, de la même façon, l'éther 2-imino-3-cyanocyclopentane-1-carbonique $\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN}) \\ \text{CH}_2-\text{CH}(\text{CO}_2\text{R}) \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{C}=\text{NH}$, F. 119,5°, par condensation de l'éther cyanacétique sodé avec l'éther 1,1-cyanotriméthylènegarbonique (v.

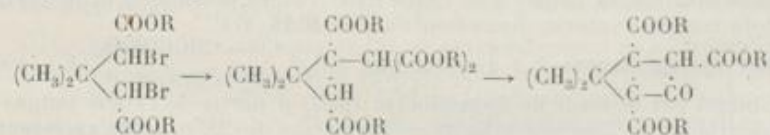
p. 10) et formation intermédiaire d'éther α, α -dicyano-adipique. Les acides le transforment successivement en éther 3-cyano-2-cyclopentanonecarbonique, E_{18} 172-174° et cyanocyclopentanone $\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN}) \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{matrix} \rangle \text{CO}$, E. 229°, et enfin, en cyclopentanone (C. 1909 II, 14).

Un certain nombre d'éthers 1,2-cyclopentanedione-3,5-dicarboniques s'obtiennent par condensation de l'éther oxalique avec les éthers de la série glutarique et des acides homologues (méthode 4b, p. 5), p. ex. :

Ether 1,2-cyclopentanedione-3,5-dicarbonique $\begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{R}) \\ \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{R}) \end{matrix} \rangle \text{CH}_2$ (B. 35, 3206),
et éthers correspondants méthylés et phénylés en position 4. L'éther 4,4-diméthyl-1,2-cyclopentanedione-3,5-dicarbonique $\begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \\ \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \end{matrix} \rangle \text{C}(\text{CH}_3)_2$ présente un intérêt particulier du fait qu'il peut être transformé en *acide apocamphorique* ou acide diméthylcyclopentanedicarbonique par substitution des atomes d'H acides (A. 368, 126). L'éther oxalique se condense de la même façon avec l'éther tricarballoylique en donnant naissance à l'éther 1,2-cyclopentanedione-3,4,5-tricarbonique et avec l'éther acétonedicarbonique en conduisant à l'éther 1,2,4-cyclopentanetrione-3,5-dicarbonique (C. 1897 II, 892; B. 29, R. 1117).

Ether 2-méthyl-4-acétylcyclopentanecarbonique $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{matrix} \rangle \text{C} \begin{matrix} \text{COCH}_3 \\ \text{COOR} \end{matrix}$ obtenu par la méthode 5 (p. 6), éther cétonique extracyclique (B. 24, 742).

Nous citerons encore quelques composés présentant un intérêt spécial parce que la chaîne pentatomique cyclique se ferme elle-même sur un noyau triatomique, par exemple les dicyclopentanes : l'éther α, α -dibromo- β -diméthylglutarique se condense avec l'éther malonique sodé en donnant naissance à l'éther diméthylcétobiscyclopentanetricarbonique, avec formation intermédiaire d'un éther diméthylcyclopropyldicarboxymalonique, l'éther diméthylcétobiscyclopentanetricarbonique :



cet éther tricarbonique lui-même se dédouble graduellement par élimination de 2 COOR en acides diméthylcétobiscyclopentane-di- et monocarboniques. $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{matrix} \text{C}(\text{COOH}) \cdot \text{CH}(\text{COOH}) \\ \text{CH}-\text{CO} \end{matrix}$ et $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{matrix} \text{C}(\text{COOH}) \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}-\text{CO} \end{matrix}$. La chaîne triméthylénique de ce dernier acide s'ouvre sous l'influence des réducteurs avec formation d'acide 2-diméthyl-4-cyclopentanonecarbonique (B. 35, 2126; B. 42, 2770).

D. Combinaisons heptacarbo-cycliques.

Les substances appartenant à ce groupe ont acquis récemment, par suite de leurs relations avec les alcaloïdes, les terpènes et l'acide isophénylacétique une importance considérable. La facilité avec laquelle elles se transforment dans un grand nombre de cas en dérivés benzéniques est

particulièrement remarquable. La plupart d'entre elles s'obtiennent synthétiquement à partir de la subérone (v. A. 275, 356).

Cycloheptane, subérane, heptaméthylène $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{CH}_2$, E. 117°, F. — 12°.

d_4^{20} 0,8275, se forme par réduction du bromure ou de l'iodure de subéryle. Sous l'influence du brome et du bromure d'aluminium, le subérane se transforme en pentabromotoluène (v. ce nom); sous l'influence de l'acide iodhydrique à chaud, il donne naissance au méthylcyclohexane ou hexahydrotoluène (B. 27, R. 47).

Ethylcycloheptane $\text{C}_7\text{H}_{12} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, E. 163°, action du zinc-éthyle sur le bromure de subéryle; d'une manière analogue, le sodium réagit sur le bromure de subéryle en conduisant au **dicycloheptyle** $\text{C}_7\text{H}_{12} \cdot \text{C}_7\text{H}_{12}$, E. 291° (A. 327, 70).

Cycloheptène, subérène $\begin{array}{c} \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{CH}_2$, E. 114°; on l'obtient par action de la potasse alcoolique sur l'iodure de subéryle ou par transformation de la subérylamine en hydrate de subéryltriméthylammonium et distillation de ce composé (A. 317, 218); ils se combine au brome en donnant un dibromure.

Δ^1 -Méthylcycloheptène $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{CCH}_3$, E. 138°; il se forme lorsqu'on chauffe le méthylcycloheptanol avec du bisulfate de potassium; KMnO_4 , l'oxyde en acide α -acétylcaproïque. Nitroschlorure, F. 106° (A. 345, 139). Le Δ^1 -méthylsubérène est isomère du carbure suivant, le méthylénecycloheptane.

Méthylénecycloheptane $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{C}=\text{CH}_2$, E. 139°, distillation de l'acide subérylacétique; nitroschlorure, F. 81°; KMnO_4 , l'oxyde d'abord en glycol (C_6H_{12}): $\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$, F. 50°, puis en acide oxysubérane carbonique et subérone (A. 345, 146).

Cycloheptadiène, hydrotropilidène $\begin{array}{c} \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{CH}_2$, E. 121°; on le prépare par distillation des bases ammonium quaternaires qui prennent naissance par méthylation énergique des différents aminocycloheptènes (v. ci-dessous) obtenus eux-mêmes soit par voie synthétique, soit par dédoublement de la tropine. Il se combine au brome en donnant un dibromure-1,4 qui perd facilement 2 HBr sous l'influence de la quinoléine à chaud.

Cycloheptatriène, tropilidène $\begin{array}{c} \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \\ \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \end{array} \text{CH}_2$, E. 116° (A. 317, 204); le dibromure correspondant se transforme, lorsqu'on le chauffe à 100° avec HBr, en bromure de benzyle (B. 31, 1544).

Cycloheptanol, alcool subérylique $\text{C}_7\text{H}_{12} \cdot \text{OH}$, E. 184°; il se forme, à côté de la pinacone subérylique, par réduction de la subérone à l'aide de l'alcool et du sodium; par réduction énergique à l'aide d'H₂, le cycloheptanol se transforme lui-même en hexahydrotoluène (B. 30, 1216). Chlorure, E. 174°; bromure, E. 101°; iodure, D_{15} 1,572; **cycloheptylamine, subérylamine** $\text{C}_7\text{H}_{12} \cdot \text{NH}_2$, E. 169°; elle se forme par réduction de la subérone-oxime ou par action de KOB_r sur l'amide cycloheptane-carbonique (B. 26, R. 813; A. 317, 219).

1-Méthylcycloheptanol (C_6H_{12}): $\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3$, E. 183-185°, action de $\text{Mg}(\text{CH}_3)\text{I}$ sur la subérone.

Cycloheptène-oxéthane $\text{C}_7\text{H}_{11} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, E. 174°, action de la potasse alcoolique sur le dibromure de subérène (v. plus haut).

Cycloheptylméthylamine (C_7H_{12}): CH_2NH_2 , E. 193-195°; elle se forme par action

du brome et des alcalis sur l'amide cycloheptylacétique. L'acide nitreux réagit en donnant naissance à l'azélaol (p. 28), à côté de subérylecarbinol (A. 353, 327).

Δ^2 -Aminocycloheptène $\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{.CH}_2\text{.CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{.CH:CH} \end{array} \text{CH.NH}_2$, E. 166°, action de KBr sur

l'amide Δ^2 -cycloheptenecarbonique; il fournit par méthylation le Δ^2 -diméthylaminocycloheptène $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{.N(CH}_3)_2$, E. 188°, qui prend également naissance par action de la diméthylamine sur le dibromure de subérène (v. plus haut). Ce composé est isomère de position des deux méthyltropanes qui se forment à partir des produits de dédoublement de la tropine et doivent être envisagés comme des Δ^3 -et Δ^4 -diméthylaminocycloheptènes (A. 317, 204).

Cycloheptanone, subérone $\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2 \end{array} \text{CO}$, E. 180°, odeur de menthe.

On l'obtient par distillation du subérate de calcium. Elle se transforme, par oxydation, en acide pimélique. Elle se condense, de même que la cétone adipique (v. p. 18), avec la benzaldéhyde: dérivé dibenzylidénique, F. 108° (B. 29, 1600). **Oxime** $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{(NOH)}$, F. 23°, E. 230°, s'isomérisé sous l'influence de l'acide sulfurique concentré en ζ -heptolaetame (v. t. I). Semicarbazone, F. 164°.

Δ^1 -Méthylcyclohepténone $\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{.CH}_2\text{.CO} \\ \text{CH}_2\text{.CH}_2\text{.CH} \end{array} \text{C.CH}_3$, E. 200-205°. Son oxime s'obtient par élimination de HCl dans la molécule du nitrosochlorure de Δ^1 -méthylcycloheptène (A. 345, 143).

Formylcycloheptane $\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{.CH}_2\text{.CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{.CH}_2\text{.CH}_2 \end{array} \text{CH.CHO}$, huile à odeur intense de benzaldéhyde que l'on obtient par action de l'acide sulfurique étendu sur le glycol du méthylénecycloheptane (p.) (A. 345, 149).

Formyl- Δ^1 -cycloheptène $\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{.CH}_2\text{.CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{.CH}_2\text{.CH} \end{array} \text{C.CHO}$, semicarbazone, F. 204°, odeur prononcée de benzaldéhyde. On l'obtient à partir du nitrosochlorure du méthylènesubérane, par élimination d'HCl et dédoublement, sous l'influence des acides, de l'oxime formée. L'oxyde d'argent le transforme par oxydation en acide subéranecarbonique (v. plus loin).

Acide cycloheptanecarbonique, acide subéranecarbonique $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{CO}_2\text{H}$, E. 139°; amide, F. 195°; on le prépare synthétiquement à partir de l'acide cycloheptane-1,1-dicarbonique, dont l'éther s'obtient lui-même avec de faibles rendements par action du bromure d'hexaméthylène sur l'éther malonique sodé (B. 27, R. 735). L'acide subéranecarbonique se forme également par action du magnésium et de CO_2 en milieu étheré sur le bromure de subéryle, ainsi que par réduction des différents acides cycloheptène-, heptadiène- et heptatriénecarboniques. Sous l'influence du brome et du phosphore, il fournit l'acide α -bromocycloheptanecarbonique, F. 93°, qui, par élimination de HBr, donne naissance à l'acide Δ^1 -cyclohepténecarbonique:

Acide Δ^1 -cyclohepténecarbonique, acide subérénecarbonique $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{COOH}$, F. 52°; amide, F. 126°. Cet acide s'obtient aussi par action des alcalis à chaud sur l'acide Δ^2 -cyclohepténecarbonique isomère, F. 49°; amide, F. 158°. Enfin, ces deux acides se forment également, à côté de quelques autres isomères, par hydrogénation des acides cycloheptatriénecarboniques ou des dibromhydrates correspondants (A. 317, 234).

Acide cycloheptadiénecarbonique $\text{C}_7\text{H}_9\text{COOH}$, F. 78°; il est également connu sous le nom d'acide hydrotropilidénecarbonique, et constitue un produit de dédoublement de l'hydro-ecgonidine (v. ce nom).

Acides cycloheptatriénecarboniques, acides tropilidénecarboniques, acides isophénylacétiques $\text{C}_7\text{H}_7\text{COOH}$, α - F. 71° (amide 129°), β - F. 56° (amide 98°), γ -liquide

(amide 90°, δ-F. 32° (amide 125°). L'isomérisie de ces acides est due aux différentes positions des trois doubles liaisons. Ils fixent HBr en fournissant des mono-, di- et tri-bromhydrates tandis que par action plus énergique de ce même acide, ils donnent naissance au dibromhydrate de l'acide p. *toluïque*. On les obtient : 1. par dédoublement de l'*ecgonine*, qui, comme la *tropine*, alcaloïde voisin (v. ce nom), renferme une chaîne heptatomique cyclique (B. 31, 2498) ; 2. par isomérisation de l'acide pseudophénylacétique ou *acide norcaradiénecarbonique* (C. 1900 I, 811). Ce dernier acide, qui se forme par condensation du benzène et de l'éther diazoacétique (t. I) avec élimination d'azote, répond à

la formule
$$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}-\text{CH} \\ \text{CH}=\text{CH}-\text{CH} \end{array} \text{CHCOOH}$$
 qui renferme une double chaîne fermée hexatomique et triméthylénique, c'est-à-dire un noyau condensé qui, pour cette raison, sera étudié ultérieurement. Les cétones terpéniques, telles que la *carvone* (v. ce nom) et l'*eucarvone* (v. ce nom), renferment vraisemblablement des complexes analogues. L'eucarvone elle-même se transforme par hydrogénation en dihydro-eucarvone qui doit être envisagée comme une méthylidiméthylcyclohepténone $\text{CH}_2\text{CH} \begin{array}{l} \text{CO}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH} \end{array}$ (B. 31, 2068).

Acide 1-oxycycloheptanecarbonique, *acide subérylglycolique* $\text{C}_7\text{H}_{12}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H} + 1/2 \text{H}_2\text{O}$, fond anhydre à 79°. Il se forme par action d'HCN, puis d'HCl sur la subérone ou bien par action de l'eau de baryte sur l'acide α-bromosubérone-carbonique (B. 31, 2505). PbO_2 l'oxyde intégralement en subérone (B. 31, 2507). HCl conc. ou PCl_5 le transforment en acide chlorosubérone-carbonique, F. 43° (A. 241, 117; B. 31, 2004). **Acide-α-aminocycloheptanecarbonique** $\text{C}_7\text{H}_{12}(\text{NH}_2)\text{COOH}$, F. anhydre 306-307° (B. 39, 1730).

Acide 1-oxycycloheptylacétique, *acide cycloheptanolacétique*, *acide oxysubérylacétique* $\text{C}_8\text{H}_{12} > \text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$; les éthers de cet acide (méthylque, E. 12 141-145°, éthylique, E. 11 134°) prennent naissance par condensation de la subérone avec les éthers bromacétiques en présence du magnésium ou du zinc. Les éthers se dédoublent facilement lorsqu'on les chauffe avec KHSO_4 en H_2O et éthers de l'acide cycloheptylidène-acétique $\text{C}_8\text{H}_{12} > \text{C} = \text{CHCOOH}$, E. 17 159°, qui se décompose à son tour par distillation à pression ordinaire en CO_2 et méthylène-cycloheptane $\text{C}_8\text{H}_{12} > \text{C} = \text{CH}_2$ (p. 25) (A. 314, 156; B. 35, 2143). Les hydracides réagissent sur l'acide oxysubérylacétique en donnant naissance aux acides bromo- et iodosubérylacétiques, F. 69° et 81°, qui se réduisent en *acide subérylacétique* (C_7H_{12})- CH_2COOH , E. 19 165°. Amide, F. 148° (A. 353, 301).

E. Combinaisons octocarbocycliques.

Les hydrocarbures deux fois non saturés de la série du cyclooctane ont pris depuis peu un intérêt spécial par suite de leurs relations avec le caoutchouc. D'autre part, la pseudopelletière, alcaloïde contenu dans l'écorce de la grenade et très voisin de la tropine et de la tropinone, renferme une chaîne cyclooctanique. Elle constitue d'ailleurs la matière première utilisée à la préparation de la plupart des composés suivants.

Cyclo-octane $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$
 $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$, F. 41,5°; E. 146-148°, D. 0,849; on l'obtient par réduction du β-cyclooctadiène à l'aide d'hydrogène en présence de nickel. L'acide nitrique l'oxyde en acide subérique (B. 41, 1484).

$\Delta^{1,5}$ -Cyclo-octadiène $\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2 \end{matrix}$, E_{16} 39°, D_4^{20} 0,884; il se forme, à côté de petites quantités d'un hydrocarbure bicyclique (?) isomère, par distillation des bases ammonium quaternaires que l'on obtient par méthylation énergique de la N-méthylgranatanine, produit de réduction de la pseudopelletière (v. ce nom) (v. formation analogue du cycloheptadiène, à partir du tropane, p. 25). Le cyclooctadiène est une huile mobile, à odeur pénétrante, dont les vapeurs sont toxiques. Il se polymérise avec une extrême facilité, même à froid; à chaud, la polymérisation s'effectue avec explosion. Il se forme dans cette réaction un dicyclo-octadiène (C_8H_{12})₂, F . 114° et un polycyclo-octadiène (C_8H_{12})_x, masse amorphe, dont le point de fusion se trouve au-dessus de 300°. L'ozone transforme le cyclo-octadiène en diozonide $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_6$, qui se décompose sous l'action de l'eau avec formation de dialdéhyde succinique. Il se combine à HBr en donnant un dibromhydrate $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Br}_2$, E_{12} 150°, qui, par action des alcalis caustiques ou de la quinoléine, fournit un β -cyclo-octadiène, E . 143°, isomère du produit primitif. Le β -cyclo-octadiène possède une odeur agréable et ne montre aucune tendance à la polymérisation (*B.* 40, 937).

Le caoutchouc contient, d'après les recherches d'Harries, un produit de polymérisation du 4,5-diméthyl- $\Delta^{1,5}$ -cyclo-octadiène $\left[\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH} \\ || \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\cdot\text{CH}_3 \end{matrix} \right]_x$.

La polymérisation de l'isoprène, opération qui a depuis peu acquis une importance industrielle considérable, fournit vraisemblablement ce polymère comme produit intermédiaire (*B.* 38, 3985).

La distillation de l'azélate de calcium (p. 7) conduit, de même que l'acide subérique à la subérone, à la cyclo-octanone, azélaone, $\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{matrix}$. Elle s'obtient avec de très faibles rendements sous forme d'huile douée d'une odeur absolument analogue à celle du subérane; E . 195-197°, F . 25-26°; semicarbazone, F . 85°. KMnO_4 , l'oxyde en acide subérique, le sodium et l'alcool la réduisent en alcool correspondant, l'azélaol :

Cyclo-octanol, azélaol $\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHOH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{matrix}$, E . 188°. On l'obtient, en dehors du procédé de préparation précédent, par action de l'acide nitreux sur la subérylméthylamine (p. 25) (*B.* 31, 1957; *C.* 1899 II, 482; *A.* 353, 328).

Tricyclo-octane, diméthyl- et diphenyltricyclo-octane; on attribue cette constitution aux hydrocarbures qui se forment à partir des acides dioléfinecarboniques: acides vinylacrylique, sorbique, cinnaménylacrylique, lorsqu'on les chauffe avec l'eau de baryte par polymérisation et élimination de CO_2 (*B.* 40, 146). Les formules de constitution ne sont cependant pas encore vérifiées d'une façon certaine.

F. Combinaisons nonocarbocycliques.

Les combinaisons renfermant une chaîne cyclique de 9 atomes de carbone ne sont connues que depuis peu de temps. Les constantes physiques de ces composés semblent toutefois indiquer qu'ils n'ont pu être encore obtenus à l'état de pureté absolue.

Cyclononanone $\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{matrix} \text{CO}$, E_{17} 95-97°, $D_4^{22,5}$ 0,8665; on l'obtient