

n° Alph 157632

55376

1946

2

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE
L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

Mention : SCIENCES

PAR

André PARANT

Ingénieur Chimiste I. C. N.

Licencié ès-Sciences

Ingénieur Divisionnaire aux Houillères Nationales du Nord et du Pas-de-Calais



1^{ere} **THÈSE** — Contribution à l'étude des phénols provenant de la carbonisation de la houille à basse et moyenne températures.

2^{eme} **THÈSE** — Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le 29 Juin 1946 devant la commission d'examen

| | | | | |
|------|---|-----------------|---|------------|
| JURY | } | MM. H. LEFEBVRE | } | Président |
| | | J. WIEMANN | | Examineurs |
| | | E. DECARRIERE | | |

Imp. F. PLANQUART

5-7, Rue Desrousseaux

LILLE

— 1946 —

PERSONNEL

Doyen M. PRUVOST, Professeur de Géologie et Minéralogie.
Assesseur M. ROUELLE, Professeur de Physique et Electricité industrielles

Professeurs Honoraires

| | | |
|--------------|------------|--------------|
| MM. CHATELET | MM. CHAZY | MM. JOUNIAUX |
| FOSSE | PARISELLE | BERTRAND |
| PASCAL | FLEURY | CHAUDRON |
| PAUTHENIER | SWYNGEDAUF | CAU |
| BEGHIN | MALAQUN | MAZET |

Maitre de Conférences honoraire : M. QUINET

Professeurs

| | |
|-----------------|---|
| MM. GAMBIER | Calcul différentiel et intégral |
| LERICHE | Géologie générale et géographie physique |
| DEHORNE | Zoologie générale et appliquée |
| KAMPE de FERIET | Mécanique des Fluides |
| CHAPELON | Analyse supérieure et calcul des probabilités |
| GALLISSOT | Mathématiques appliquées et astronomie |
| DOLLE | Hydrogéologie, hygiène de l'eau et du sol |
| DUPARQUE | Pétrographie générale et appliquée |
| LEFEBVRE | Chimie appliquée et chimie de la Houille |
| HOCQUETTE | Botanique générale et appliquée |
| WIEMANN | Chimie générale et chimie organique |
| FRANÇOIS | Chimie P. C. B. |
| DECARRIERE | Chimie et physico-chimie industrielles |
| ROIG | Physique générale |
| ARNOULT | Radioélectricité générale |
| LELONG | Mécanique rationnelle et expérimentale |

Professeurs sans chaire

| | |
|--------------------|---|
| MM. HEIM de BALSAC | Zoologie |
| CORSIN | Paléobotanique et Paléontologie houillère |
| SAVARD | Chimie |

Maitres de conférences

| | |
|----------------------|--|
| MM. MARTINOT-LAGARDE | Mécanique des Fluides |
| MICHEL | Chimie appliquée et Métallurgie générale |
| MATHIEU | Physique générale |
| DELOFFRE | Chimie appliquée et Botanique P. C. B. |
| BAYEN | Physique générale |
| DECUYPER | Mathématiques appliquées |

Chargé de cours

| | |
|-------------|--|
| M. WATERLOT | Géologie générale et géographie physique |
|-------------|--|

Chef du secrétariat : M^{lle} BLANCARD de LERY.

INTRODUCTION

Dès les premières semaines de la guerre de 1939, l'accroissement des constructions aéronautiques et des fabrications chimiques intéressant la Défense Nationale entraînait une augmentation considérable de la demande en produits phénoliques utilisés à la préparation des explosifs, des résines synthétiques et des matières plastiques.

On sait, en effet, depuis les travaux de BAEKELAND au début du siècle, que certains phénols sont capables de se condenser avec les aldéhydes, et en particulier avec l'aldéhyde formique, pour donner des masses amorphes, plus ou moins solubles dans les solvants usuels, généralement douées de propriétés thermoplastiques, et dont l'aspect et les qualités essentielles rappellent, dans l'ensemble, ceux des résines naturelles. Ces matières, dites plastiques, véritables résines de synthèse, désignées communément sous les noms de bakélites et de phénoplastes, sont largement utilisées pour la fabrication des pièces moulées, des isolants électriques, des vernis et enduits, du bois contre-plaqué, tous articles consommés sur une grande échelle dans la construction des avions modernes.

Tous les phénols ne sont pas pareillement aptes à subir la condensation avec le formol. Certains d'entre eux, tels que le phénol ordinaire ou ses homologues dont les substituants sont situés en position méta par rapport à l'hydroxyle phénolique, comme le métacrésol ou le xylénol 1-3-5, réagissent aisément avec l'aldéhyde formique. C'est également parmi ces derniers qu'on rencontre ceux qui conviennent à la fabrication des explosifs nitrés, tels que le trinitrophénol ou le trinitrométacrésol. Au contraire, ceux dont les substituants sont placés en position ortho ou para, ne se condensent pas, ou réagissent péniblement avec le formol. L'acide nitri-

que concentré oxyde et détruit leur molécule, sans fournir de dérivés nitrés explosifs.

Des tentatives ont été faites, par le passé, pour condenser avec le formol certaines fractions des phénols supérieurs qui existent en abondance dans le goudron provenant de la carbonisation de la houille à basse ou moyenne température. Il ne semble pas que les résultats obtenus dans cette voie par les fabricants de résines aient été généralement très encourageants. Les causes de ces insuccès, ou tout au moins des difficultés rencontrées, résident sans doute dans la complexité des mélanges de phénols supérieurs, et dans les différences de composition qui existent entre les diverses fractions dites lourdes, qu'on obtient dans le traitement industriel des huiles phénoliques par les procédés habituels de fractionnement. Elles paraissent être dues également à la présence de certaines impuretés capables d'entraver la réaction avec le formol, ou de l'orienter dans un sens indésirable. Celles-ci, parmi lesquelles les bases pyridiques et quinoléiques qui se montrent réfractaires aux méthodes usuelles de purification des phénols, semblent jouer un rôle particulièrement néfaste.

Le présent travail, exécuté dans les Laboratoires de Recherches de la Compagnie des Mines de Bruay, a été commencé au cours de l'hiver 1939-1940. On s'était proposé alors d'isoler et d'identifier les individus chimiques constituant les phénols supérieurs du goudron de basse et moyenne températures de Bruay. En acquérant ainsi une connaissance exacte des constantes physiques et des propriétés chimiques, généralement encore mal connues, de ces phénols purs, on espérait qu'il serait possible ensuite de séparer, par des procédés applicables à l'usine, ceux d'entre eux qui se seraient révélés particulièrement aptes à subir la condensation avec le formol. Tout au moins, comptait-on, en pratiquant un contrôle rigoureux des opérations industrielles de rectification, parvenir à localiser et à concentrer dans certaines fractions, parfaitement définies et facilement reproductibles, ceux des phénols supérieurs convenant à la fabrication des résines de synthèse.

Le désastre de 1940 et l'invasion allemande, survenant quelques mois après que cette étude avait été abordée, au moment où les premiers résultats apparaissaient comme autant d'encourage-

ments à de nouveaux efforts, obligèrent à suspendre les recherches alors en plein développement.

Quelques mois plus tard, cependant, le travail fut repris en lui imprimant une orientation toute différente, et sans se préoccuper désormais d'applications industrielles prochaines. On a estimé, en effet, que la connaissance de l'identité et des propriétés des phénols existant dans le goudron de Bruay, outre qu'elle présentait un intérêt scientifique évident, était de nature à éclairer certains aspects encore obscurs de l'élaboration des produits commerciaux, tels que, par exemple, l'impossibilité où l'on se trouvait de séparer certaines impuretés réfractaires aux traitements classiques de purification. On espérait ainsi, à la lumière de ces recherches, être à même d'apporter ultérieurement des améliorations aux procédés de fabrication appliqués à l'usine. Enfin, l'extraction de certains phénols nouveaux et rares laissait entrevoir l'éventualité de trouver dans un avenir plus lointain, des débouchés nouveaux pour des produits de haute valeur, susceptible d'être utilisés dans des fabrications chimiques spéciales, telles que parfums, produits pharmaceutiques, matières colorantes, révélateurs photographiques, etc.

En tout état de cause, il fut entendu, en plein accord avec la Direction de la Compagnie des Mines de Bruay, que les résultats de ces travaux seraient tenus secrets jusqu'à la libération du territoire et jusqu'à la fin des hostilités, afin de ne procurer à l'ennemi aucun renseignement susceptible de l'aider, en quelque manière que ce soit, dans son effort de guerre.

En publiant à présent nos résultats déjà acquis, nous ne nous imaginons aucunement avoir résolu d'une manière définitive le problème de la connaissance des phénols du goudron de houille. La complexité de ces mélanges est telle que le répertoire complet de leurs constituants, dont beaucoup sont encore aujourd'hui totalement inconnus, ne pourra peut-être un jour être établi qu'en confrontant tous les travaux des innombrables chercheurs d'hier et de demain. Aussi, est-ce en toute modestie qu'après tant d'autres nous apportons notre pierre à ce vaste édifice. Au moins, croirions-nous avoir fait œuvre utile, si ces recherches, entreprises pour satisfaire à des exigences de guerre, étaient de nature à contribuer,

dans la paix retrouvée, au dur labeur de redressement que la France renaissante attend de ses enfants.

Avant d'aborder l'exposé de nos recherches, il nous est particulièrement agréable d'exprimer ici notre profonde et respectueuse gratitude à Monsieur GEORGES, ancien Directeur de la Compagnie des Mines de Bruay, qui, en toutes circonstances, n'a cessé d'encourager nos efforts et de favoriser nos travaux en mettant largement à notre disposition tous les moyens matériels indispensables pour les mener à bien.

Nous remercions aussi très sincèrement Monsieur DUHAMEUX, Président-Directeur Général des Houillères Nationales du Nord et du Pas-de-Calais, et Monsieur BUCHER, Directeur Général-Adjoint, pour la bienveillance dont ils ont fait preuve à notre égard en autorisant la publication de ces recherches.

Nous exprimons également nos plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur LEFEBVRE, Directeur de l'Institut de Chimie Appliquée de la Faculté des Sciences de Lille, qui a accueilli favorablement et suivi ces études, et qui, en acceptant de présider notre jury de thèse, a bien voulu nous accorder la caution de sa haute autorité en matière de chimie de la houille.

Enfin, nous adressons nos sincères remerciements au personnel employé au Laboratoire de Recherches et à la Station d'Essais Semi-Industriels de Bruay, pour le concours intelligent et dévoué qu'il nous a toujours apporté, tant dans la construction des appareils que dans l'exécution des expériences et des mesures.

PREMIERE PARTIE

GÉNÉRALITÉS

CHAPITRE PREMIER

HISTORIQUE

La connaissance des phénols individuels existant dans le goudron de houille est restée, jusqu'à la fin de la guerre de 1914-1918, extrêmement rudimentaire. Très peu d'études sur ce sujet avaient, antérieurement à cette époque, été publiées. A part le phénol ordinaire, découvert par RUNGE dès 1834 (1), et les 3 crésols, isolés plus tard par SCHULZE (2), on avait signalé seulement la présence du xylénol 1-3-5 et du xylénol 1-3-4, caractérisés par SCHULZE sous forme de sels de potassium des acides sulfoniques correspondants (2), et des deux naphthols, isolés également par SCHULZE (3). L'intérêt industriel réduit que semblaient présenter les phénols supérieurs, n'existant d'ailleurs qu'en quantité minime dans le goudron de haute température, n'avait pas attiré jusqu'alors toute l'attention des chercheurs de laboratoire.

Au cours des années qui suivirent la paix de 1919, les nations européennes, pauvres en pétrole, s'orientèrent bientôt vers la recherche de sources nouvelles de carburants. En même temps que se développaient les industries de synthèse et d'hydrogénation et qu'on cherchait à utiliser pour la carburation des produits d'origine agricole (alcool), on vit apparaître et prospérer en Angleterre, en Allemagne et en France les nouvelles techniques de carbonisation de la houille à basse et moyenne températures. Il n'entre pas dans le cadre limité de cette étude de passer en revue les nombreux pro-

cédés qui ont vu le jour depuis une trentaine d'années. Disons seulement que, d'une manière générale, les goudrons qu'ils fournissent se distinguent par certains points essentiels des goudrons de haute température. On y trouve des hydrocarbures appartenant à toutes les séries de la chimie organique : carbures aliphatiques saturés et non saturés, aromatiques et naphthéniques. Ne contenant pas ou seulement très peu de carbone libre, ils ont avec les pétroles bruts de nombreuses analogies, et les carburants qu'on en extrait sont de véritables essences, n'ayant rien de commun avec les classiques benzols de haute température.

Mais, ce qui les caractérise avant tout, c'est l'abondance extraordinaire des phénols qui peuvent atteindre et même dépasser 50 %, parmi lesquels les xylénols et autres phénols supérieurs représentent la plus grande partie.

Il n'est donc pas surprenant que l'étude d'une matière première aussi riche, et désormais si abondante, ait bientôt tenté la sagacité des chimistes de recherches. Les travaux qui ont été publiés jusqu'à présent, et qui appartiennent presque tous à la période de « l'entre deux guerres », sont si abondants qu'il est impossible de les commenter ici avec quelques détails. On se bornera à en mentionner les principaux, en indiquant très brièvement les conclusions essentielles auxquelles ont abouti leurs auteurs.

GLUUD et BREUER (4), en 1917, ont réussi les premiers à caractériser les trois crésols dans le goudron de basse température. Le méta-crésol a été identifié sous la forme de son dérivé trinitré, les deux autres à l'état d'acides phénoxyacétiques.

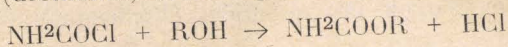
Peu après, FISCHER et BREUER (5) ont trouvé également le phénol ordinaire en très faible quantité.

Quelques années plus tard, WEINDEL (6) fractionna les phénols d'un goudron de basse température en utilisant une colonne* et en opérant sous vide. Il ne put isoler par cette méthode que le β -naphтол qui avait cristallisé dans les fractions distillant entre 280° et 310°. Après examen des autres fractions incristallisables qu'il

* L'auteur ne précise pas quel type de colonne il a employé. Il est à présumer qu'il s'est servi d'un appareil très rudimentaire, à en juger par la médiocrité du classement réalisé.

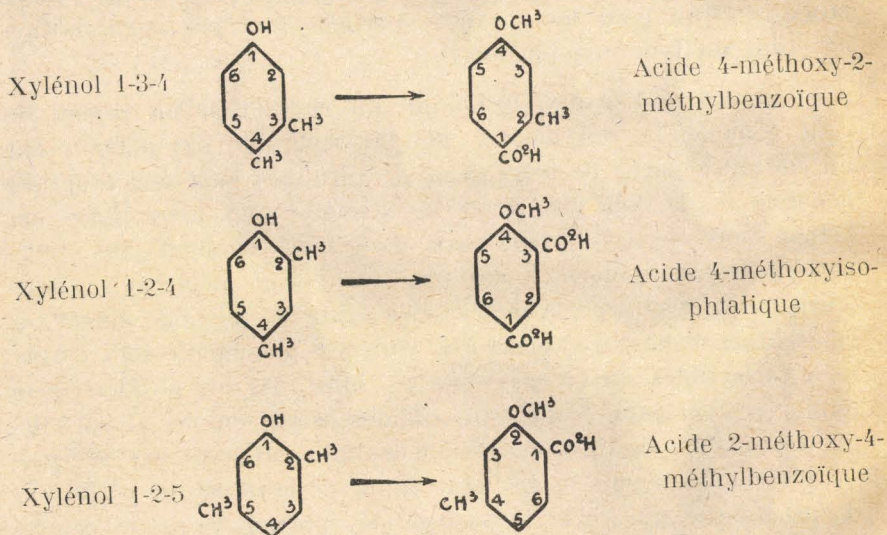
obtint simultanément, il émit un certain nombre de conclusions qui, en fait, ne sont que des hypothèses et ne font guère que souligner la complexité du problème.

En 1923, AVENARIUS (7) fit réagir sur les phénols le chlorure de carbamyle et tenta de caractériser ceux-ci sous forme d'esters carbamiques (uréthanes) et d'allophanates :



Il ne parvint à identifier par cette méthode que le xylénol 1-2-5.

Dans le courant de la même année, SCHÜTZ (8), puis SCHÜTZ, BUSCHMANN et WISSEBACH (9), réussirent à isoler du goudron primaire le phénol, le méta-crésol et le xylénol 1-3-5. Ils identifièrent également l'orthocrésol à l'état d'acide phénoxyacétique et de dérivé tétrabromé, le para-crésol à l'état de benzoate et de dinitroparacrésol, le xylénol 1-3-4 à l'état d'acide phénoxyacétique et d'acide 4-méthoxy-2-méthylbenzoïque, le xylénol 1-2-4 à l'état d'acide phénoxyacétique et d'acide 4-méthoxyisophtalique et le xylénol 1-2-5 à l'état d'acide 2-méthoxy-4-méthylbenzoïque, ces trois derniers acides ayant été obtenus par oxydation permanganique des éthers méthyliques des xylénols.



Vers la même époque, FROMM et ECKARD (10) ont tenté de caractériser les phénols du goudron primaire au moyen de leurs phényluréthanes. Ils n'ont réussi à identifier par cette méthode que le métacrésol. Sans doute le fractionnement préliminaire auquel ils avaient soumis les phénols bruts avait-il été beaucoup trop sommaire, et les phényluréthanes obtenues étaient-elles trop complexes pour pouvoir être purifiées efficacement par cristallisation.

Reprenant quelques années plus tard l'étude des phénols du goudron de basse température, WEINDEL, dans son mémoire publié en 1925 (11), montra que, si on dissout ceux-ci dans une solution de soude et si on agite cette solution avec de l'éther, une partie des phénols passe dans la couche étherée, alors que l'autre partie reste dans la couche aqueuse sodique. Sur la base de cette observation, WEINDEL se crut autorisé à conclure qu'il existe dans le goudron primaire deux types de phénols, les «e-phénols» (phénols extractibles) et les «n-e-phénols» (phénols non extractibles). Les «e-phénols» se distinguent des «n-e-phénols», non seulement par leur extractibilité à l'éther lorsqu'ils sont en solution alcaline, mais encore par leur poids moléculaire moyen plus élevé, leur densité plus faible, leur moindre solubilité dans la soude concentrée. Enfin, les «e-phénols» seraient peu stables par nature. Une simple distillation suffirait pour les convertir partiellement par isomérisation en corps du type «n-e-phénols».

VAVON et ZAHARIA (12-13) ont dit ce qu'il fallait penser de cette légende. Ils ont montré que l'extractibilité des phénols par un solvant à partir de leurs solutions alcalines était une propriété générale de la fonction. Tous les phénols sont extractibles par l'éther dans ces conditions, mais ils le sont d'autant plus qu'ils portent dans leur molécule des substituants plus nombreux et plus lourds. De plus, à poids moléculaire égal, les phénols substitués en position ortho par rapport à l'hydroxyle phénolique sont davantage extractibles que leurs isomères substitués en position méta ou en position para. S'appuyant sur des essais simples et parfaitement probants, ils ont montré que les faits observés par WEINDEL s'expliquent aisément, si on tient compte de la notion de coefficient d'extractibilité qui règle le partage des phénols entre la couche

éthérée et la couche aqueuse alcaline, sans qu'il y ait lieu de faire intervenir la distinction arbitraire entre phénols extractibles et phénols non extractibles.

STEINKOPF et HÖPNER, en 1926 (14), ont extrait les phénols d'un goudron primaire de lignite et les ont fractionnés, en partie sous la pression atmosphérique, en partie sous vide, en utilisant une colonne de rectification dont ils ne précisent pas le type. Après 7 repasses successives, ils ont obtenu 27 fractions, dont seules la première (180°-185°) et les 18 et 19èmes fractions (150°-155° et 155°-160°/14 mm) ont abandonné des produits cristallisés qu'ils ont identifiés comme étant le phénol ordinaire et le β -naphtol. En préparant les phényluréthanes et les acides phénoxyacétiques des diverses fractions et en comparant ces dérivés avec ceux préparés à partir de phénols purs, ils ont identifié le phénol ordinaire, les 3 crésols*, le xylénol 1-3-5, le xylénol 1-2-3 et le paraéthylphénol. Ils réussirent, en outre, à isoler le xylénol 1-3-5 en mettant à profit la faible solubilité de son sel de sodium dans les solutions sodiques concentrées.

Par des méthodes analogues, BRÜCKNER (15) étudia les phénols d'un goudron de cokerie, distillant de 179° à 210°. Après une rectification sommaire sous la pression atmosphérique, il sulfona chaque fraction par l'acide sulfurique concentré, puis soumit les acides sulfoniques à la dissociation fractionnée par la vapeur d'eau surchauffée à des températures croissantes. Dans les produits ainsi séparés, il identifia à l'état d'acides phénoxyacétiques : le phénol ordinaire, les 3 crésols, le xylénol 1-3-4 et le xylénol 1-2-4. Egalement, il isola le xylénol 1-3-5 par cristallisation de son sel de sodium dans la soude à 25 %. En traitant par des méthodes identiques un mélange de xylénols provenant d'un goudron de haute température, distillant de 208° à 235°, BRÜCKNER caractérisa, outre les trois xylénols précédents, l'isomère 1-2-3 et soupçonna la présence du xylénol 1-2-5.

Appliquant sa théorie de l'extractibilité des phénols en solution alcaline par les solvants, ZAHARIA (13) fractionna par extractions répétées au moyen de l'éther et de la soude les constituants

* Le métacrésol a été identifié à l'état de trinitrométacrésol.

phénoliques d'un goudron primaire de la Sarre. Il rectifia ensuite les phénols les plus extractibles — correspondant aux «e-phénols» de WEINDEL — et parvint à identifier parmi ceux-ci, à l'état de dinitrobenzoates et de phényluréthanes, l'orthoéthylphénol, le xylénol 1-2-4 et le méthyléthylphénol 1-4-6*.

Peu après, VAVON et PAIRA (16) montrèrent qu'en soumettant un mélange de deux phénols à des extractions successives par l'éther en présence de soude, il est possible de séparer ceux-ci, à condition que leurs coefficients d'extractibilité soient suffisamment différents. PAIRA (17) appliqua cette méthode aux diverses fractions obtenues dans la distillation fractionnée des phénols d'un goudron primaire de la Sarre. Il réussit ainsi à concentrer, puis à identifier, le phénol ordinaire à l'état de benzoate, les 3 crésols et le xylénol 1-2-4 à l'état de paranitrobenzoates, le méta-crésol et le xylénol 1-3-5 à l'état d'acides phénoxyacétiques, ce dernier ayant également été isolé à l'état pur.

En 1930, SCHULZ et MENGELE (18) éthérifièrent par le sulfate diméthylque les phénols d'un goudron de lignite et fractionnèrent les éthers méthylques par distillation. En traitant ensuite par le brome les fractions obtenues et en saponifiant les éthers au moyen de l'acide bromhydrique, ils parvinrent à identifier, sous forme de dérivés bromés et de leurs acétates, le phénol, le méta-crésol, l'ortho et le métaéthylphénol, les xylénols 1-3-4, 1-2-6, 1-2-4 et 1-2-5, l'orthoisopropylphénol et la pyrocatechine. Il convient cependant de faire certaines réserves sur la valeur de ces identifications. Les auteurs, en effet, n'ont ni isolé les phénols à l'état pur, ni soumis les dérivés cristallisés à l'épreuve du mélange avec des échantillons synthétiques. Ils se sont bornés à faire l'analyse élémentaire des dérivés bromés et à comparer les limites d'ébullition des fractions initiales de phénols ou d'éthers et les points de fusion des dérivés

* Nous avons nous-même fait la synthèse du méthyléthylphénol 1-4-6 (Voir 3ème partie, Chapitre I), pour lequel nous avons trouvé : Température de distillation/760 mm. : 222°75-223°10 ; P. E./10 mm. : 100°4. Observons seulement qu'il paraît surprenant que ZAHARIA ait trouvé ce phénol dans la fraction 210°-215°, à côté du xylénol 1-2-4 qui distille à 211°40-211°60/760 mm. et dont le P. E./10 mm. est 92°5. D'ailleurs, nous avons vérifié que le dinitrobenzoate du méthyléthylphénol 1-4-6 fond à 139°3-139°6, et non à 124°-126° ou à 130°-132°, comme l'indique successivement ZAHARIA aux pages 129 et 141 de sa thèse.

bromés aux données puisées dans la littérature, qui sont quelquefois, surtout en ce qui concerne les points d'ébullition, manifestement inexacts. Nous ne pensons pas que les analogies ou les coïncidences observées constituent des preuves suffisantes de l'identité des individus phénoliques supposés. Ainsi, par exemple, l'identification de l'orthoéthylphénol, du métaéthylphénol et de l'orthoisopropylphénol repose uniquement sur l'analyse élémentaire des dérivés bromés et sur la concordance plus ou moins satisfaisante des points d'ébullition. L'identification du xylénol 1-2-6 ne repose, en fait, que sur l'accord du point de fusion du dérivé tribromé et du point d'ébullition de l'éther méthylique avec les données bibliographiques qui sont, d'ailleurs, uniques et non contrôlées. Elle se trouve, par contre, en contradiction avec la valeur du point d'ébullition, puisque les auteurs pensent avoir trouvé ce phénol, dont le point d'ébullition réel est $201^{\circ}3-201^{\circ}5$ (et non 218° , comme ils l'indiquent par erreur), dans la fraction $210^{\circ}-215^{\circ}$.

Dans tous les travaux publiés jusqu'à cette époque, on s'était borné à faire subir aux phénols bruts ou à leurs éthers méthyliques un fractionnement préliminaire par distillation, puis à transformer les fractions ainsi obtenues en dérivés solides purifiables par cristallisation. ZAHARIA (13) et PAIRA (17) avaient, en outre, superposé au fractionnement par distillation un fractionnement par extractions successives au moyen de l'éther en présence de soude. Toutes ces méthodes avaient permis seulement de caractériser la présence de certains individus existant dans quelques unes des fractions.

Exceptionnellement, de rares phénols (phénol ordinaire, mé-tacrésol, xylénol 1-3-5, β -naphтол) avaient pu être obtenus à l'état pur, mais, d'une manière générale, on n'avait pas réussi à isoler ni à purifier les corps identifiés.

C'est en 1931 que furent publiées les recherches de KRUBER et SCHMITT (19) qui ont abouti à la séparation d'un certain nombre de nouveaux phénols à l'état pur. Bien que les auteurs ne précisent pas quel genre d'appareils de rectification ils ont utilisé, il est cependant évident que leurs colonnes présentaient déjà une bien meilleure efficacité, puisqu'ils ont réussi à isoler, par simple cristallisation, le xylénol 1-3-5, le xylénol 1-3-4, le triméthylphénol 1-2-3-5

(isopseudoçuménol) et le méthyléthylphénol 1-3-5. Par des techniques chimiques appropriées, ils ont séparé également le xylénol 1-2-3, le métaéthylphénol, le paraéthylphénol et le tétraméthylphénol 1-2-3-5-6 (durénol).

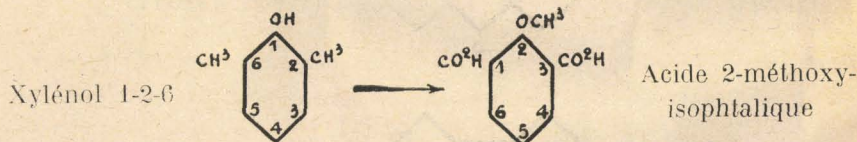
L'année suivante fut déposée en Angleterre par MORGAN et PETTET (20) une demande de brevet relative à un procédé de séparation du xylénol 1-2-5 qui, possédant le même point d'ébullition que le xylénol 1-2-4, passe avec ce dernier à la distillation. La méthode est basée sur la réactivité plus grande du xylénol 1-2-5 envers l'acide sulfurique. Elle comporte la sulfonation sélective de ce dernier, la purification de l'acide sulfonique à l'état de sel ammoniacal par cristallisation, enfin la dissociation de l'acide sulfonique par la vapeur d'eau surchauffée.

En 1935 parut une étude de MORGAN et PETTET (21) décrivant les méthodes utilisées avec succès pour isoler un certain nombre de phénols du goudron de basse température. Après une série de fractionnements serrés sous vide, les auteurs ont séparé dans les fractions phénoliques successives le phénol ordinaire par simple cristallisation, l'orthocrésol en passant par la combinaison moléculaire cristallisée qu'il forme avec l'eucalyptol, le métacrésol par sulfonation sélective suivie de la purification du sulfonate d'ammoniac par cristallisation dans l'eau et de la dissociation de l'acide sulfonique par la vapeur d'eau surchauffée, le paracrésol en passant par la combinaison moléculaire qu'il forme avec la benzidine. Le xylénol 1-2-5 et le xylénol 1-2-4, qui passent ensemble à la distillation, ont été séparés suivant la technique du brevet anglais précité (20). Le xylénol 1-3-5 a été obtenu par sulfonation, dissociation sélective des acides sulfoniques par la vapeur d'eau à 105° et cristallisations répétées du sel de sodium du phénol. Le xylénol 1-3-4 a été isolé des résidus de la dissociation de l'acide sulfonique précédent. En portant la température de dissociation à 111°, l'acide sulfonique du xylénol 1-3-4 se décompose à son tour. Le phénol régénéré a été sulfoné à nouveau, l'acide sulfonique purifié par cristallisation dans l'acide sulfurique à 50 %, et enfin dissocié par la vapeur surchauffée. Le triméthylphénol 1-2-3-5 a été isolé en passant par la combinaison moléculaire qu'il forme avec la xylydine 1-3-5. Le méthyléthylphénol 1-3-5 a été obtenu par sulfonation et

dissociation sélective de l'acide sulfonique par la vapeur d'eau à 103°. Ensuite, le phénol a été condensé avec l'isocyanate de paraxényle. Le paraxénylcarbamate (paraxényluréthane) $C^6H^5C^6H^4NH-COOR$ a été purifié par cristallisation dans le benzène, puis décomposé par l'ammoniaque. Le β -naphtol a été séparé par simple cristallisation, et l' α -naphtol a été isolé dans le résidu de cristallisation de son isomère, en passant par la combinaison moléculaire qu'il forme avec l'acide picrique.

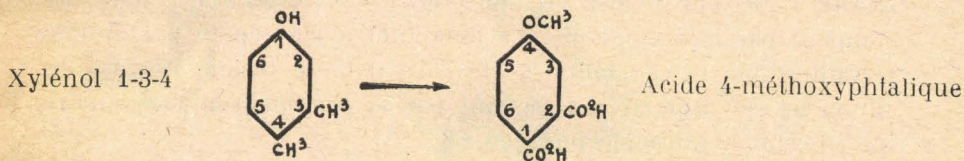
La même année, HARDOUIN (22) s'adressa, pour caractériser les phénols du goudron primaire, à une nouvelle classe de dérivés cristallisés, les acides salicyliques substitués, qu'il prépara en traitant les phénates de soude secs par l'anhydride carbonique sous pression de 10 à 15 atmosphères, puis en isomérisant les carbonates en salicylates par chauffage à une température de l'ordre de 150°-160°. Ayant soumis les phénols bruts extraits du goudron à un fractionnement préliminaire sous la pression atmosphérique, il prépara les acides de chacune des fractions obtenues et les purifia par cristallisations répétées jusqu'à point de fusion constant. Il réussit ainsi à caractériser le métacrésol, le paracrésol, l'orthoéthylphénol, le xylénol 1-2-4 et le xylénol 1-3-4. En plus, il obtint plusieurs acides fondant à point fixe qu'il ne put identifier avec certitude.

Simultanément encore, RAPPOPORT, VASSILIEVA et JIRNOVA (23) étudièrent les phénols d'un goudron primaire de TCHELIABINSK. Parmi les constituants distillant dans l'intervalle 180°-230°, ils identifièrent le phénol ordinaire, les trois crésols et l'orthoéthylphénol à l'état d'acides-phénoxyacétiques, le xylénol 1-2-6 sous la forme de l'acide 2-méthoxy-1-3-isophtalique qui en dérive par oxydation permanganique de son éther méthylique :

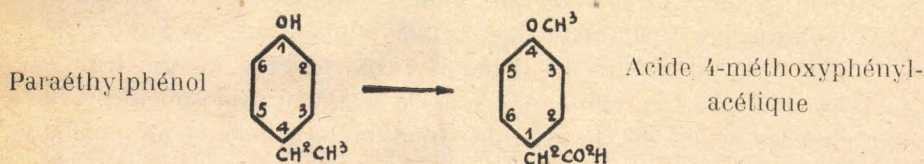


le xylénol 1-3-5 à l'état de dérivé tribromé, le triméthylphénol 1-2-4-6 (mésitol) à l'état de dibromo-3-5-mésitol, le xylénol 1-3-4

comme acide 4-méthoxyphthalique qui en dérive par oxydation permanganique de son éther méthylique :

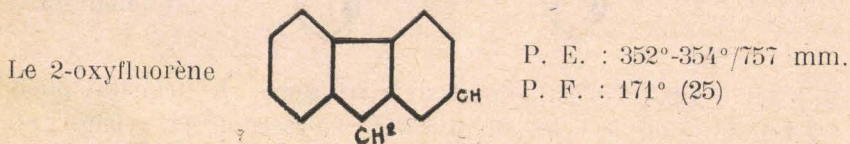
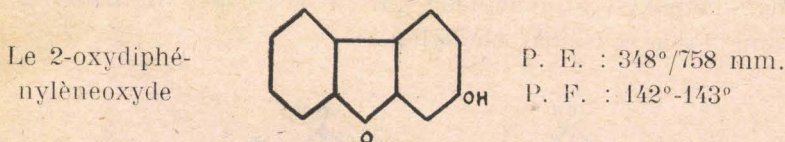
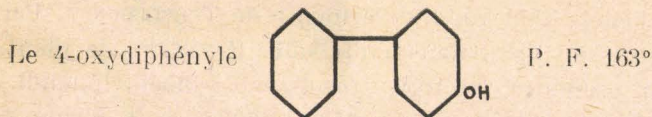


et enfin le paraéthylphénol comme acide 4-méthoxyphénylacétique qui en dérive par oxydation permanganique de son éther méthylique.



De nouveaux individus furent encore isolés l'année suivante par KRUBER (24) dans les huiles anthracéniques et dans les résidus d'essorage de la naphthaline.

Ce sont :



et un diphénol non identifié de point de fusion 135° et de point d'ébullition 341°/755 mm*.

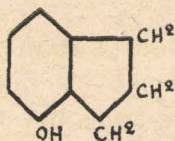
Peu après, le même auteur (26) réussit à séparer aussi le 2-phénanthrol dans les fractions les plus lourdes des huiles anthracéniques :



P. F. : 168°-169°

P. E. : 395°-396°/10 mm.

En 1939, KRUBER et SCHMIEDEN (27) publièrent le résultat de leurs recherches sur les phénols distillant dans l'intervalle 230°-270°. Après avoir rectifié sous vide de grandes quantités de phénols bruts en utilisant des colonnes Raschig, ils soumirent à l'extraction partielle par la soude une fraction distillant entre 245° et 250°. Les phénols les plus facilement extractibles sont ceux dont le caractère acide est le plus marqué. En soumettant de nouveau ces derniers au même traitement, ils obtinrent finalement un phénol cristallisé qu'ils identifièrent, par comparaison avec un échantillon synthétique, comme étant le 4-oxyhydrindène :



P. F. : 50°

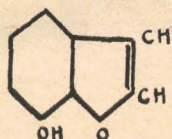
P. E. : 245°/764 mm.

En traitant d'une manière identique une fraction distillant entre 237° et 242°, ils séparèrent un phénol cristallisé qui fut iden-

* Ce diphénol, de formule brute $C_{16}H_{18}O_2$, dont le diéther méthylique fondait à 85° et la di-phényluréthane à 199°-200°, est très probablement le 2-2'-dioxy-3-5-3'-5'-tétraméthylidiphényle, que nous avons nous-même préparé en oxydant par l'air le sel de plomb du xylénol 1-2-4 (Voir deuxième partie, chapitre VIII, page 200).

Ce corps ne préexistait, sans doute, pas dans le produit 220°-240° dont l'a extrait Kruber, mais il aura pris naissance, selon toute vraisemblance, par oxydation par l'air du sel de sodium du xylénol 1-2-4 (P. E./760 mm. : 211°40) au cours de l'extraction des phénols par la soude, grâce à une réaction analogue à celle qui nous a fait trouver le dipseudocuménol (P. E./760 mm. : 351°-352°) dans les phénols 236°0-236°5.

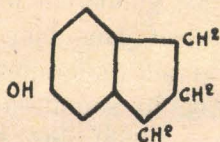
tifié, par comparaison avec un échantillon synthétique, comme étant la 7-oxycoumarone :



P. F. : 43°

P. E. : 240°/770 mm.

Appliquant l'année suivante la même méthode à une fraction phénolique distillant entre 248° et 252°, KRUBER et MARX (28) isolèrent encore le 5-oxyhydrindène :



P. F. : 54°-55°

P. E. : 251°/760 mm.

et le triméthylphénol 1-3-4-5 (Hémelliténol) :

P. F. : 106°

P. E. : 248°/758 mm.

Tous deux furent identifiés par comparaison avec des échantillons synthétiques.

De nouveau, en 1942, la présence du 4-oxyhydrindène fut observée dans un goudron primaire par KAHLES (29) qui caractérisa ce phénol par sa phényluréthane et son acide phénoxyacétique, sans toutefois parvenir à l'isoler à l'état pur.

Enfin le travail le plus récent sur la séparation des phénols du goudron primaire est, à notre connaissance, celui de AGDE et KAHLES (30) qui fut publié en 1944. Les phénols extraits du goudron furent soigneusement fractionnés deux fois avec une colonne WIDMER de 1 m. de longueur. Chacune des fractions a ensuite été traitée en vue d'isoler ses constituants. Les auteurs ont ainsi séparé le phénol ordinaire par simple cristallisation et l'ont caractérisé à l'état d'acide phénoxyacétique. L'orthocrésol a été séparé par l'intermédiaire de la combinaison moléculaire cristallisée qu'il forme avec l'eucalyptol, le métacrésol par sulfonation sélective et dissociation de l'acide métacrésol-sulfonique au moyen de la vapeur d'eau

surchauffée, le paracrésol en mettant à profit la faible solubilité dans l'essence de sa combinaison moléculaire avec la benzidine. Les crésols furent caractérisés également sous forme de leurs acides phénoxyacétiques.

Le xylénol 1-2-5 a été isolé par sulfonation sélective, purification du sulfonate d'ammoniaque par cristallisation dans l'eau et dissociation de l'acide sulfonique par la vapeur surchauffée; le xylénol 1-2-4 en sulfonnant à nouveau le phénol non sulfoné dans l'opération précédente et en dissociant par la vapeur surchauffée l'acide sulfonique, après purification par cristallisation dans l'eau à l'état de sel de potassium.

Les xylénols 1-3-5 et 1-3-4 ont été séparés en mettant à profit la différence existant entre les températures de dissociation de leurs acides sulfoniques.

Le xylénol 1-2-3 n'a pas été obtenu à l'état pur. Il fut seulement caractérisé dans les phénols distillant de 214° à 218°, par transformation en son acide phénoxyacétique, après enrichissement par extraction à la soude et dissociation du phénate de calcium par la vapeur.

Seul des trois éthylphénols, l'isomère méta a été identifié à l'état d'acide phénoxyacétique, après enrichissement, d'abord par extraction à la soude, ensuite par sulfonation fractionnée, purification du sulfonate de potassium par cristallisation dans l'eau et dissociation des acides sulfoniques par la vapeur surchauffée.

Le triméthylphénol 1-2-3-5 a été isolé en passant par la combinaison d'addition qu'il forme avec la xylidine 1-3-5.

Le méthyléthylphénol 1-3-5 a été obtenu par sulfonation sélective et dissociation de son acide sulfonique.

Les essais en vue de caractériser le triméthylphénol 1-2-4-6 (mésitol) n'ont pas apporté de certitude formelle. On a bien obtenu un dérivé bromé dont le point de fusion concorde avec celui du dibromomésitol, mais il n'a pas été possible de l'identifier d'une manière certaine.

Le β -naphтол a été isolé par simple cristallisation et caractérisé par sa phényluréthane. L' α -naphтол a été caractérisé à l'état de picrate et, également, par sa phényluréthane.

Mentionnons encore, avant de clore ce chapitre, l'étude de FRANQUIN parue en 1932 (31), bien qu'elle s'écarte quelque peu du sujet qui nous occupe. Etudiant les eaux de décantation du goudron primaire de Bruay, FRANQUIN y reconnut la présence de phénols à la dose de 4 g, 4 par litre, parmi lesquels le phénol ordinaire comptait pour un tiers et les homologues supérieurs des crésols pour 20 %. Chacun des crésols s'y trouvait en proportion à peu près égale et l'ensemble des trois représentait le complément à 100, soit environ 47 %.

Recherchant également dans ces eaux la présence des diphénols, il ne put caractériser que des traces, soit 0,2 % par rapport aux phénols totaux, de pyrocatechine, ce qui est surprenant en raison de la grande solubilité de ce diphénol dans l'eau.

CHAPITRE II

ORIGINE ET NATURE DU GOUDRON DE L'USINE CARBOLUX A BRUAY. — EXTRACTION DES PHÉNOLS

L'usine de carbonisation de Bruay produit trois genres de goudrons qui correspondent aux trois types d'appareils de carbonisation qu'elle utilise, et aux différentes variétés de houille qu'elle y traite.

Les fours tournants horizontaux continus fonctionnent strictement à basse température. Ils traitent des fines flénues à 30-35 % de matières volatiles et produisent un semi-coke pulvérulent, renfermant encore 15 % de matières volatiles, qui constitue l'un des éléments de la fabrication du Carbolux, combustible solide brûlant sans fumée, pauvre en cendres, et dont l'indice de combustibilité est beaucoup plus élevé que celui des meilleurs cokes de haute température*.

Le régime de température des fours tournants étant de 475°, le goudron qu'ils fournissent est bien réellement du goudron primaire.

Les fours fixes horizontaux à marche discontinue, qui produisent le Carbolux, rappellent dans leur conception générale les classiques fours pour la fabrication du coke métallurgique. Le recyclage d'une partie des gaz brûlés permet de modérer le chauffage et de régulariser la répartition de la chaleur, en ralentissant la

* On désigne sous le nom d'indice de combustibilité le nombre de mg. de combustible brûlé ou gazéifié par litre d'air dans un certain appareil standard. L'indice de combustibilité du carbolux est voisin de 150 mg., celui des cokes de haute température ne dépasse pas en général 100 mg.

combustion des gaz frais. Leur température de régime est de 600°-650° environ. Ils carbonisent un mélange du semi-coke pulvérulent provenant des fours tournants et d'un charbon cru à 35 % de matières volatiles, préalablement broyé.

Enfin, les fours verticaux continus, qui représentent une fabrication accessoire, fonctionnent dans la zone des températures dites moyennes, c'est-à-dire vers 800°-850°. Ils carbonisent une houille crue à 30-35 % de matières volatiles et fournissent un semi-coke aggloméré, dont les propriétés sont intermédiaires entre celles du carbolux et celles du coke d'usine à gaz.

A Bruay, on ne traite pas séparément les goudrons provenant de ces différentes installations. Ils sont stockés ensemble et c'est le mélange qu'on envoie à la distillation.

La composition du goudron mixte peut évidemment varier dans une certaine mesure, suivant l'allure de marche des diverses batteries de fours, subordonnée à la fois aux multiples contingences de la vie de l'usine et aux exigences de la conjoncture industrielle et commerciale. Elle reste cependant, dans l'ensemble, voisine des proportions suivantes :

- 25 Parties de goudron des fours tournants ;
- 45 Parties de goudron des fours horizontaux ;
- 30 Parties de goudron des fours verticaux.

Le traitement du goudron mixte comporte un fractionnement en continu dans deux pipe-stills du type employé pour la distillation des pétroles bruts, et équipés chacun d'une colonne à plateaux, qui fournissent :

1°) L'huile phénolée I, dite encore essence phénolée, qui renferme tous les constituants du goudron distillant au-dessous de 250°. Sa teneur en phénols est de 35 à 40 % en moyenne.

2°) L'huile phénolée II qui distille approximativement de 250° à 300°.

3°) L'huile phénolée III qui distille approximativement de 300° à 400°.

4°) Le brai.

Seuls, les phénols de l'essence phénolée font l'objet d'un traitement complet en vue de l'élaboration des produits commerciaux.

L'extraction des phénols a lieu par agitation avec une lessive de soude à 15-20 %. La solution aqueuse décantée, qui renferme tous les phénols à l'état de sels sodiques, est soumise à une purification consistant à distiller en discontinu une fraction de l'eau qu'elle contient, de manière à entraîner par azéotropisme les impuretés non phénoliques, c'est-à-dire les bases et les hydrocarbures, qui s'y trouvent. Nous verrons plus loin que certaines impuretés existant dans les phénols supérieurs, quoiqu'en principe entraîna- bles par la vapeur d'eau, sont réfractaires à ce traitement.

Ensuite, on procède à la régénération des phénols en saturant la solution alcaline par l'acide carbonique. L'opération est continue et a lieu dans des colonnes garnies d'anneaux Raschig, où la solution des phénols circule en sens inverse d'un courant de gaz des fours à chaux riche en anhydride carbonique. Finalement, les phénols qu'on décante à la base de la colonne sont rectifiés pour en séparer des produits purs : acide phénique et orthocrésol, et des produits commerciaux : métaparacrésols, tricrésols, et différentes fractions contenant les homologues supérieurs, dites xylénols A, B, C.

La distillation des phénols a lieu dans de puissantes rectifi- catrices discontinues travaillant sous vide, dont la dernière en date, et la plus moderne, est capable de traiter en une opération une charge de 40 tonnes. Elle est équipée d'une colonne de 12 m. de hauteur, dont le poids atteint 55 tonnes, et qui comporte 40 pla- teaux de 3 m. 10 de diamètre.

Malgré la puissance de séparation de telles unités, il faut repasser plusieurs fois les fractions obtenues de premier jet pour aboutir aux phénols purs et aux produits techniques, tant est gran- de la complexité des mélanges à traiter.

Jusqu'à présent, nous avons seulement étudié d'une manière approfondie les phénols de l'essence phénolée, et, dans une beau- coup plus faible mesure, ceux de l'huile II. Ceux de l'huile III n'ont encore fait l'objet de notre part d'aucune recherche.

DEUXIEME PARTIE

ÉTUDE GÉNÉRALE DES PHÉNOLS DU GOUDRON DE BRUAY

CHAPITRE PREMIER

MÉTHODES USUELLES D'INVESTIGATION

Dans ce chapitre nous avons groupé les méthodes que nous avons mises régulièrement en œuvre pour isoler et pour identifier les phénols du goudron de Bruay. Les descriptions que nous en donnons ici nous dispenseront d'y revenir ultérieurement, lors des applications qui en seront faites aux différents cas particuliers.

— I —

FRACTIONNEMENT

De tous les traitements applicables aux mélanges liquides complexes en vue d'en séparer les constituants, c'est la distillation fractionnée qui apparaît comme le plus simple à mettre en œuvre. Tous les chercheurs qui ont étudié les phénols du goudron ont commencé par fractionner les produits bruts. Or, si on considère les résultats de ces fractionnements (voir chapitre : Historique), il faut bien convenir qu'ils ont été bien minces et trop souvent tout à fait décevants.

La séparation des phénols par rectification fut tenue longtemps pour impraticable. ZAHARIA (13) considérait la distillation

fractionnée comme capable de donner tout au plus des fractions de composition un peu moins complexe que celle du mélange primitif. PAIRA (17) constatait dans sa thèse que tous les auteurs étaient d'accord pour affirmer qu'on se trouvait dans l'impossibilité d'isoler des corps purs par simple fractionnement. Et il citait, comme un véritable succès, le travail de MORGAN et SOULE (32) qui affirmaient avoir pu séparer, par quinze fractionnements successifs, le phénol et les crésols de leurs homologues supérieurs. Dans la suite, cependant, des résultats un peu meilleurs, quoiqu'encore très incomplets, furent obtenus par KRUBER et SCHMITT (19) qui réussirent à isoler par rectification et cristallisation le xylénol 1-3-5, le xylénol 1-3-4, le triméthylphénol 1-2-3-5 et le méthyléthylphénol 1-3-5.

L'extrême complexité des phénols bruts et les très faibles écarts existant entre les points d'ébullition des individus qui les composent rendent évidemment leur séparation extrêmement malaisée. Ainsi, si on considère seulement les phénols que nous avons réussi à isoler dans la zone de distillation des xylénols, on comprendra que la résolution de tels mélanges pose des problèmes de rectification particulièrement délicats :

| | P.E./10 mm. | P.E./760 mm. |
|-------------------------------|-------------|--------------|
| Xylénol 1-2-5 | 92°3 | 211°30 |
| Xylénol 1-2-4 | 92°5 | 211°45 |
| Xylénol 1-2-3 | 96°2 | 217°80 |
| Triméthylphénol 1-2-4-6 | 96°5 | 221°60 |
| Paraéthylphénol | 100°4 | 218°90 |
| Mélaéthylphénol | 100°5 | 218°90 |
| Xylénol 1-3-5 | 103°2 | 221°05 |
| Méthyléthylphénol 1-2-4 | 104°4 | 227°75 |
| Paraisopropylphénol | 107°2 | 229°10 |
| Xylénol 1-3-4 | 107°3 | 227°70 |

Au fur et à mesure qu'on s'élève dans la série des phénols supérieurs, la complexité des mélanges devient, bien entendu, de plus en plus grande, par suite de la multiplication du nombre des

isomères. Pour fractionner avec succès de pareils mélanges, il est donc indispensable d'utiliser des dispositifs de rectification extrêmement efficaces. Or, il est bien connu que la puissance* des appareils de rectification dont on dispose généralement dans les laboratoires laisse souvent à désirer, et est loin, en tout cas, d'atteindre celle des colonnes industrielles à plateaux. C'est là, n'en doutons pas, la raison dominante des échecs subis par beaucoup de ceux qui nous ont précédé.

Avant d'aborder la rectification des phénols supérieurs, nous nous sommes efforcé de réaliser des colonnes de laboratoire dont la puissance soit comparable en tous points à celles des colonnes industrielles. En nous inspirant du principe de ces dernières, nous avons réussi à construire un type d'appareil de laboratoire dérivé des colonnes industrielles à plateaux perforés, dont le fonctionnement nous a donné entière satisfaction. Les plateaux sont constitués par des paniers de toile métallique obtenus par emboutissage dans une matrice et équipés d'un trop-plein en verre formant garde de liquide. Ils sont ensuite introduits à glissement doux dans un tube de pyrex parfaitement calibré. On réalise ainsi des colonnes (Figure I) commodes à construire et peu coûteuses, qui joignent à une excellente solidité une grande facilité de nettoyage et de démontage.

Les applications de ces colonnes sont extrêmement générales. Elles peuvent être utilisées aussi bien pour les opérations discontinues que pour la rectification en continu. Il est possible d'y souder des tubulures latérales permettant d'introduire des liquides en n'importe quel point, d'y prélever des vapeurs, d'y placer des thermomètres, etc... On peut les employer pour des rectifications à la pression atmosphérique ou sous pression réduite. Dans ce cas, il est préférable d'employer des plateaux en toile métallique à mailles relativement fines et de perforer ceux-ci d'un grand nombre de trous, de manière à réduire au minimum la chute de pression de part et d'autre des plateaux et à éviter ainsi le risque d'engor-

* Rappelons qu'on entend par puissance d'une colonne de rectification son efficacité, c'est-à-dire son pouvoir de séparer plus ou moins parfaitement un mélange donné en ses constituants, et non le poids de vapeurs de ce mélange qu'elle est capable de traiter dans l'unité de temps.

gement. De telles colonnes sont utilisables dans des intervalles de température extrêmement étendus. Nous avons réussi à rectifier sans difficulté, sous la pression atmosphérique, avec une colonne à 20 plateaux, simplement calorifugée par double enveloppe d'air, des phénols distillant dans l'intervalle 235°-240°.

Le montage habituel comporte l'emploi d'un condenseur réfrigérant avec retour, en tête de colonne, d'une partie du distillat. Cependant, lorsqu'on ne dispose que d'une faible quantité de produit à rectifier et qu'on doit, par conséquent, utiliser une colonne de très petit diamètre, ou lorsqu'on doit distiller des liquides de point d'ébullition élevé sous la pression atmosphérique, il est avantageux de supprimer la tuyauterie de retour en tête de colonne, la simple condensation partielle qui se produit dans le col de cygne assurant une rétrogradation suffisante au sommet de la colonne.

Tous les fractionnements sous vide ont été exécutés sous la pression uniforme de 10 mm. de mercure. Bien qu'on disposât d'une pompe à vide capable de donner une pression résiduaire très inférieure à celle qui a été choisie, il ne nous a pas paru souhaitable de rectifier sous un vide plus poussé.

En effet, considérons un ensemble constitué par un ballon contenant le liquide à rectifier, surmonté d'une colonne de 20 plateaux. La perte de charge étant d'environ 20 mm. d'eau, soit 1 mm, 47 de mercure, par plateau, la pression régnant dans le ballon où a lieu la distillation sera de $(1,47 \times 20) + 10$, soit 39 mm, 4, si on travaille sous une pression résiduaire de 10 mm. en tête de colonne, et de $(1,47 \times 20) + 5$, soit 34 mm, 4, si on travaille sous une pression résiduaire de 5 mm. en tête de colonne.

Cet écart de 5 mm, situé dans la zone des pressions voisines de 35 à 40 mm. de mercure, ne modifierait que de deux ou trois degrés la température d'ébullition du liquide dans le ballon, et la distillation des phénols les plus lourds n'en serait pratiquement pas facilitée. Au contraire, en tête de colonne, l'abaissement de la pression de 10 mm. à 5 mm. conduirait au doublement du volume de vapeur à admettre au condenseur et provoquerait un abaissement de la température de distillation d'une quinzaine de degrés. Enfin, l'expérience a montré qu'il est beaucoup plus facile de ré-

gler et de maintenir constant le vide à 10 mm. qu'à 5 mm., les perturbations accidentelles, et en particulier les variations de la vitesse de rotation de la pompe en fonction des irrégularités du courant électrique, affectant d'autant plus profondément les températures d'ébullition qu'on distille sous un vide plus poussé.

Le réglage du vide avait lieu au moyen d'un dispositif très simple qui nous a donné toute satisfaction. Une légère rentrée d'air était ménagée sur l'aspiration de la pompe et réglée *grosso modo* au moyen d'un robinet R_1 (Figure 2), de manière à rendre la pression résiduaire sur l'ensemble des appareils un peu inférieure à 10 mm. On ajustait ensuite celle-ci exactement à 10 mm. en étranglant l'aspiration de la pompe au moyen d'un robinet sensible R_2 .

L'emploi de manomètres à mercure pour le contrôle du vide s'est révélé très incommode et a dû être écarté. L'observation des températures d'ébullition, avec une précision de l'ordre du dixième de degré, suppose, dans la zone des pressions voisines de 10 mm, l'appréciation de variations du niveau du mercure de l'ordre du vingtième de mm, qui ne sont perceptibles qu'à un observateur très entraîné et au moyen d'une excellente loupe. Il est évident que de telles mesures ne peuvent être faites à tout instant de la journée, et ceci pendant plusieurs années consécutives. De plus, malgré toutes les précautions prises (nettoyage du tube manométrique au mélange sulfochromique, emploi de mercure pur qualité R. P.), le verre ne tardait jamais à se ternir au niveau du mercure, ce qui gênait l'observation du ménisque et obligeait à de fréquents démontages et nettoyages de l'appareil.

Cette difficulté fut résolue en portant à l'ébullition à reflux, sous le vide de l'installation, un liquide de référence dont on observait la température d'ébullition. Cette indication étant instantanée et facile à suivre des yeux, il suffisait d'agir, si nécessaire, sur le réglage du vide, de manière à ramener la température d'ébullition à sa valeur correcte, ce qui ne présentait aucune difficulté.

Comme liquide de référence, nous avons choisi le salicylate de méthyle, dont nous avons mesuré une fois pour toutes la tem-

pérature d'ébullition sous la pression de 10 mm.^{*}, en nous entourant de toutes les précautions usitées en pareil cas. Ces mesures ont été exécutées en utilisant successivement un manomètre en U à branche fermée et un manomètre à cuvette. Les surfaces du mercure étaient observées avec une forte loupe.

Les raisons qui nous ont dicté le choix du salicylate de méthyle étaient les suivantes : C'est un corps très stable qui peut être maintenu pratiquement indéfiniment à sa température d'ébullition sous vide sans subir aucune altération. Après plusieurs milliers d'heures d'ébullition à reflux sous la pression de 10 mm, nous n'avons observé aucune modification du point d'ébullition. Il attaque très peu les bouchons de caoutchouc. Enfin, nous disposons d'une quantité importante de salicylate de méthyle du commerce, que nous avons de nouveau rectifié très soigneusement avec des colonnes à plateaux, d'abord à la pression atmosphérique, puis sous vide. Nous avons trouvé, pour le point d'ébullition sous la pression de 10 mm. de mercure, la valeur 94°65.

Les autres constantes physiques de notre produit étaient les suivantes :

P. F.

α : — 1°05 ; β : — 7°95 ; γ : — 12°80 ; δ : vers — 23° à — 24°

$$d_{15}^{15} = 1,1915$$

Température de distillation/760 mm. :

5 % à 223°05 ; 50 % à 223°15 ; 95 % à 223°75

* Nous avons pensé d'abord déterminer le point d'ébullition du salicylate de méthyle sous la pression de 10 mm. par comparaison avec un ou plusieurs corps dont le point d'ébullition sous cette pression était exactement connu. Comme corps de référence, nous avons choisi l'aniline et l'alcool benzylique, dont les points d'ébullition sous 10 mm, mesurés par Kahlbaum (33), seraient respectivement 69°2 et 92°6. Les résultats que nous avons obtenus nous ont conduit à mettre en doute l'exactitude des mesures de Kahlbaum. En effet, par comparaison avec l'alcool benzylique, nous avons trouvé, comme point d'ébullition du salicylate de méthyle sous 10 mm, 95°95. Par comparaison avec l'aniline, nous avons trouvé seulement 93°7. Enfin, nous avons comparé au point d'ébullition de 94°65 sous 10 mm, que nous avons nous-mêmes trouvé par mesure directe pour le salicylate de méthyle, les points d'ébullition de l'alcool benzylique et de l'aniline sous la même pression. Nous avons trouvé respectivement 91°6 et 70°15, soit, par conséquent, des écarts respectifs de — 1° et + 0°95 par rapport aux valeurs de Kahlbaum.

Au cours de la purification du salicylate de méthyle, nous avons contrôlé la pureté de notre produit par des mesures de point de fusion. Nous avons constaté alors qu'il présente un cas très net de polymorphisme. La forme α fondant à $-1^{\circ}05$, s'obtient généralement en faisant cristalliser le produit rectifié sous vide. La forme β , qui fond à $-7^{\circ}95$, apparaît lorsqu'on refroidit fortement dans la neige carbonique le liquide rectifié sous la pression atmosphérique, tout en agitant constamment le contenu du tube avec un thermomètre. C'est la plus facile à obtenir et, à notre connaissance, la seule qui était décrite jusqu'à présent. La forme γ , fondant à $-12^{\circ}80$, s'obtient dans des conditions analogues, mais en agitant peu le liquide de manière à favoriser une forte surfusion. En amorçant successivement le même échantillon avec des cristaux de chacune des trois formes, nous avons réussi à obtenir l'une après l'autre les 3 cristallisations à $-1^{\circ}05$, à $-7^{\circ}95$ et à $-12^{\circ}80$.

Enfin, il existe une quatrième forme cristalline δ , dont le point de fusion est très voisin de -23° ou -24° . Nous ne l'avons obtenue que très rarement et n'avons jamais réussi à la conserver suffisamment longtemps pour en mesurer le point de fusion d'une manière précise. En effet, à cette température, un germe de la forme α ou de la forme β ne tarde pas à apparaître dans la phase liquide, ce qui entraîne la prise en masse instantanée du produit, accompagnée d'une brusque élévation de la température.

Le dispositif de soutirage des distillats permettait de faire tous les coupages désirés et d'extraire les fractions sans interrom-

Les échantillons d'alcool benzylique et d'aniline que nous avons utilisés provenaient du commerce. Nous les avons de nouveau rectifiés soigneusement sous la pression atmosphérique. Leurs constantes physiques étaient alors les suivantes :

Alcool benzylique P. F. — $15^{\circ}4$ $d_{15}^{15} = 1,0512$

Température de distillation /760 mm. :

5 % à $205^{\circ}45$; 50 % à $205^{\circ}55$; 95 % à $205^{\circ}70$

Aniline P. F. — $6^{\circ}4$ $d_{15}^{15} = 1,0275$

Température de distillation /760 mm. :

5 % à $184^{\circ}15$; 50 % à $184^{\circ}20$; 95 % à $184^{\circ}35$

pre les rectifications et sans apporter aucune perturbation à la marche des appareils.

La pompe à vide construite par la Compagnie Générale de Radiologie était du type rotatif à palettes. Le corps de pompe fonctionnait immergé dans un bain d'huile. Pour protéger cette huile contre toute introduction éventuelle de vapeurs volatiles ou d'humidité, on avait disposé sur la tuyauterie d'aspiration une colonne de soude caustique solide, une colonne de chlorure de calcium et une colonne de charbon actif.

La figure 2 donne une vue d'ensemble de l'installation qui permettait de poursuivre simultanément plusieurs rectifications sous vide.

Les fractionnements ont été conduits en se conformant aux règles classiques de la distillation fractionnée. On fait d'abord un premier fractionnement en recueillant séparément les distillats passés dans des intervalles de température donnés : de t_1 à t_2 , de t_2 à t_3 , de t_3 à t_4 , etc...

Dans les repasses suivantes, on charge d'abord seulement la première fraction, passés de t_1 à t_2 , puis on distille jusqu'à ce que la température en tête de colonne ait atteint t_2 . A ce moment, on charge la seconde fraction passée de t_2 à t_3 . Lorsque la température atteint t_3 , on charge la troisième fraction passée de t_3 à t_4 , etc...

On continue ainsi par tours successifs, jusqu'à ce qu'une nouvelle repasse ne modifie plus sensiblement l'importance respective des fractions, ce qui montre qu'on a atteint la limite de fractionnement qui est conditionnée par la puissance de la colonne utilisée, par le volume nuisible* de l'appareil et par l'importance respective des fractions à repasser.

Si le mélange à rectifier contient des corps cristallisables, ce qui est souvent le cas des phénols supérieurs, il arrive généralement que ceux-ci atteignent, dans les fractions correspondant à

* Nous entendons par volume nuisible, le volume minimum de vapeur et de liquide nécessaire pour assurer le remplissage de l'appareil et son bon fonctionnement. Il est évident que plus le volume nuisible sera réduit, plus grande sera l'efficacité du fractionnement.

leur point d'ébullition, une concentration telle qu'ils ne tardent pas à cristalliser. Dans ce cas, on filtre et on essore soigneusement les cristaux, et les eaux-mères sont remises à la place qu'occupait la fraction filtrée dans la série des fractions successives. Au tour suivant a lieu une nouvelle cristallisation. On sépare encore les cristaux et on continue ainsi, jusqu'à ce qu'une nouvelle repasse ne provoque plus aucune cristallisation.

Les bilans des fractionnements sont donnés sous forme de tableaux et de diagrammes, sur lesquels on porte en abscisses l'avancement de la distillation, c'est-à-dire le poids de distillat recueilli à chaque instant, rapporté au poids total de la charge initiale (% de la charge), et en ordonnées la température de distillation. La présence des corps purs ou des mélanges de corps à point d'ébullition identique apparaît ainsi sous forme de paliers plus ou moins horizontaux, et les fractions intermédiaires comme portions de courbe formant avec l'axe des abscissés des angles d'autant plus voisins de 90° que la rectification a été plus efficace. Si, au cours de celle-ci, on a séparé des produits cristallisés, ceux-ci sont portés au bilan général à l'actif de la fraction qui leur a donné naissance.

Indiquons enfin, pour terminer, qu'au cours de nos fractionnements nous n'avons jamais observé de cas d'azéotropisme entre phénols supérieurs.*

Mentionnons encore que nous disposions d'une installation semi-industrielle de rectification sous vide comprenant une chaudière de 300 litres de capacité équipée d'une colonne de 40 plateaux de diamètre 200 mm. portant chacun 2 calottes à bords dentés. Le dispositif de soutirage des distillats permettait de faire tous les coupages désirés sans interrompre la distillation et sans

* Au moment de faire procéder à l'impression de cet ouvrage, nous devons signaler qu'au cours d'une étude ultérieure nous avons cependant mis en évidence l'existence de quelques cas d'azéotropisme positif entre phénols supérieurs. Le système Paracrésol-Xylénol 1-2-6 admet un azéotrope orthobare de point d'ébullition 201°05, renfermant environ 30 % de paracrésol. Egalement les systèmes Mésitol-Métaéthylphénol et Paracrésol-Orthoéthylphénol, bien que n'étant pas azéotropiques sous la pression de 10 mm., ni sous celle de 760 mm, le sont effectivement sous des pressions intermédiaires, par exemple 200 mm. pour le premier, 100 mm. pour le second.

apporter aucune perturbation au régime de marche de l'appareil. Cette installation nous a évité dans bien des cas de grandes pertes de temps en nous permettant de faire subir un ou plusieurs fractionnements préliminaires aux phénols fournis par l'usine, de manière à ne traiter ensuite au laboratoire que des matières premières déjà bien sélectionnées.

— II —

THERMOMÈTRES

Les thermomètres utilisés dans les fractionnements sous vide ou même à la pression atmosphérique, ou pour les mesures des températures d'ébullition ou des points de fusion, étaient gradués en 1/10 de degré. L'amplitude de l'échelle était de 60°. Les 7 graduations suivantes permettaient donc de couvrir tout l'intervalle des températures, depuis — 30° jusqu'au delà de 300° :

| | |
|-----------------|-----------------|
| — 30° à + 30° | + 150° à + 210° |
| 0° à + 60° | + 200° à + 260° |
| + 50° à + 110° | + 250° à + 310° |
| + 100° à + 160° | |

Le principal avantage de ces thermomètres à échelle de faible amplitude était surtout de réduire considérablement l'importance de la correction d'émergence, qui est toujours extrêmement aléatoire, en raison de l'impossibilité où on se trouve de connaître avec certitude la température moyenne exacte de la colonne émergente. Il est donc très important de n'avoir à appliquer que des corrections minimales.

La correction d'émergence a été calculée, suivant les indications du constructeur, en appliquant la formule :

$$T = t + n \alpha (t - \theta)$$

dans laquelle :

T = température vraie ;

t = température lue ;

l = longueur exprimée en degrés de la colonne de mercure émergente ;

α = coefficient de dilatation apparente du mercure dans le verre, soit 0,000155, d'après le constructeur des thermomètres.

θ = température moyenne de la colonne de mercure émergente.

Cette dernière température était mesurée en accolant au thermomètre principal un petit thermomètre fin auxiliaire, de telle façon que le réservoir de ce dernier était situé à mi-hauteur de la colonne de mercure émergente.

Pour la mesure des températures inférieures à -30° , on utilisait un thermomètre au toluène gradué en degrés.

— III —

EXTRACTION FRACTIONNÉE PAR LA SODRE

Les phénols sont tous des acides très faibles. Ils sont déplacés de leurs sels par l'acide carbonique. Tous les phénates alcalins sont fortement hydrolysés :



Néanmoins, le degré de dissociation n'est pas le même pour tous les phénates. Boyd (34) a mesuré la vitesse de saponification de l'acétate de méthyle par les solutions de certains phénates de sodium. Elle est d'autant plus grande que le sel de sodium est plus dissocié, c'est-à-dire que l'acidité du phénol considéré est plus faible. Il donne les valeurs suivantes de la constante de dissociation* de quelques phénols en solution aqueuse, à 25° et à la concentration N/32 :

* La constante de dissociation est définie par la relation $K = \frac{[\text{ROH}]}{[\text{RO}][\text{H}]}$. Elle exprime le nombre de molécules dissociées en ions et, par suite, le degré d'acidité d'un phénol.

| | K (25°) |
|---------------------|--------------------------|
| Phénol | 1,15 × 10 ⁻¹⁰ |
| Métacrésol | 0,98 |
| Paracrésol | 0,67 |
| Orthocrésol | 0,63 |
| Xylénol 1-3-4 | 0,52 |
| Xylénol 1-2-5 | 0,48 |
| Carvacrol | 0,45 |
| Xylénol 1-2-4 | 0,34 |
| Thymol | 0,32 |
| Pseudocuménol | 0,28 |
| Mésitol | 0,17 |

KRUBER et SCHMITT (19) mirent à profit les différences existant entre le degré d'acidité des phénols pour réaliser des enrichissements par extraction partielle au moyen de la soude. Plus tard, KRUBER et SCHMIEDEN (27) et KRUBER et MARX (28) réussirent à isoler le 4-oxyhydrindène, la 4-oxycoumarone, le 5-oxyhydrindène et le triméthylphénol 1-3-4-5 (Hémelliténol) en soumettant les fractions contenant ces corps à des extractions successives par la soude. Les phénols dont le caractère acide est le plus marqué passent en solution sodique dès les premières extractions, les phénols les moins acides se rassemblent, au contraire, dans les produits extraits en dernier lieu.

A vrai dire, la méthode des extractions successives de KRUBER ne permet pas de réaliser de réelles séparations. On obtient seulement un enrichissement des premières fractions et, lorsque le corps ainsi enrichi est cristallisable, il arrive qu'on puisse l'amener à cristalliser par simple refroidissement. Nous avons pensé qu'il serait possible d'accroître beaucoup l'efficacité du procédé en appliquant le traitement à chaque fraction plusieurs fois consécutives, exactement comme on repasse à plusieurs reprises les fractions obtenues dans une distillation fractionnée. La méthode que nous avons élaborée est, en effet, calquée sur le principe de la rectification fractionnée.

Le mode opératoire est le suivant :

On charge dans une ampoule à décantation la fraction phénolique à traiter, diluée de son volume de benzène, et on l'agite avec un volume de soude à 2 % calculé de manière à extraire une fraction aliquote, par exemple 1/20, des phénols totaux. On sépare la couche inférieure aqueuse et on la sature d'acide carbonique. Le phénol qui décante est extrait au benzène. Ensuite, on distille le benzène, puis le phénol lui-même. On ajoute alors dans l'ampoule un nouveau volume de soude à 2 % égal au premier, on agite et on traite la couche aqueuse comme précédemment. L'opération est répétée jusqu'à ce qu'une nouvelle quantité de soude n'emporte plus de phénol. On distille alors le benzène qui reste dans l'ampoule. Comme résidu on sépare les impuretés non phénoliques, si le produit traité contenait de telles impuretés. On obtient ainsi une série de fractions classées par ordre d'acidité décroissante, les constituants les plus acides étant concentrés dans les premières fractions, les constituants les moins acides dans les dernières. Ensuite, on procède à un deuxième tour d'extraction. Pour cela, on charge dans une ampoule les premières fractions obtenues dans le traitement précédent, par exemple les fractions 1, 2 et 3, qu'on dilue par leur volume de benzène et qu'on agite avec un volume de soude à 2 % suffisant pour extraire de nouveau une fraction. On traite la couche aqueuse comme indiqué plus haut, puis on recharge dans l'ampoule la fraction 4, on agite avec une nouvelle portion de soude à 2 % et on traite encore la couche aqueuse de la même manière. On recharge ensuite la fraction 5, puis une à une, toutes les fractions consécutives, en agitant chaque fois avec un volume de soude suffisant pour extraire une fraction. L'opération est terminée lorsque, toutes les fractions ayant été rechargées, une nouvelle extraction par la soude n'emporte plus de phénol. On obtient ainsi une nouvelle série de fractions dont les premières ont subi un enrichissement supplémentaire en constituants à forte acidité, et les dernières en constituants à acidité faible.

On peut ainsi donner autant de tours d'extraction fractionnée qu'on le désire, jusqu'à ce qu'un nouveau tour ne modifie plus la composition des fractions, ce qui ressort, par exemple, de la mesure des densités.

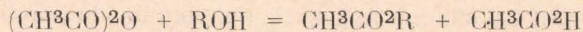
Si, au cours des extractions, un ou plusieurs des phénols présents dans le mélange peut être amené à cristalliser dans certaines fractions, on sépare les cristaux formés et on remet les eaux-mères à la place qu'occupaient les fractions filtrées dans la série des fractions successives. Le parallélisme avec notre méthode de rectification fractionnée, combinée avec la séparation des individus cristallisés, telle qu'elle est décrite plus haut, est ainsi complet.

— IV —

PRÉPARATION ET SAPONIFICATION DES ESTERS ACÉTIQUES

Certains phénols dont les points d'ébullition sont identiques donnent naissance à des esters acétiques qui peuvent être séparés par rectification fractionnée. Ceci est le cas, par exemple, des couples xylénol 1-2-4 et xylénol 1-2-5, méta et paraéthylphénol. Il suffit ensuite, de régénérer par saponification de son acétate chacun des phénols isolés à l'état d'ester.

L'acide acétique anhydre à l'ébullition ne réagit pas sur les phénols. Même en présence d'un catalyseur d'estérification, tel que l'acide sulfurique, la réaction est quasi nulle. L'anhydride acétique seul est également sans action, mais, en présence d'un catalyseur, la réaction est très rapide à la température ordinaire :

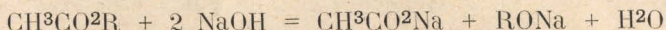


Pour préparer les acétates des phénols, nous avons adopté la méthode suivante : le phénol à estérifier est additionné d'une petite quantité d'anhydride acétique et de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. La réaction est immédiate et se produit avec un fort dégagement de chaleur. On ajoute ensuite, peu à peu, suffisamment d'anhydride pour estérifier la totalité du phénol, en refroidissant, si nécessaire, entre chaque addition. Quand la réaction est terminée, on neutralise l'acide sulfurique par la soude et on chauffe quelques minutes à l'ébullition à reflux en présence d'eau, pour hydrolyser, s'il y a lieu, l'excès d'anhydride. On ajoute alors

du benzène, on sépare la couche benzénique qu'on désacidifie par lavage à la soude très diluée, on chasse le benzène et on distille l'acétate.

La saponification a lieu très simplement, de la manière suivante :

L'acétate est placé dans un ballon et, tout en agitant à la main, on ajoute par petites portions la quantité de soude dissoute dans son poids d'eau, théoriquement nécessaire pour transformer l'ester en phénate et en acétate de sodium :



La réaction n'est pas immédiate, mais, lorsqu'elle se produit après quelques instants, elle est très violente et dégage beaucoup de chaleur, aussi est-il préférable, pour éviter tout emballement, d'attendre, pour ajouter chaque portion de soude, que la réaction de la portion précédente soit calmée, et de refroidir, s'il y a lieu. Quand toute la soude a été ajoutée et que le dégagement de chaleur a cessé, on chauffe encore quelques minutes le mélange au bain-marie, on dilue par suffisamment d'eau pour obtenir une solution claire à froid qu'on sature d'acide carbonique. Le phénol qui se sépare est extrait au benzène, lavé avec un peu d'eau, puis on distille le benzène et, finalement, le phénol lui-même.

Le rendement des opérations d'estérification et de saponification est pratiquement quantitatif.

CHLORURATION ET SULFONATION SÉLECTIVES

Le chlore, comme le brome, réagit par substitution sur les phénols. La réaction a lieu aux dépens des atomes d'hydrogène situés en position para et en position ortho de l'hydroxyle phénolique. En l'absence de catalyseur, les atomes d'hydrogène situés en position méta ne participent pas à la réaction. Si on utilise une

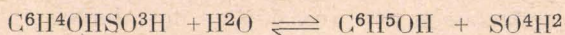
quantité de chlore au plus suffisante pour donner un monochlorophénol, on trouve que le produit chloré obtenu est surtout constitué par le dérivé para, l'isomère ortho ne se formant simultanément qu'en beaucoup plus petite quantité. Il est probable que le voisinage d'un groupe hydroxyle crée un certain empêchement stérique qui rend la réaction moins aisée.

Si maintenant on soumet à la chloruration partielle un mélange de deux phénols, dont l'un porte un substituant en position para et dont l'autre n'en porte pas, comme par exemple le xylénol 1-2-4 et le xylénol 1-2-5, et si on sépare ensuite par rectification les phénols non attaqués, on constate à l'analyse que la proportion de l'isomère substitué en para (xylénol 1-2-4) a augmenté. Comme on pouvait s'y attendre, le chlore a réagi de préférence en position para, c'est-à-dire qu'il a attaqué sélectivement le xylénol 1-2-5.

Nous avons réussi par cette méthode à isoler le xylénol 1-2-4 de son mélange eutectique avec le xylénol 1-2-5.

L'action de l'acide sulfurique sur les phénols est analogue à celle du chlore. Si le phénol ne porte pas de substituant en position para, on obtient surtout l'acide parasulfonique. Dans le cas des mélanges de phénols, si la quantité d'acide sulfurique est insuffisante pour sulfoner la totalité des constituants, l'attaque a lieu, de préférence, aux dépens de ceux d'entre eux qui ne portent pas de substituants en position para. La méthode a été proposée pour séparer industriellement les mélanges de méta et de para-crésol (35) et ceux de xylénol 1-2-4 et de xylénol 1-2-5 (20).

La régénération des phénols à partir de leurs acides sulfoniques est d'ailleurs facile. Il suffit de concentrer la solution de ces derniers, tout en y envoyant un courant de vapeur d'eau. Le phénol se sépare dès qu'on atteint la température de dissociation, d'ailleurs variable d'un individu à un autre, et est entraîné par le courant de vapeur :



Nous avons isolé le paraisopropylphénol par sulfonation sélective.

IDENTIFICATION DES PHÉNOLS

Pour identifier un corps d'une manière indiscutable, il ne suffit pas que l'une des constantes physiques de ce corps ou de l'un de ses dérivés concorde avec une valeur correspondante figurant dans la littérature. Il est nécessaire également, d'une part, que les données bibliographiques soient elles-mêmes dignes de foi et, de préférence, confirmées de plusieurs sources sérieuses, et, d'autre part, qu'aucune des constantes ou propriétés du corps à identifier ou de ses dérivés ne soit en désaccord formel avec ces données ou avec celles qu'on peut déduire à priori de l'examen de sa formule développée.

Si un tel désaccord venait à apparaître, encore faudrait-il faire la preuve qu'il est dû à une erreur d'expérimentation de l'auteur en référence ou à une interprétation inexacte des propriétés des atomes dans la molécule, et non à une réelle différence d'individualité chimique.

Les constantes ou propriétés définies d'un corps et de ses dérivés sont en nombre si considérable qu'on est obligé de se limiter à la mesure de quelques unes d'entre elles. Quant à nous, nous avons procédé, pour identifier les phénols que nous avons réussi à isoler du goudron de Bruay, aux déterminations suivantes :

- Point de fusion ;
- Température de distillation orthobare ;
- Point d'ébullition/10 mm. ;
- Poids moléculaire ;
- Indice de brome ;
- Densité (dans le cas des phénols liquides à la température ordinaire) ;
- Point de fusion de la phényluréthane ;
- Point de fusion de l'acide phénoxyacétique.

A titre complémentaire, nous donnons également dans la plupart des cas :

- La température de distillation orthobare de l'acétate ;
- Son point d'ébullition/10 mm. ;
- Son point de fusion s'il y a lieu.

Afin de pouvoir comparer ces valeurs à celles antérieurement publiées, nous donnons pour chaque phénol une revue bibliographique des constantes figurant dans la littérature, avec pour chacune d'elles la référence de sa publication.

Enfin, chaque fois que cela nous a été possible, nous avons procédé à la mesure du point de fusion du phénol à identifier en mélange avec un échantillon du même phénol préparé synthétiquement par nous-même ou acheté dans le commerce. Lorsque le phénol à identifier était liquide, nous soumettions à l'épreuve du mélange un dérivé cristallisé au lieu du phénol lui-même.

Il ne faut d'ailleurs reconnaître à l'épreuve du mélange que la valeur d'une condition nécessaire, mais non celle d'une preuve absolue et suffisante pour certifier à elle seule l'identité d'un phénol. Ainsi, le mélange renfermant 1 molécule de paracrésol et 2 molécules de métacrésol a pratiquement le même point de fusion que le métacrésol pur, par suite de l'existence d'une combinaison moléculaire entre ces deux phénols (36). De même, les mélanges binaires et ternaires des phényluréthanes du xylénol 1-3-5, du méthyléthylphénol 1-3-5 et du diéthylphénol 1-3-5 ne présentent aucun abaissement du point de fusion. De tels mélanges formant des solutions solides sont d'ailleurs extrêmement rares. Ce sont les seuls dont il nous a été donné d'observer l'existence au cours de nos recherches sur les phénols.

A. — Points de fusion. —

Chaque fois que les corps cristallisés fondaient suffisamment haut pour pouvoir être manipulés à l'état solide à la température ordinaire, nous avons mesuré leur point de fusion par la méthode classique dite du tube capillaire. Le tube capillaire, accolé au réservoir du thermomètre, était plongé dans un bain d'huile de paraffine dont on élevait très lentement la température (moins de 1/2

degré par minute au voisinage de la température de fusion, tout en agitant constamment.

Lorsqu'on avait affaire à des corps fondant à une température égale ou inférieure à la température ordinaire, on employait la méthode dite du tube à essais :

On place dans un tube à essais suffisamment de substance pour immerger complètement le réservoir du thermomètre et, après avoir chauffé légèrement, si nécessaire, pour fondre les cristaux, on refroidit lentement, sans cesser d'agiter avec le thermomètre. La température, après avoir baissé régulièrement, remonte ensuite brusquement, au moment où cesse la surfusion qu'il n'est jamais possible d'éviter entièrement, puis, si le corps examiné est bien pur, elle reste constante pendant toute la durée de la cristallisation. On note le palier du thermomètre.

Des essais comparatifs ont montré que, si on s'entoure de toutes les précautions usitées en pareil cas, en particulier si on place le tube à essais dans un bain maintenu à une température très voisine de celle à laquelle a lieu la fusion, et si les corps étudiés sont bien purs, les résultats des deux méthodes sont très concordants. Les différences observées ne dépassent pas, en général, 1/10 à 2/10 de degré. A titre d'exemple, nous donnons ci-dessous les résultats de deux mesures du point de fusion du méthyléthyl-phénol 1-3-5 :

| | |
|----------------------------------|-----------|
| Méthode au tube capillaire | 51°5-51°7 |
| Méthode au tube à essais | 51°4-51°5 |

Dans les cas de mélanges de composition quelconque, on n'observe généralement aucun point de fusion net. Sauf si la composition est celle d'un eutectique ou d'une combinaison moléculaire, ils fondent sur un intervalle de température plus ou moins étendu. C'est ce qui a lieu, par exemple, quand on veut tracer la courbe cryoscopique des mélanges de deux corps. On a alors convenu de mesurer la température de fin de fusion qu'on peut connaître avec une très bonne précision. Pour cela, le mélange à examiner est placé dans un tube à essais et fondu pour le rendre bien homogène. Ensuite, on le refroidit fortement, tout en agitant, de manière à obtenir une bouillie cristalline plus ou moins épaisse, puis on porte

le tube dans un bain dont on élève très lentement la température, sans cesser d'agiter le mélange avec le thermomètre. Au fur et à mesure que les cristaux fondent, la bouillie cristalline prend l'aspect d'un liquide trouble. On note la température au moment où le liquide opalescent devient clair et transparent, ce qui se produit généralement avec une parfaite netteté.

S'il s'agit de mélanges cristallisant aux très basses températures, on laisse le tube se réchauffer à l'air, et même on modère, s'il est nécessaire, la vitesse de réchauffage, en le maintenant, à l'intérieur du vase de Dewar, au voisinage du fluide réfrigérant. Pour éviter le givrage extérieur qui se produit aux basses températures et qui gêne l'observation, on enduit l'extérieur du tube de glycérine qui empêche la formation de la glace.

Il est nécessaire, également, d'opérer avec des produits parfaitement anhydres, le refroidissement pouvant provoquer la séparation ou la cristallisation de l'eau, et le trouble ainsi produit risquant d'être confondu avec celui résultant de la présence des cristaux.

B. — Températures de distillation orthobare et points d'ébullition sous vide. —

La mesure des points d'ébullition est une des opérations les plus délicates et les plus sujettes à erreurs de la chimie. Bien souvent, on se borne à placer le liquide dans un ballon équipé d'un thermomètre plongeant dans les vapeurs et d'un réfrigérant à reflux. On chauffe le liquide à l'ébullition et on lit la température des vapeurs. Cette manière d'opérer est à proscrire. Elle donne rarement des indications exactes. Pour s'en convaincre, il suffit de confronter entre elles les données de la littérature. Même purifiés avec le plus soin, les corps organiques, et en particulier les phénols, contiennent généralement des traces d'humidité qu'il est extrêmement difficile d'écarter, en raison de la nature éminemment hygroscopique de ces substances, et qui dépriment plus ou moins fortement la température de commencement d'ébullition. Or, c'est précisément celle-ci qu'on mesure en opérant comme on vient de le dire.

Une très grande précision peut, par contre, être obtenue avec l'ébullioscope simple, et surtout avec l'ébullioscope différentiel de SWIETOSLAWSKY (37), avec lequel on mesure, d'une part, la température d'ébullition d'un liquide et, d'autre part, la température de condensation de sa vapeur. La valeur de l'écart existant entre ces deux températures permet d'apprécier le degré de pureté du corps étudié.

Comme nous ne disposions pas d'un tel appareil, nous avons préféré, pour nos mesures sous la pression atmosphérique, opérer par distillation. L'appareil était celui de la figure 3. Chaque fois que cela était possible, on distillait 40 cc. de liquide à la vitesse d'une goutte par seconde, et on utilisait un ballon de 50 cc. Si on ne disposait que d'un volume moindre, on employait un ballon proportionné en conséquence. Enfin, pour la distillation de très petites quantités de liquide, on se servait simplement d'un tube à essais portant une tubulure latérale (Figure 4). Au début de l'ébullition, il est important de n'augmenter que très lentement le chauffage, de manière à laisser au thermomètre le temps de se mettre, le plus possible, en équilibre de température, avant que le liquide commence à distiller. Il est important également, dans le cas des corps à point d'ébullition peu élevé, de placer le ballon sur une plaque d'amiante perforée d'un trou, emboîtant exactement le fond du ballon, afin d'éviter la surchauffe des vapeurs par le courant ascendant d'air chaud. Avec les phénols et autres corps à point d'ébullition élevé, cette précaution n'est pas nécessaire.

On notait la température lorsque 5 %, 10 %, 20 %... 90 % et 95 % du liquide étaient passés à la distillation, sans tenir compte de la température de début de distillation qui est toujours inexacte, par suite du temps nécessaire au réchauffage complet du thermomètre, ni de la température de point sec, toujours affectée par le phénomène de surchauffe.

Les températures ainsi notées ne représentent donc pas, à proprement parler, des points d'ébullition, mais un intervalle de distillation. L'importance plus ou moins grande de cet intervalle est un critère important qui permet de se faire une opinion sur la pureté de l'échantillon examiné. Si cet écart est faible et ne dépasse pas quelques dixièmes de degré, on peut présumer que la tempéra-

ture de distillation au point 50 % est extrêmement voisine du point d'ébullition réel du produit. En tout cas, elle s'en approche, en général, infiniment plus que les données de la littérature qui, dans le cas des phénols supérieurs, présentent souvent des divergences de plusieurs degrés et qui dépassent même parfois 10 degrés*.

Les températures de distillation aux points 10%, 20%, 30%, 40 %, 60 %, 70 %, 80 % et 90 % ne présentent pas grand intérêt. Pour ne pas surcharger inutilement l'exposé de nos résultats, nous nous sommes donc borné à donner seulement les valeurs notées aux points 5 %, 50 % et 95 %.

Toutes les températures de distillation relatives à des corps purs ont subi la correction pour l'émergence de la colonne de mercure du thermomètre, ainsi qu'il a été dit plus haut, et ont été ramenées à la pression barométrique de 760 mm. à 0° en appliquant la formule :

$$T = t + c (760 - p) (273 + t)$$

dans laquelle :

T = température d'ébullition sous 760 mm. ;

t = température lue corrigée pour l'émergence de la tige du thermomètre ;

p = pression atmosphérique du moment ramenée à 0° ;

c est une constante dont la valeur est 0,00012 pour la plupart des corps organiques, et 0,00010 pour ceux renfermant le groupe OH, donc pour les phénols.

Pour la mesure des températures d'ébullition sous vide, la méthode précédente n'est guère applicable. Il est souvent très difficile d'obtenir une ébullition calme et régulière, et les soubresauts du liquide favorisent la surchauffe. En outre, les écarts de température entre le début et la fin de la distillation se trouvent si réduits que, généralement, toute la distillation a lieu à peu près à point fixe. La constance de la température n'a donc pas grande signification au point de vue de la pureté des produits. Nous avons, par suite, renoncé à faire l'essai de distillation sous vide et nous avons

* Dans le cas du métaéthylphénol, par exemple, les points d'ébullition extrêmes mentionnés dans la littérature sont 202° et 217°. Toutes ces références sont d'ailleurs inexactes. Nous avons trouvé 218°90.

mesuré les points d'ébullition sous 10 mm. en utilisant l'appareil de la figure 5. On réglait le chauffage de manière à ce que les vapeurs montent dans le tube le plus haut possible, sans toutefois atteindre la tubulure latérale d'aspiration. La présence d'un peu d'humidité est sans importance. L'eau atteignant une tension de vapeur de 10 mm. à la température de 41° environ, les traces d'eau, s'il en existe, ne sont pas condensées et sont aspirées par la pompe au début de l'ébullition. Toute la partie utile de la tige du thermomètre étant plongée dans la vapeur, on n'a pas à appliquer de correction d'émergence.

C. — Mesure des poids moléculaires. —

Nous avons mesuré les poids moléculaires des phénols par cryoscopie dans le benzène ou dans le bromure d'éthylène.

Les phénols ne suivent pas la loi de BLAGDEN, c'est-à-dire que, même en solution très étendue, l'abaissement du point de congélation du dissolvant n'est pas proportionnel à la concentration. On observe, en effet, des phénomènes d'association moléculaire et, d'une manière très générale, l'abaissement est toujours inférieur à l'abaissement théorique, ce qui entraîne des erreurs par excès dans la détermination des poids moléculaires. Or, nous avons remarqué que le degré d'association et, par suite, l'erreur commise dans la mesure du poids moléculaire, sont d'autant plus faibles que la solution est plus diluée, ce qui est conforme à la loi d'action de masse.

Sur la base de cette observation, nous avons appliqué la méthode suivante qui nous a permis de mesurer les poids moléculaires corrects. On exécute plusieurs mesures, en faisant varier chaque fois la concentration de la solution, sans toutefois descendre à des dilutions telles que la précision devienne illusoire. A l'aide des valeurs ainsi trouvées, on trace la courbe des poids moléculaires en fonction des concentrations. L'ordonnée à l'origine de la courbe représente donc le poids moléculaire pour une dilution infinie et, par conséquent, le poids moléculaire vrai.

A concentration égale, le degré d'association moléculaire n'est pas le même pour tous les phénols, même pour ceux de poids moléculaire identique et pour les isomères de position. Ainsi, si on

compare entre elles les courbes relatives aux différents groupes d'isomères que nous avons étudiés (Figures 8, 14, 15, 17, 18, 23, 25, 27), on observe que, d'une manière très générale, les phénols qui ne portent aucun substituant en position ortho s'écartent beaucoup plus de la loi de *BLAGDEN* que leurs isomères orthosubstitués. Ces derniers, eux-mêmes, s'en écartent plus que ceux dont les deux positions ortho sont occupées par des substituants.

Cette propriété des phénols substitués en position ortho est à rapprocher des observations de *WEINDEL* (11) et de *VAVON* et *ZAHARIA* (12) qui ont montré que ces mêmes phénols sont extraits plus aisément de leurs solutions alcalines au moyen d'un solvant que leurs isomères substitués en position méta ou para. Si la substitution en ortho atténue ainsi les propriétés de l'hydroxyle phénolique, il n'est pas surprenant que, du point de vue qui nous occupe, cette atténuation de la fonction phénol se traduise par une atténuation correspondante de l'anomalie cryoscopique spécifique du groupe hydroxyle, et que le comportement de ces phénols se rapproche davantage de celui des hydrocarbures qui, eux, suivent la loi de *BLAGDEN*.

Dans la pratique, la comparaison de la courbe cryoscopique d'un phénol à identifier avec celles d'un ou de plusieurs isomères de structure connue sera de nature à fournir, le cas échéant, d'utiles présomptions sur la position des substituants dans la molécule, en permettant de prévoir la présence ou l'absence d'un ou de deux radicaux situés en position ortho par rapport à l'hydroxyle phénolique.

Toutes nos mesures ont été exécutées dans un cryoscope de type classique construit par nous-même. Le liquide thermostatique était constitué par de l'eau maintenue à la température convenable par addition de glace. La température de cristallisation était lue sur un thermomètre gradué en $1/20$ de degré, de -6° à $+6^{\circ}$ lorsqu'on utilisait le benzène comme solvant, ou de $+4^{\circ}$ à $+12^{\circ}$ lorsqu'on utilisait le bromure d'éthylène. Avec une bonne loupe, on pouvait lire le dixième de division, soit le $1/200$ de degré, avec une approximation de $\pm 1/200$, c'est-à-dire qu'on pouvait apprécier l'abaissement du point de fusion avec une précision absolue de $\pm 1/100$ de degré. La température du liquide thermostatique était lue sur un thermomètre gradué en $1/10$ de degré.

Pour obtenir des résultats corrects et reproductibles, il est nécessaire de maintenir un écart constant entre la température de cristallisation de la solution et celle du bain thermostatique. Toutes nos mesures ont été faites en adoptant un écart de 0°5 à 0°7 qui, compte tenu des constantes de notre appareil, nous a donné des résultats tout à fait satisfaisants.

Le benzène utilisé était le produit pur du commerce, ne donnant pas la réaction du thiophène avec l'isatine, et soigneusement rectifié. Son point de cristallisation était toujours très voisin de 5°55.

Le bromure d'éthylène était préparé au laboratoire en faisant passer dans le brome un courant d'éthylène provenant de la déshydratation d'alcool pur sur du coke imprégné d'acide phosphorique. Rectifié deux fois avec une colonne à plateaux, il cristallisait à 9°94.

Pour calculer le poids moléculaire nous appliquons la formule :

$$M = K \times \frac{100 \times p}{P \times c}$$

dans laquelle :

p = Poids de substance en g ;

P = Poids de solvant en g ;

c = Abaissement du point de cristallisation en degrés centigrades ;

K est la constante cryoscopique du solvant considéré.

Pour le benzène, nous avons pris $K = 49,9$, moyenne des déterminations effectuées par **RAOULT** (38) sur 42 substances organiques et minérales. Pour le bromure d'éthylène, nous avons adopté la valeur 118, moyenne des déterminations de **RAOULT** portant sur 5 corps différents.

Les mesures des poids moléculaires par cryoscopie ne sont jamais très rigoureuses, en raison, d'une part, de l'incertitude de la valeur exacte de la constante cryoscopique qui varie un peu d'un corps à un autre, d'autre part, des différences importantes qu'entraînent des erreurs minimes commises dans l'appréciation du

point de cristallisation. Ceci est vrai, surtout, dans la zone des faibles concentrations, où des erreurs de $\pm 1/100$ de degré entraînent des erreurs de plusieurs unités du poids moléculaire. Néanmoins, comme la valeur cherchée, résulte du tracé d'une courbe moyenne, l'incertitude se trouve notablement réduite et ne dépasse pas en pratique ± 2 à 3 unités du poids moléculaire.

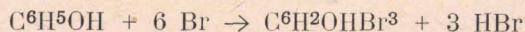
La précision de la méthode est donc très largement suffisante pour écarter toute incertitude entre les séries homologues des phénols substitués, dont les poids moléculaires s'élèvent, lorsqu'on passe de l'une à l'autre, de 14 unités. Elle ne permet pas, par contre, de différencier avec certitude les phénols dérivés de l'hydrindène, qui abondent dans le goudron de houille, des phénols substitués proprement dits, dérivés des homologues du benzène :

| | | |
|--------------------------------------|-------------------|----------|
| Oxyhydrindènes | $C^9 H^{10} O$ | P.M. 134 |
| Phénols substitués en C^9 | $C^9 H^{12} O$ | P.M. 136 |
| Oxyméthylhydrindènes | $C^{10} H^{12} O$ | P.M. 148 |
| Phénols substitués en C^{10} | $C^{10} H^{14} O$ | P.M. 150 |

Pour distinguer ces deux classes de phénols, il est donc nécessaire de s'appuyer sur d'autres critères, tels que les températures d'ébullition et l'oxydation des chaînes latérales, ainsi que nous le verrons plus loin (IIème partie, Chapitre IV, Identification du 6-méthyl-4-oxyhydrindène et du 6-méthyl-5-oxyhydrindène).

D. — Indices de brome. —

Les halogènes réagissent par substitution sur le phénol ordinaire en donnant le dérivé trihalogéné en 2-4-6 :



Sur cette réaction est basée la méthode de dosage du phénol selon KOPPESCHAAR (39). Elle consiste à faire réagir un excès de brome sur la prise-d'essai, puis à titrer au moyen de l'hyposulfite de sodium, en présence d'iode de potassium, le brome qui n'a pas réagi.

Le principe de la méthode de MESSINGER et VORTMANN (40) est analogue. Ils traitent le phénol par l'iode en solution alcaline, puis, après acidification par l'acide sulfurique, ils titrent à l'hyposulfite l'iode en excès. Ces mêmes auteurs ont étendu leur procédé au dosage de quelques phénols supérieurs. Ils donnent comme exemples le dosage du thymol (méthylisopropylphénol 1-3-6) qui consomme 4 atomes d'iode par molécule, celui du β -naphthol qui, d'après eux, en consommerait 3 et celui de l'acide salicylique qui en consommerait 6.

VAVON (12) et ZAHARIA (13) ont repris l'étude du dosage des phénols par l'iode, en utilisant une méthode très voisine de celle de MESSINGER et VORTMANN.

Ils ont trouvé que :

- Le phénol et le métacrésol consomment 6 atomes d'iode par molécule,
- L'ortho et le paracrésol, le xylénol 1-2-5, l'ortho et le parapropylphénol, le paraisopropylphénol, le thymol, le carvacrol (méthylisopropylphénol 1-2-5), l' α — et le β — naphthol consomment 4 atomes d'iode par molécule,
- Le dipropylphénol 1-2-6 et le xylénol 1-2-4 consomment 2 atomes d'iode par molécule.

Nous avons, de notre côté, étudié l'action du brome sur un grand nombre de phénols. En accord avec KOPPESCHAAR, nous avons vérifié que le phénol ordinaire consomme effectivement 6 atomes de brome par molécule. Il se forme du tribromophénol 1-2-4-6. La substitution a donc lieu uniquement aux dépens des atomes d'hydrogène situés en position ortho et para par rapport à l'hydroxyle phénolique, à l'exclusion des atomes situés en position méta.

Dans le cas des phénols supérieurs, la réaction est tout à fait analogue, mais nous avons observé d'une manière très générale que, si l'un des atomes d'hydrogène situés en position ortho ou para est déjà remplacé par un radical substituant, la réaction ne saurait avoir lieu sur ce sommet de l'hexagone. Elle porte alors uniquement sur les deux atomes d'hydrogène mobiles encore présents,

aussi la molécule de phénol ne consomme-t-elle plus que 4 atomes de brome.

De même, si deux de ces atomes d'hydrogène mobiles sont déjà remplacés par des substituants, le troisième resté libre entre seul en réaction et la molécule de phénol consomme seulement 2 atomes de brome.

Par contre, la présence de substituants en position méta par rapport à l'hydroxyle phénolique est sans influence sur l'aptitude des atomes d'hydrogène mobiles à entrer en réaction, mais ne l'est pas toujours sur la vitesse de réaction.

Nous avons désigné sous le nom d'indice de brome le nombre d'atomes de brome consommés par une molécule d'un phénol quelconque. L'indice de brome constitue, au même titre que le poids moléculaire et les constantes physiques, un élément essentiel de la fiche d'identification des phénols. Sa connaissance apporte toujours des indications précieuses sur la position des substituants dans la molécule et, dans bien des cas, elle permet de certifier l'identité d'un phénol, en écartant l'éventualité des isomères dont la formule est incompatible avec l'indice trouvé.

La vitesse avec laquelle les phénols supérieurs réagissent avec le brome est très variable d'un individu à un autre, et, dans un même phénol, les divers atomes d'hydrogène mobiles ne réagissent pas avec la même facilité. En général, l'eau accélère fortement la réaction, aussi, dans la plupart des cas, est-il avantageux d'en introduire une certaine quantité dans les essais. Cette précaution est d'ailleurs nécessaire lorsqu'on a affaire à un phénol réagissant lentement, comme le xylénol 1-3-5.

Les essais suivants, exécutés avec ce phénol, montrent clairement le rôle de l'eau dans la bromuration. Dans tous les cas, on a fait réagir le phénol et le brome en solution dans le tétrachlorure de carbone. Dans l'essai I on avait ajouté quelques centimètres cubes d'eau. La durée de contact a été de 5 minutes, en agitant constamment. Dans l'essai II on a opéré en milieu anhydre, la durée du contact était également de 5 minutes. Dans l'essai III celle-ci a été portée à 1/2 heure. Dans l'essai IV elle a été portée à 1 heure.

| N ^o | Poids de phénol | Poids de brome | Brome retrouvé | Brome consommé | Indice de brome |
|----------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------|
| I | 0 g, 0608 ⁸ | 0 g, 275 ⁹ | 0 g, 039 ² | 0 g, 236 ⁷ | 5,94 |
| II | 0 g, 0608 ⁸ | 0 g, 275 ⁹ | 0 g, 106 ⁹ | 0 g, 169 ⁰ | 4,24 |
| III | 0 g, 0551 ¹ | 0 g, 275 ⁹ | 0 g, 105 ⁵ | 0 g, 170 ⁴ | 4,72 |
| IV | 0 g, 0551 ¹ | 0 g, 275 ⁹ | 0 g, 097 ⁹ | 0 g, 178 ⁰ | 4,93 |

Rappelons que la théorie assigne au xylénol 1-3-5 un indice de brome de 6.

Il est cependant des cas où la présence d'eau n'est pas indispensable et peut même être pernicieuse, soit qu'elle favorise des substitutions parasites qui conduisent à une valeur trop élevée de l'indice de brome, soit qu'elle provoque la formation de combinaisons labiles qui se dissocient peu à peu au cours du titrage en libérant de l'iode, rendant ainsi l'appréciation du virage extrêmement aléatoire ou même impossible à saisir.

De tels phénomènes s'observent, en règle générale, avec les phénols substitués en 2 et 4 ou en 2 et 6 (Xylénol, méthyléthylphénol, méthyl-n-propylphénol et méthylisopropylphénol 1-2-4 ; triméthylphénols 1-2-4-5 et 1-2-4-6 ; 6-méthyl-5-oxhydrindène ; xylénol, méthyléthylphénol et méthylisopropylphénol 1-2-6 ; méthyléthylphénol 1-4-6) qui réagissent très rapidement avec le brome, même en l'absence d'eau. Si la bromuration a été faite en présence d'eau, les indices trouvés sont toujours trop élevés et d'ailleurs variables avec l'excès de brome mis en jeu. Au contraire, si la réaction a été conduite en milieu anhydre, les valeurs obtenues sont tout à fait normales.

Les phénols substitués en 3 et 4 réagissent, par contre, avec une extrême lenteur. Ainsi, dans le cas du xylénol 1-3-4, il est nécessaire de porter la durée de l'opération à 1 h. en présence d'eau et d'un fort excès de brome, pour que la réaction soit complète. Avec ses homologues supérieurs (Triméthylphénol 1-3-4-5, diméthyléthylphénol 1-3-5-4), la présence d'eau favorise à la fois les substitutions intempestives et la formation des combinaisons dissociables dont il est question plus haut, aussi, pour obtenir des résultats corrects doit-on opérer en milieu anhydre avec des excès de brome assez considérables et des durées de réaction suffisamment grandes

(1h. pour le triméthylphénol 1-3-4-5, 4 h. pour le diméthyléthylphénol 1-3-5-4).

Dans la plupart des cas, cependant, la réaction est beaucoup plus rapide et est terminée en 5 ou 10 minutes. Quelques essais préliminaires d'orientation permettront d'ailleurs, dans chaque cas, de se faire une idée sur la vitesse de réaction et sur l'intérêt qu'il y a à opérer en la présence ou en l'absence d'eau.

Avec certains phénols supérieurs, la lumière solaire exerce une action catalytique très nette vis-à-vis des réactions parasites et conduit alors à des indices trop élevés. Il est donc prudent, afin d'éviter les substitutions indésirables, de protéger toujours de la lumière le flacon où a lieu la réaction.

Indice de brome du mésitol. —

Le cas du mésitol (Triméthylphénol 1-2-4-6) est intéressant à considérer. Dans ce phénol, en effet, les 3 atomes d'hydrogène mobiles sont déjà remplacés par trois radicaux méthyle. Seuls subsistent les atomes d'hydrogène situés en position méta, habituellement inertes vis-à-vis des halogènes, au moins en l'absence de catalyseurs.

Or, JACOBSEN (41), traitant le mésitol par le brome en solution acétique, a obtenu le 3-bromomésitol. Cette réaction constitue, évidemment, une exception à la règle générale. Nous avons, quant à nous, mesuré l'indice de brome du mésitol et avons trouvé pour ce dernier la valeur 2. Lorsque les 3 atomes d'hydrogène réactifs sont remplacés par des radicaux substituants, l'un des atomes d'hydrogène situés en position méta acquiert donc à son tour une mobilité suffisante pour être substituable par un halogène. En réalité, la molécule du mésitol étant symétrique, les 2 atomes d'hydrogène nucléaires doivent acquérir des réactivités identiques, mais, dès que l'un d'eux est remplacé par le brome, la molécule devient dissymétrique et le dernier qui subsiste perd sa mobilité.

Indice de brome des naphthols. —

Nous avons étendu l'application de l'indice de brome à l'étude des naphthols et avons trouvé pour l'isomère α la valeur 4 et

pour l'isomère β la valeur 2. On obtient, dans le premier cas, le 2-4-dibromo-1-naphtol, P. F. 105°2-105°6 (Solvant : Essence Fischer < 120°) et, dans le second cas, le 1-bromo-2-naphtol, P. F. 83°0-83°5 (Solvant : Essence Fischer < 120°). Les atomes d'hydrogène mobiles sont donc dans l' α -naphtol ceux situés en 2 et en 4, et dans le β -naphtol celui situé en 1.

Ces résultats ne sont pas en accord avec ceux de MESSINGER et VORTMANN (40), de VAVON (12) et de ZAHARIA (13) au sujet de l'action de l'iode sur les naphtols. Les premiers ont trouvé que l'isomère β consommait 3 atomes d'iode, ce qui est inexplicable dans le cas d'une réaction d'halogénéation, les derniers indiquent pour chacun des deux isomères un indice d'iode de 4.

Indice de brome des oxyhydrindènes. —

Les phénols de la série de l'hydrindène se comportent vis-à-vis du brome de la même manière que les phénols proprement dits dérivés des homologues du benzène, le noyau pentagonal saturé jouant, par rapport au noyau phénolique, le rôle de deux chaînes latérales vicinales. La théorie permet donc de prévoir pour le 4-oxyhydrindène, pour le 5-oxyhydrindène et pour le 6-méthyl-4-oxyhydrindène des indices de 4, et pour le 6-méthyl-5-oxyhydrindène un indice de 2. L'expérience a confirmé en tous points ces prévisions.

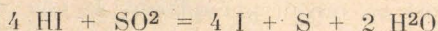
Mesure des indices de brome. — Mode opératoire. —

Pour la mesure des indices de brome, nous avons adopté le mode opératoire suivant :

On pèse à la balance de précision un certain poids de phénol, par exemple 0 g, 5 à 1 g, qu'on dissout dans le tétrachlorure de carbone, et on amène la solution à un volume connu, par exemple 50 cc., dans une fiole jaugée. D'autre part, on prépare une solution de brome dans le tétrachlorure de carbone, contenant environ 2 g de brome dans 100 cc, qu'on titre exactement par l'hyposulfite de soude en présence d'iodure de potassium. Il est préférable de ne pas dépasser cette concentration, en raison de la volatilité du brome et des pertes qui peuvent en résulter pendant les manipulations.

La solution de brome doit d'ailleurs être titrée soigneusement avant chaque série d'essais et au moins une fois par jour.

Ceci fait, on prélève une partie aliquote de la solution de phénol qu'on place dans une petite fiole bouchant à l'émeri et protégée de l'action de la lumière. On introduit, s'il y a lieu, et sans mesurer exactement, un volume de 10 à 20 cc. d'eau, puis un volume connu et excédentaire* de la solution de brome. On agite vivement** pendant 5 minutes (ou davantage, si les essais d'orientation avaient montré qu'on a affaire à un phénol réagissant lentement), après quoi on ajoute une quantité suffisante de solution d'iode de potassium, on agite encore un instant et on titre par l'hyposulfite N/5 ou N/10. La solution étant acide, il est nécessaire d'introduire l'hyposulfite très lentement et en agitant violemment après chaque addition, surtout lorsqu'on approche de la décoloration, de manière à éviter toute accumulation locale d'hyposulfite dans la couche aqueuse, où il serait décomposé avec formation d'acide sulfureux qui risquerait alors de réagir sur l'acide iodhydrique en libérant de l'iode :



Le poids de brome entré en réaction est obtenu par différence entre le poids mis en jeu initialement et le poids retrouvé par titrage. On exprime le résultat en atomes de brome consommés par molécule de phénol.

Nous donnerons, dans les chapitres qui suivent, les indices de brome des différents phénols que nous avons isolés du goudron de Bruay et qui constituent l'un des critères de leur identification.

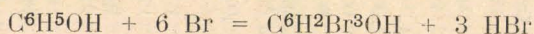
Dans le tableau suivant nous avons réuni les résultats de nos mesures relatives aux premiers termes de la série, ainsi que ceux qui se rapportent à quelques uns des phénols substitués que nous avons préparés par voie synthétique.

* D'une manière générale, et sauf dans le cas de quelques phénols réagissant très lentement, on n'a pas intérêt à utiliser un excès de brome trop considérable, dont la présence risque quelquefois de favoriser les substitutions parasites.

** Lorsqu'on opère en milieu anhydre, la solution étant homogène, l'agitation est évidemment superflue.

| | Poids de phénol | Poids de brome | Brome retrouvé | Brome consommé | Indice de brome | |
|--------------------------------------|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|------|
| Phénol | 0 g, 04847 | 0 g, 3692 | 0 g, 1217 | 0 g, 2475 | 6,01 | 6,00 |
| | 0 g, 04847 | 0 g, 4615 | 0 g, 2149 | 0 g, 2466 | 5,99 | |
| Orthocrésol | 0 g, 11288 | 0 g, 4223 | 0 g, 0865 | 0 g, 3358 | 4,02 | 4,05 |
| | 0 g, 05644 | 0 g, 2534 | 0 g, 0829 | 0 g, 1705 | 4,08 | |
| Métacrésol | 0 g, 04835 | 0 g, 2546 | 0 g, 0432 | 0 g, 2114 | 5,91 | 5,94 |
| | 0 g, 04835 | 0 g, 3394 | 0 g, 1261 | 0 g, 2133 | 5,96 | |
| Paraocrésol | 0 g, 05320 | 0 g, 2769 | 0 g, 1185 | 0 g, 1584 | 4,02 | 3,99 |
| | 0 g, 05320 | 0 g, 3692 | 0 g, 2137 | 0 g, 1555 | 3,95 | |
| Méthyléthylphénol 1-2-6 | 0 g, 06625 | 0 g, 1340 | 0 g, 0547 | 0 g, 0793 | 2,04 | 2,03 |
| | 0 g, 06625 | 0 g, 1914 | 0 g, 1125 | 0 g, 0789 | 2,03 | |
| Méthyléthylphénol 1-3-6 | 0 g, 05238 | 0 g, 2018 | 0 g, 0777 | 0 g, 1241 | 4,03 | 4,04 |
| | 0 g, 05238 | 0 g, 2523 | 0 g, 1273 | 0 g, 1250 | 4,06 | |
| Méthyléthylphénol 1-4-6 | 0 g, 05265 | 0 g, 1914 | 0 g, 1295 | 0 g, 0619 | 2,00 | 2,01 |
| | 0 g, 05265 | 0 g, 2871 | 0 g, 2242 | 0 g, 0629 | 2,03 | |
| Para-n-propylphénol | 0 g, 05168 | 0 g, 1617 | 0 g, 0413 | 0 g, 1204 | 3,97 | 4,00 |
| | 0 g, 05168 | 0 g, 2426 | 0 g, 1204 | 0 g, 1222 | 4,02 | |
| Triméthylphénol 1-2-4-6 (Mésitol) .. | 0 g, 06369 | 0 g, 0920 | 0 g, 0096 | 0 g, 0824 | 2,07 | 2,04 |
| | 0 g, 06369 | 0 g, 1840 | 0 g, 1088 | 0 g, 0752 | 2,01 | |
| Méthylisopropylphénol 1-2-4 | 0 g, 13888 | 0 g, 2461 | 0 g, 0817 | 0 g, 1644 | 2,01 | 2,05 |
| | 0 g, 06944 | 0 g, 1641 | 0 g, 0788 | 0 g, 0853 | 2,09 | |
| Méthylisopropylphénol 1-2-6 | 0 g, 06307 | 0 g, 1914 | 0 g, 1227 | 0 g, 0687 | 2,04 | 2,03 |
| | 0 g, 06307 | 0 g, 1340 | 0 g, 0662 | 0 g, 0678 | 2,02 | |
| Thymol (Méthylisopropylphénol 1-3-6) | 0 g, 07179 | 0 g, 2198 | 0 g, 0685 | 0 g, 1513 | 3,96 | 3,96 |
| | 0 g, 07179 | 0 g, 2748 | 0 g, 1235 | 0 g, 1513 | 3,96 | |
| Diméthyléthylphénol 1-3-5-4 | 0 g, 05363 | 0 g, 2461 | 0 g, 1345 | 0 g, 1116 | 3,91 | 4,00 |
| | 0 g, 05363 | 0 g, 3282 | 0 g, 2113 | 0 g, 1169 | 4,09 | |
| Diméthyléthylphénol 1-3-5-6 | 0 g, 07347 | 0 g, 2523 | 0 g, 0968 | 0 g, 1555 | 3,97 | 3,98 |
| | 0 g, 07347 | 0 g, 3364 | 0 g, 1808 | 0 g, 1556 | 3,98 | |
| Parachlorométacrésol | 0 g, 07079 | 0 g, 2075 | 0 g, 0504 | 0 g, 1571 | 3,96 | 3,99 |
| | 0 g, 07079 | 0 g, 2594 | 0 g, 1001 | 0 g, 1593 | 4,01 | |
| 6-Méthyl-2-Naphtol | 0 g, 05234 | 0 g, 2002 | 0 g, 1459 | 0 g, 0543 | 2,05 | 2,05 |
| | 0 g, 05234 | 0 g, 1001 | 0 g, 0458 | 0 g, 0543 | 2,05 | |

Remarquons enfin que notre méthode de mesure des indices de brome se prête également, selon toute vraisemblance, au dosage des liaisons non saturées dans les chaînes latérales. La réaction normale de substitution sur le noyau aromatique a lieu avec libération simultanée d'acide bromhydrique, dans la proportion d'une molécule d'acide pour deux atomes de brome entrés en réaction :



Si la molécule de phénol porte comme substituant une chaîne latérale non saturée, le brome est capable de s'additionner sur la double liaison sans apparition d'acide.

D'autre part, le dosage du brome excédentaire par l'hyposulfite, après addition d'iodure de potassium, ne modifie pas l'acidité du milieu. Lorsque ce dosage est terminé, il suffit donc d'ajouter à l'essai un indicateur tel que le bleu de bromophénol ou l'hélianthine, puis de titrer l'acide formé au moyen de soude N/10. La différence entre le nombre de molécules de brome Br^2 consommées et le nombre de molécules d'acide apparues représente le nombre de molécules de brome utilisées pour saturer les doubles liaisons.

Nous n'avons jamais isolé jusqu'à présent dans le goudron de Bruay de phénols porteurs de chaînes latérales non saturées. Chaque fois que nous avons procédé au dosage de l'acide formé, nous avons toujours trouvé que ce dernier correspondait très exactement au nombre de molécules de brome consommées, ce qui prouve que seules avaient eu lieu des réactions de substitution.

E. — Densités. —

Toutes les densités ont été mesurées à la balance aréothermique à 15°. Elles représentent la densité de Mohr, c'est-à-dire le rapport des poids d'un certain volume de liquide à 15° et du même volume d'eau à 15°. Pour obtenir la densité vraie, c'est-à-dire rapportée à l'eau à 4°, il y aurait lieu de multiplier la densité de Mohr par le facteur 0,99913. Dans la pratique de nos essais, la densité de Mohr est suffisamment voisine de la densité vraie pour que nous n'ayons pas jugé nécessaire de faire cette correction.

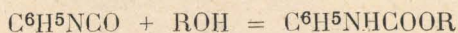
F. — Phényluréthanes et Acides phénoxyacétiques. —

Pour identifier un phénol avec certitude, il est nécessaire d'en préparer un ou plusieurs dérivés cristallisés, dont le point de fusion puisse être comparé avec les données de la littérature ou, mieux, avec celui du même corps préparé à partir d'un échantillon de phénol pur de constitution certaine.

Nous avons vu, au chapitre « Historique », que de nombreux dérivés cristallisés ont été proposés comme éléments d'identification : uréthanes (carbamates), allophanates, phényluréthanes (phénylcarbamates), paraxényluréthanes (paraxénylcarbamates), acides phénoxyacétiques, acides salicyliques substitués, dérivés bromés, benzoates, dinitrobenzoates, paranitrobenzoates, etc... Nous nous sommes adressé, pour notre part, aux phényluréthanes et aux acides phénoxyacétiques. Les uns et les autres sont faciles à préparer et à purifier par cristallisation dans les solvants usuels (Ether de pétrole, benzène, essence Fischer). Leurs points de fusion sont suffisamment élevés et, en général, assez différents d'un individu à un autre.

Les phényluréthanes ont été préparées par la méthode de WEEHUIZEN, telle qu'elle a été appliquée par FROMM et ECKARD (10) :

1 g. de phénol est chauffé à reflux pendant 1/2 heure avec 1 g. d'isocyanate de phényle et 2 à 3 cc. d'un hydrocarbure de point d'ébullition 150 à 200° environ. La phényluréthane cristallise par refroidissement. On la filtre et on fait recristalliser dans un solvant hydrocarboné volatil jusqu'à point de fusion constant :

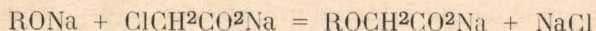


Nous avons préparé les acides phénoxyacétiques tantôt par la méthode de SKEINKOPF et HOPNER (14), tantôt par celle de SHRINER et FUSON rapportée par NIEDERL (42).

Dans la première de ces méthodes, on fond 2 g. de phénol avec un excès d'environ 25 % d'acide monochloracétique et, après refroidissement, on ajoute 3 g. de soude caustique bien pulvérisée. Il se produit une réaction très vive. On mélange bien les produits avec une spatule, puis, lorsque la réaction est terminée, on reprend par suffisamment d'eau pour dissoudre le tout et on sature la solu-

tion par le gaz carbonique qui précipite le phénol en excès, si la réaction n'a pas été complète. Celui-ci est éloigné, s'il y a lieu, par extraction à l'éther. La solution aqueuse est alors acidifiée par l'acide chlorhydrique qui précipite l'acide phénoxyacétique libre. Si celui-ci est solide, on le filtre, le lave avec un peu d'eau et le fait recristalliser dans un solvant hydrocarboné volatil jusqu'à point de fusion constant. S'il précipite à l'état liquide, on l'extrait à l'éther, on évapore le solvant et on refroidit fortement le résidu pour l'amener à cristalliser, puis on le purifie par cristallisation comme ci-dessus.

La méthode de SHRINER et FUSON consiste à dissoudre 1 g. de phénol dans 5 cc. de soude à 33 % et à ajouter 1 g, 5 d'acide monochloracétique. Après chauffage au bain-marie bouillant pendant 1 heure, la solution est diluée par 15 cc. d'eau et acidifiée par l'acide chlorhydrique dilué. Si l'acide phénoxyacétique précipite à l'état solide, on peut le séparer aussitôt et le purifier par cristallisation. S'il est liquide, on l'extrait par l'éther et on agite l'éther avec un volume égal de solution de carbonate de sodium à 5 %. Finalement, la solution aqueuse est acidifiée par l'acide chlorhydrique dilué. Si l'acide phénoxyacétique est encore liquide, on l'extrait de nouveau par l'éther et on laisse le solvant s'évaporer lentement à la température ambiante. En général, il cristallise alors spontanément.



— VII —

NOMENCLATURE

Phénols substitués. —

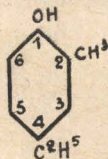
Si nulle équivoque n'est à craindre dans la nomenclature des phénols monosubstitués, où l'usage universel ne prête à aucune incertitude, il n'en est pas de même dans le cas des phénols di- et polysubstitués, pour lesquels sont employés plusieurs systèmes de numérotage du cycle.

En l'absence d'une règle précise reconnue*, nous avons adopté les principes suivants qui nous ont paru les plus rationnels et qui ne prêtent à aucune confusion :

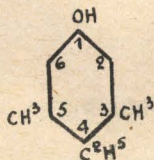
— 1°) Dans tous les cas, on a attribué le n° 1 au carbone portant l'hydroxyle phénolique.

— 2°) Les divers substituants sont numérotés dans l'ordre même où ils sont énoncés, en commençant par ceux dont le poids est le plus petit :

Méthyléthylphénol 1-2-4

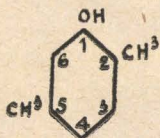


Diméthyléthylphénol 1-3-5-4



En ce qui concerne les diméthylphénols, nous avons conservé l'ancienne appellation de xylénols, encore usitée d'une manière très générale, tout en nous conformant à la première des règles ci-dessus pour le numérotage du cycle :

Xylénol 1-2-5

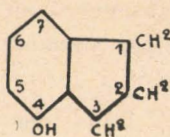


Phénols dérivés de l'hydrindène. —

Nous avons respecté le numérotage habituel du cycle de l'hydrindène :

* La Conférence Internationale de Liège réunie en 1930, qui a adopté un certain nombre de règles relatives à la nomenclature chimique, a remis à une conférence ultérieure le soin de prendre une décision concernant la désignation des composés cycliques portant des chaînes latérales.

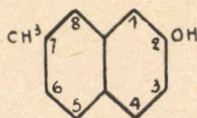
4-oxyhydrindène



Naphtols et Naphtols substitués. —

Nous avons conservé l'ancienne appellation d' α — et de β —naphtol. Pour désigner les naphtols substitués, on attribue à l'hydroxyle naphtolique la position 1 ou 2, suivant qu'il s'agit d'un dérivé de l' α — ou du β —naphtol :

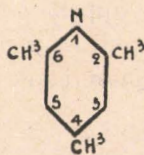
7-méthyl-2-naphtol



Pyridines substituées. —

Par analogie avec le cas des phénols substitués, nous avons attribué le numéro 1 à l'atome d'azote intranucléaire :

Collidine (Triméthylpyridine) 1-2-4-6



CHAPITRE II
 ETUDE DES XYLÉNOLS A & B
 DE PREMIER FRACTIONNEMENT

— I —

FRACTIONNEMENT

Dans le traitement des phénols à l'usine de Bruay, on sépare d'abord, par une rectification sommaire, un certain nombre de fractions phénoliques dans lesquelles sont concentrés les constituants principaux : phénol ordinaire, orthocrésol, méta et paracrésol, homologues supérieurs. Ces derniers sont, eux-mêmes, scindés en plusieurs fractions dites xylénol A, B et C de premier fractionnement, définies par leurs limites de distillation. Aucune de ces fractions ne constitue un produit commercial, mais seulement des matières intermédiaires qui, repassées à nouveau, fourniront les produits purs et les fractions commerciales.

Les xylénols A et B de premier fractionnement renferment les homologues supérieurs des crésols jusqu'à la température d'ébullition de 235° environ. Les échantillons que nous avons entre les mains donnaient à la distillation :

| | | $d \frac{15}{15}$ |
|-----------|--------|-------------------|
| Xylénol A | 1,0340 | 5 % à |
| | 201°1 | 50 % à |
| | 205°7 | 95 % à |
| | 223°2 | |
| Xylénol B | 1,0177 | |
| | 214°1 | |
| | 217°4 | |
| | 237°7 | |

Nous avons commencé à fractionner séparément le xylénol A et le xylénol B, mais, à partir du troisième tour, comme il apparaissait très clairement que les courbes de fractionnement des deux produits étaient, dans leur plus grande partie, superposables, nous avons réuni deux à deux les fractions passées dans le même intervalle de température, ramenant ainsi les deux opérations à une seule.

On a donné, au total, 8 tours de fractionnement, en séparant chaque fois les corps cristallisés qui apparaissaient dans certaines fractions. Pour les deux premiers tours, on a utilisé une colonne à 28 plateaux, et, pour les tours suivants, une colonne à 20 plateaux.

Toutes ces distillations ont été faites sous la pression de 10 mm. de mercure.

Le bilan après le huitième et dernier tour a été le suivant :

(Voir tableau page 67)

Poids de la charge : 8 kg.

| Fractions | Températures | Poids | % de la charge | | |
|-------------|--------------|----------------------------------|--------------------------|------------------------------|-------------------------------------|
| 1 | 73°/10 mm. | 234 g | 2,9 | } Phénol ordinaire | |
| 2 | 73° - 73°5 | 103 | 4,2 | | |
| 3 | 73°5- 76° | 53 | 4,9 | | |
| 4 | 76° - 77° | 241 | 7,9 | } Orthocrésol | |
| 5 | 77° - 85° | 136 | 9,6 | | |
| 6 | 85° - 87° | 155 | 11,5 | } Méta et Paracrésol | |
| 7 | 87° - 88° | 2169 | 38,6 | | |
| 8 | 88° - 89° | 50 | 39,3 | | |
| 9 | 89° - 90° | 41 | 39,8 | | |
| 10 | 90° - 91°5 | 66 | 40,6 | | |
| 11 | 91°5- 92° | 64 | 41,4 | | |
| 12 | 92° - 92°5 | 154 (a) 680 (b) <u>834</u> | 834 | 51,8 | } Xylénol 1-2-4 et Xylénol 1-2-5 |
| 13 | 92°5- 93° | 76 | 52,8 | | |
| 14 | 93° - 94° | 106 | 54,1 | } Xylénol 1-2-3 | |
| 15 | 94° - 95° | 34 | 54,5 | | |
| 16 | 95° - 96° | 45 | 55,1 | | |
| 17 | 96° - 97° | 124 (a) 55 (b) <u>179</u> | 179 | | 57,3 |
| 18 | 97° - 98° | 68 | 58,2 | | |
| 19 | 98° - 99° | 71 | 59,1 | } Méta et Paraéthylphénol | |
| 20 | 99° -100° | 312 | 63,0 | | |
| 21 | 100° -101° | 204 | 65,5 | | |
| 22 | 101° -101°5 | 64 | 66,3 | | |
| 23 | 101°5-102°5 | 117 | 67,8 | | |
| 24 | 102°5-103° | 41 | 68,2 | | |
| 25 | 103° -104° | 491 (a) 121 (b) <u>612</u> | 612 | 75,9 | } Xylénol 1-3-5 |
| 26 | 104° -105° | 115 | 77,4 | | |
| 27 | 105° -106° | 25 | 77,7 | } Xylénol 1-3-4 | |
| 28 | 106° -107° | 39 | 78,2 | | |
| 29 | 107° -107°5 | 15 (a) 45 (b) <u>60</u> | 60 | | 78,9 |
| 30 | 107°5-108° | 21 | 79,2 | | |
| 31 | 108° -109° | 75 | 80,1 | } Triméthylphénol 1-2-3-5 | |
| 32 | 109° -112° | 15 (a) 33 (b) <u>48</u> | 48 | | 80,7 |
| 33 | 112° -112°5 | 24 | 81,0 | | |
| 34 | 112°5-113°5 | 36 | 81,5 | } Résidu | |
| | | 544 | 88,5 | | |
| | | <u>7062 g.</u> | | | |
| Perte | | 938 g, | soit 11,7 % de la charge | | |

(a) Produit cristallisé

(b) Produit liquide (Voir courbe, figure 6).

ÉTUDE DES FRACTIONS PRINCIPALES

Bien que le traitement des premières fractions contenant le phénol ordinaire et les trois crésols n'entre pas dans le cadre de la présente étude consacrée à la recherche des phénols supérieurs, c'est-à-dire des homologues des crésols, nous avons cependant examiné sommairement les fractions n° 1, 2, 4 et 7, afin d'en tirer, le cas échéant, des conclusions intéressant la technique de la rectification à l'usine.

La présence dans les fractions dites « Xylénols de premier fractionnement » d'environ 40 % de phénol et de crésols, malgré la puissance des colonnes industrielles employées à la rectification des phénols bruts, souligne clairement les difficultés auxquelles on se heurte dans le fractionnement des phénols du goudron de basse et moyenne températures.

A. — FRACTIONS N° 1 et 2 — Phénol. —

Ces fractions sont constituées essentiellement par du phénol ordinaire. L'impureté présente ne peut être, évidemment, que l'orthocrésol. Elles fondent respectivement à 35°2 et à 25°1. Si on se reporte à la courbe de DAWSON et MOUNTFORD (36) donnant les points de fusion des mélanges binaires formés entre le phénol et l'orthocrésol, la teneur en phénol ressort à :

- 90 % pour la fraction 1,
- 72 % pour la fraction 2.

B. — FRACTION N° 4 — Orthocrésol. —

Elle est constituée essentiellement par de l'orthocrésol et fond à 24°9. Les impuretés présentes sont à la fois le phénol ordinaire, le méta-crésol et le para-crésol.

Sans entreprendre l'analyse complète de cette fraction, nous avons cependant déterminé approximativement sa teneur en ortho-

crésol en nous reportant à la courbe de la figure 7. Elle atteint 87 %.

Pour le tracé de cette courbe, nous avons admis :

— 1°) Que les impuretés comprenaient à la fois le phénol ordinaire, le métacrésol et le paracrésol, dans la proportion de 1 molécule de phénol pour 1 molécule de crésol mixte méta et para;

— 2°) Que le rapport $\frac{\text{Métacrésol}}{\text{Paracrésol}}$ était égal à $\frac{60^*}{40}$.

Le dosage de l'orthocrésol par cette méthode n'est donc pas absolument sûr, puisqu'il n'est pas prouvé que la répartition des trois impuretés soit exactement celle qui est supposée. D'ailleurs, une autre cause d'erreur, due à la présence du xylénol 1-2-6, intervient encore dans ce dosage. Ce xylénol se classe, à la rectification sous vide, entre l'orthocrésol et les méta et paracrésols, comme nous le verrons au chapitre 6. Cette dernière remarque s'applique également à la méthode d'analyse proposée par DAWSON et MOUNTFORD (36) qui n'avaient pas soupçonné la présence de ce xylénol.

C. — FRACTION N° 7 — Métacrésol et paracrésol. —

Elle renferme, en mélange, le métacrésol et le paracrésol. Le dosage du métacrésol par la méthode de RASCHIG (43) indique une teneur de 55,9 %. La teneur en paracrésol, déduite de l'application de la règle des 60/40 de RASCHIG, est donc de :

$$\frac{40 \times 55,9}{60} = 37,3 \%$$

Enfin, la teneur en impuretés, c'est-à-dire en orthocrésol et en xylénols, est de :

$$100 - (55,9 + 37,3) = 6,8 \%$$

* Raschig (43) a montré que le métacrésol et le paracrésol existent dans le goudron de houille dans le rapport de 60/40. Le fait a été confirmé bien souvent et l'est encore journellement par la fabrication industrielle du métaparacrésol dit 60/40. Nous avons, nous-même, vérifié que cette règle s'appliquait aux crésols du goudron de Bruay. Néanmoins, elle n'est pas rigoureuse, du fait de la présence d'une petite quantité d'orthoéthylphénol dans le métaparacrésol industriel.

D. — FRACTION N° 12 — Xylénol 1-2-5 et Xylénol 1-2-4. —

Dès le troisième tour de fractionnement, cette fraction abandonne par refroidissement un corps cristallisé. On a filtré les cristaux et on a donné à l'ensemble plusieurs nouveaux tours, en séparant encore les cristaux chaque fois qu'il en était apparu en quantité suffisante.

Après le huitième et dernier tour, on avait ainsi séparé au total 154 g. de produit cristallisé, et il restait 680 g. de fraction liquide à la température ordinaire.

1°) Etude du corps cristallisé. - Identification du xylénol 1-2-5.

Les cristaux se présentaient sous forme d'écaillés fondant progressivement vers 40°. Recristallisés dans l'éther de pétrole (5 cristallisations), ils fondaient à 75°0-75°2. Après deux ou trois cristallisations, la forme des cristaux s'est modifiée, et on a obtenu de fines aiguilles blanches. En mélange avec un échantillon de xylénol 1-2-5 du commerce fondant à 74°8-75°0, le point de fusion était également 74°8-75°0.

Température de distillation :

| | | |
|------|---|--------|
| 5 % | à | 211°25 |
| 50 % | à | 211°30 |
| 95 % | à | 211°45 |

Point d'ébullition/10` mm. : 92°3-92°4.

Poids moléculaire par cryoscopie dans le bromure d'éthylène :

| | | | | | |
|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Poids de phénol : | 0g,105 ³ | 0g,264 ² | 0g,372 ⁴ | 0g,475 ⁷ | 0g,844 ⁰ |
| Poids de solvant: | 41g,420 ⁰ | 45g,341 ⁹ | 43g,019 ⁸ | 43g,925 ⁹ | 37g,368 ² |
| Concentration : | 0,25 | 0,58 | 0,86 | 1,07 | 2,21 |
| Abais. du P. F.: | 0°240 | 0°530 | 0°770 | 0°960 | 1°925 |
| Poids moléculaire : | 125,0 | 129,7 | 132,7 | 133,1 | 138,4 |

La courbe des poids moléculaires en fonction des concentrations (Figure 8) indique un poids moléculaire vrai voisin de 122.

Indice de brome :

| Poids de phénol | Poids de brome | Brome retrouvé | Brome consommé | Indice de brome | |
|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------|--------|
| 0g,05657 | 0g,184 ⁰ | 0g,038 ⁴ | 0g,145 ⁶ | 3,93 | } 3,98 |
| 0g,1187 ⁹ | 0g,408 ⁵ | 0g,095 ¹ | 0g,313 ⁴ | 4,03 | |

L'acétate est liquide. Il ne cristallise pas à — 15°.

Il donne à la distillation :

| | | |
|------|---|--------|
| 5 % | à | 226°30 |
| 50 % | à | 226°60 |
| 95 % | à | 226°80 |

Point d'ébullition/10 mm. : 101°4-101°5.

Acide phénoxyacétique :

P. F. 118°4-118°6 (Solvant : Essence Fischer < 120°)

Phényluréthane :

P. F. 161°3-161°6 (Solvant : Essence Fischer < 120° — Benzène)

La littérature donne pour le xylénol 1-2-5 :

| | | |
|----------------------|-----------|---------|
| P. F. | 74°5 | (44-45) |
| | 75° | (46-47) |
| P. E. ⁷⁰² | 211°5 | (44) |
| P. E. | 213°5 | (48) |
| | 208°-209° | (47) |

Acide phénoxyacétique :

P. F. 118° (49)

Phényluréthane :

P. F. 162° (49)

La théorie assigne au xylénol 1-2-5 un indice de brome de 4.

Une seule référence bibliographique est en désaccord flagrant avec nos propres mesures : JACOBSEN (50) attribue à l'acétate un point d'ébullition de 237°. Cette référence est inexacte. Nous avons, nous-même, trouvé 226°30-226°80. Nous trouverons plus loin confirmation de l'exactitude de nos mesures. (Voir séparation des xylénols 1-2-4 et 1-2-5 par rectification des acétates).

2°) Etude du produit liquide. —

Refroidi vers -15° , ce produit prenait en massé. Par réchauffage lent, les cristaux fondaient peu à peu, sans présenter de point de fusion net. Les derniers cristaux disparaissaient à 22° .

A la distillation on a obtenu :

5 % à $211^{\circ}55$

50 % à $211^{\circ}75$

95 % à $212^{\circ}00$

Le produit se présentait donc comme un mélange de deux ou plusieurs phénols de points d'ébullition identiques, dont l'un des constituants est connu et est le xylénol 1-2-5.

Or, de tous les phénols, le seul qui possède, comme le xylénol 1-2-5, un point d'ébullition de 211° à 212° est le xylénol 1-2-4, pour lequel la littérature donne :

P. E. $211^{\circ}5$ (51)

P. F. $25^{\circ}4-26^{\circ}$ (52)

Le point de fusion peu élevé de ce xylénol permet de prévoir l'existence probable, avec le xylénol 1-2-5, d'un eutectique liquide à la température ordinaire.

Enfin, le xylénol 1-2-4 a déjà été reconnu maintes fois dans les goudrons de basse température (9 - 13 - 15 - 17 - 18 - 20 - 21 - 22 - 30). Sa présence, dans les phénols du goudron de Bruay, peut être tenue pour probable.

Il apparaissait donc vraisemblable que le produit liquide examiné était un mélange de ces deux xylénols, se rapprochant plus ou moins de la composition eutectique, mais il restait à confirmer cette hypothèse, en séparant et en identifiant le xylénol 1-2-4.

Avant d'aborder l'étude de cette séparation, nous avons cherché une méthode permettant d'analyser commodément les mélanges de ces deux xylénols. Nous avons, pour cela, tracé la courbe cryoscopique des mélanges de ceux-ci, en suivant le mode opératoire décrit au chapitre précédent. Les mélanges étaient préparés en utilisant des xylénols purs du commerce, l'isomère 1-2-4 fondait à $23^{\circ}35$, l'isomère 1-2-5 à $74^{\circ}80$.

| Xylénol 1-2-4 % | Xylénol 1-2-5 % | Température de fusion |
|--------------------|--------------------|--------------------------|
| 100 | 0 | 23°35 |
| 95 | 5 | 20°60 |
| 85 | 15 | 14°25 |
| 81,5 | 18,5 | 12°00 Eutectique |
| 80 | 20 | 14°70 |
| 60 | 40 | 38°50 |
| 40 | 60 | 53°60 |
| 25 | 75 | 63°15 |
| 0 | 100 | 74°80 |

La courbe (figure 9) fait ressortir l'existence d'un seul eutectique renfermant 81,5 % de xylénol 1-2-4 et fondant à 12°.

Deux méthodes, à notre connaissance entièrement nouvelles, ont été successivement utilisées pour isoler le xylénol 1-2-4, l'une basée sur la différence existant entre les points d'ébullition des acétates de chacun des phénols, l'autre sur la plus grande réactivité du xylénol 1-2-5 envers le chlore.

Mais auparavant, la majeure partie du produit liquide de la fraction n° 12 ayant été consommée dans des essais préliminaires d'estérification et de saponification, nous nous sommes d'abord préoccupé d'obtenir une quantité plus importante d'eutectique liquide.

Pour cela, nous nous sommes adressé à une fraction phénolique ayant déjà subi un fractionnement préliminaire à l'usine et donnant à la distillation :

| | | |
|------|---|-------|
| 5 % | à | 210°6 |
| 50 % | à | 211°5 |
| 95 % | à | 214°2 |

Cette matière première a encore été rectifiée 2 fois dans notre installation semi-industrielle équipée d'une colonne à 40 plateaux. Après chaque tour, la fraction où s'étaient concentrés les xylénols 1-2-4 et 1-2-5 était fortement refroidie, et la bouillie cristalline filtrée au moyen d'uneessoreuse centrifuge réfrigérée. Finalement, le filtrat était redistillé au laboratoire.

Les constantes du produit étaient les suivantes :

Température de distillation :

5 % à 211°20

50 % à 211°25

95 % à 211°45

$$d_{\frac{15}{15}} = 1,0233$$

P. F. 12°45

La teneur en xylénol 1-2-4, d'après la courbe des points de fusion, est donc de 81 %, c'est-à-dire pratiquement celle de l'eutectique (81,5 %).

— a) Séparation du xylénol 1-2-4 et du xylénol 1-2-5 par rectification des acétates. —

En premier lieu, on a préparé l'acétate du xylénol 1-2-4 à partir d'un échantillon de xylénol pur du commerce, et on l'a comparé à l'acétate du xylénol 1-2-5 préparé précédemment.

| | Acétate du xylénol 1-2-5 | Acétate du xylénol 1-2-4 |
|--------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 5 % à | 226°30 | 228°45 |
| 50 % à | 226°60 | 228°75 |
| 95 % à | 226°80 | 228°90 |
| P. E./10 mm. | 101°4-101°5 | 102°6-102°7 |

JACOBSEN (53) donne, pour l'acétate du xylénol 1-2-4, P. E.¹⁰⁰ : 226°

Nous avons vu plus haut qu'il donne encore, pour l'acétate du xylénol 1-2-5, P. E. : 237°, mais que cette valeur est contredite par notre propre expérimentation.

L'écart des températures moyennes de distillation, sous la pression atmosphérique, est donc de 2°15. Sous la pression de 10 mm, il est seulement de 1°2. Il semble néanmoins suffisant pour qu'on puisse réussir la séparation, à la condition d'utiliser une très bonne colonne et de faire plusieurs repasses.

2 Kg. de xylénols 211°2-211°45 ont été estérifiés par l'anhydride acétique et ont fourni 2,653 g. d'acétates, soit un rendement

de 98,7 %. Les acétates ont alors été fractionnés sous la pression de 10 mm. On a donné, au total, 6 tours, dont les 2 premiers avec une colonne à 30 plateaux et les 4 suivants avec une colonne à 20 plateaux.

Le bilan de l'opération a été le suivant :

Poids de la charge : 2.653 g.

| Fractions | Températures | Poids | % de la charge |
|-----------|-----------------|--------|----------------|
| 1 | 91° -95°/10 mm. | 74 g. | 2,8 |
| 2 | 95° -101° | 61 | 5,1 |
| 3 | 101° -101°8 | 122 | 9,7 |
| 4 | 101°8-102° | 256 | 19,3 |
| 5 | 102° -102°1 | 196 | 26,7 |
| 6 | 102°1-102°2 | 83 | 29,9 |
| 7 | 102°2-102°3 | 82 | 32,9 |
| 8 | 102°3-102°4 | 261 | 42,8 |
| 9 | 102°4-102°5 | 280 | 53,3 |
| 10 | 102°5-102°6 | 266 | 63,4 |
| 11 | 102°6-102°7 | 324 | 75,6 |
| 12 | 102°7-102°8 | 165 | 81,8 |
| 13 | 102°8-102°9 | 111 | 86,0 |
| 14 | 102°9-103°2 | 42 | 87,6 |
| Résidu | | 74 | 90,4 |
| | | 2397 g | |

Perte..... 256 g soit 9,6 % de la charge. (Voir courbe, figure 10).

Les fractions passées entre 101° et 103°2, c'est-à-dire portant les numéros 3 à 13 inclus, ont alors été saponifiées par la soude.

Le tableau ci-après donne, pour chaque fraction traitée, le poids de phénol régénéré obtenu, son point de fusion, sa composition d'après la courbe de la figure 9, ainsi que la distillation de l'acétate initial et celle du phénol régénéré.

| N° des FRACTIONS | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
|---------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Températures | 101°. | 101°8. | 102°. | 102°1- | 102°2- | 102°3- | 102°4- | 102°5- | 102°6- | 102°7- | 102°8- | 102°9. |
| | 101°8 | 102° | 102°1 | 102°2 | 102°3 | 102°4 | 102°5 | 102°6 | 102°7 | 102°8 | 102°9 | 103°2 |
| Poids d'acétate | 122 g | 256 g | 196 g | 83 g | 82 g | 261 g | 250 g | 266 g | 324 g | 165 g | 111 g | 42 g |
| Poids de phénol régénéré. | 88 g | 189 g | 144 g | 61 g | 59 g | 190 g | 203 g | 196 g | 239 g | 122 g | 81 g | 30 g |
| Rdt de la saponification. | 97,0% | 99,3% | 98,8% | 98,9% | 96,7% | 97,9% | 97,5% | 99,0% | 99,2% | 99,4% | 97,8% | 96,2% |
| Pt de fusion du phénol.. | 59°8 | 50°7 | 41°4 | 38°8 | 36°4 | 18°8 | 13°6 | 18°2 | 20°9 | 22°4 | 22°1 | 18°5 |
| Xylénol 1-2-4 % | 30,5 | 44,5 | 56,5 | 59,5 | 62,0 | 76,0 | 84,0 | 91,5 | 96,0 | 98,5 | 98,0 | 92,0 |
| Xylénol 1-2-5 % | 69,5 | 55,5 | 43,5 | 40,5 | 38,0 | 24,0 | 16,0 | 8,5 | 4,0 | 1,5 | 2,0 | 8,0 |
| Distillation de l'acétate | | | | | | | | | | | | |
| 5 % | 226°30 | 227°15 | 227°60 | 227°55 | 227°70 | 227°90 | 228°10 | 228°30 | 228°40 | 228°35 | 228°35 | 228°20 |
| 50 % | 226°70 | 227°35 | 227°70 | 227°80 | 227°90 | 228°05 | 228°30 | 228°50 | 228°55 | 228°55 | 228°60 | 228°60 |
| 95 % | 227°30 | 227°60 | 227°90 | 228°00 | 228°10 | 228°25 | 228°50 | 228°70 | 228°70 | 228°75 | 228°90 | 229°15 |
| Distillation du phénol | | | | | | | | | | | | |
| 5 % | 210°90 | 211°25 | 211°30 | 211°40 | 211°50 | 211°45 | 211°30 | 211°35 | 211°40 | 211°40 | 211°40 | 211°40 |
| 50 % | 211°20 | 211°50 | 211°55 | 211°60 | 211°65 | 211°55 | 211°55 | 211°50 | 211°50 | 211°55 | 211°60 | 211°60 |
| 95 % | 211°55 | 211°70 | 211°75 | 211°70 | 211°75 | 211°70 | 211°70 | 211°60 | 211°80 | 211°80 | 211°80 | 211°95 |

Le phénol des fractions 3 et 4 est pris en masse à la température ordinaire. Les cristaux filtrés et recristallisés dans l'éther de pétrole (4 cristallisations) fondent à 74°8. Ce phénol est du xylénol 1-2-5 identique à celui séparé plus haut.

Identification du xylénol 1-2-4. —

Les fractions 11, 12 et 13 sont constituées par du xylénol 1-2-4 presque pur. Refroidi et recristallisé dans l'éther de pétrole (2 cristallisations), il fond à 24°05. Le mélange avec un échantillon de xylénol 1-2-4 du commerce de P. F. 23°35 fondait à 23°70.

Il donne à la distillation :

| | | |
|------|---|--------|
| 5 % | à | 211°40 |
| 50 % | à | 211°45 |
| 95 % | à | 211°60 |

Point d'ébullition/10 mm. : 92°5-92°6

$$d_{\frac{15}{15}} = 1,0256 \text{ (en surfusion)}$$

Poids moléculaire par cryoscopie dans le bromure d'éthylène :

| | | | | | |
|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Poids de phénol : | 0g,127 ¹ | 0g,271 ⁸ | 0g,341 ⁷ | 0g,618 ⁶ | 0g,931 ⁵ |
| Poids de solvant: | 43g,668 ³ | 43g,096 ² | 42g,060 ⁸ | 44g,091 ⁴ | 41g,778 ⁷ |
| Concentration : | 0,29 | 0,63 | 0,83 | 1,38 | 2,18 |
| Abais. du P. F.: | 0°275 | 0°570 | 0°730 | 1°240 | 1°870 |
| Poids moléculaire : | 124,9 | 130,6 | 131,3 | 133,5 | 140,7 |

La courbe de la figure 8 indique un poids moléculaire vrai voisin de 122.

Indice de brome :

| Poids de phénol | Poids de brome | Brome retrouvé | Brome consommé | Indice de brome | |
|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------|--------|
| 0g,0593 ³ | 0g,131 ³ | 0g,051 ¹ | 0g,080 ² | 2,06 | } 2,02 |
| 0g,0593 ³ | 0g,093 ⁸ | 0g,016 ⁸ | 0g,077 ⁰ | 1,98 | |

L'acétate est liquide. Il ne cristallise pas à -15° .

Sa distillation a été donnée plus haut, ainsi que son point d'ébullition/10 mm.

Acide phénoxyacétique :

P. F. $140^{\circ}8-141^{\circ}0$ (Solvant : Benzène — Ether de pétrole).

Phényluréthane :

P. F. $111^{\circ}3-111^{\circ}6$ (Solvant : Essence Fischer $< 120^{\circ}$).

La littérature donne pour le xylénol 1-2-4 :

P. F. $25^{\circ}4-26^{\circ}$ (52)

25° (47)

P. E. $211^{\circ}5$ (51)

P. E. $208^{\circ}-209^{\circ}$ (47)

$d^{\circ} = 1,0362$ (51)

Acétate : P. E. 226° (53)

Acide phénoxyacétique : P. F. $141^{\circ}6$ (49)

Phényluréthane : P. F. 112° (49)

La théorie assigne au xylénol 1-2-4 un indice de brome de 2.

— b) Séparation du xylénol 1-2-4 par chloruration sélective.

Le chlore réagit facilement à froid sur les phénols en se substituant aux hydrogènes nucléaires situés en para et en ortho de l'hydroxyle phénolique. D'une manière générale, c'est l'hydrogène situé en para qui réagit le plus facilement, et, en présence d'un défaut de chlore, on obtient principalement le dérivé parasubstitué. Ainsi, pour fabriquer le parachlorométacrésol, on traite par le chlore le mélange industriel de méta et de paracrésol. A condition d'utiliser une quantité de chlore inférieure à la quantité théoriquement nécessaire pour chlorer la totalité du métacrésol présent, on obtient principalement le dérivé parachloré du métacrésol (66 %) et, accessoirement, des dérivés ortho chlorés (33 %). Le para-

chlorométacrésol est ensuite séparé par rectification et cristallisation.

Il était donc à prévoir qu'en traitant pareillement le mélange de xylénol 1-2-4 et de xylénol 1-2-5, c'est ce dernier, dans lequel la position para est libre, qui serait attaqué sélectivement. Le xylénol 1-2-4, au contraire, dans lequel cette position est déjà occupée par un substituant, ne peut réagir que par son hydrogène situé en ortho et, par conséquent, plus difficilement.

Néanmoins, on ne saurait espérer à priori obtenir exclusivement le xylénol 1-2-5 parachloré (diméthylchlorophénol 1-2-5-4). Il faut s'attendre également à trouver, dans les produits de la chloruration, les dérivés orthochlorés des deux xylénols, c'est-à-dire le diméthylchlorophénol 1-2-5-6 et le diméthylchlorophénol 1-2-4-6. Le succès de la méthode dépend donc de la possibilité de séparer le xylénol 1-2-4 d'avec les trois dérivés chlorés possibles et probables.

Comme, à notre connaissance, il n'existe dans la littérature aucune référence sûre concernant ces chloroxylénols, nous avons commencé par les préparer, afin de connaître leurs constantes physiques.

Diméthylchlorophénols 1-2-5-4 et 1-2-5-6. —

155 g. de xylénol 1-2-5 ont été traités par le chlore gazeux à 70° environ, jusqu'à augmentation de poids de 44 g. (Théorie 43 g, 8).

Ensuite, le produit brut a été fractionné sous le vide de la trompe à eau (environ 18 mm), en utilisant une colonne à 7 plateaux.

Après 2 tours, on a obtenu :

| | |
|---------------|--------|
| 93°-94° | 35 g. |
| 94°-110° | 5 g. |
| Résidu > 110° | 155 g. |
| | <hr/> |
| | 195 g. |
| Perte | 4 g. |

La fraction 93°-94° (Diméthylchlorophénol 1-2-5-6) et le résidu > 110° (Diméthylchlorophénol 1-2-5-4) cristallisent tous deux. On a purifié les dérivés chlorés par cristallisation dans l'essence Fischer < 120°.

Diméthylchlorophénol 1-2-4-6. —

183 g. de xylénol 1-2-4 ont été traités par le chlore gazeux à 50° environ, jusqu'à augmentation de poids de 66 g. (Théorie 51 g, 8). Le dérivé orthochloré et le xylénol 1-2-4 (P. F. 24°) étant présumés former au moins un eutectique liquide à la température ordinaire, dont les constituants sont vraisemblablement difficilement séparables, nous avons préféré dépasser l'absorption de chlore théorique, afin d'être assuré de ne plus retrouver de xylénol inattaqué. Ensuite, le produit de la réaction a été fractionné sous le vide de la trompe à eau (environ 18 mm), avec une colonne à 7 plateaux.

Après 2 tour, on a obtenu :

| | |
|---------------|--------|
| 94°-95° | 136 g. |
| 95°-100° | 11 g. |
| Résidu > 100° | 85 g. |
| | <hr/> |
| | 232 g. |
| Perte | 17 g. |

La fraction 94°-95° (Diméthylchlorophénol 1-2-4-6) cristallise par refroidissement, ainsi que le résidu. Ce dernier est vraisemblablement constitué par le diméthylchlorophénol 1-2-4-5-6. Comme il ne présente pas d'intérêt au point de vue de l'étude qui nous occupe, nous nous sommes borné à le recrystalliser dans l'essence Fischer, sans l'examiner plus avant. Il fond à 153°5-154°. Le diméthylchlorophénol 1-2-4-6 a été également recrystallisé dans l'essence Fischer.

Les constantes physiques des trois dérivés monochlorés, comparées à celles du xylénol 1-2-4 et du xylénol 1-2-5, sont les suivantes :

| | Dyméthylchloro- phénol 1-2-5-4 | Dyméthylchloro- phénol 1-2-5-6 | Diméthylchloro- phénol 1-2-4-6 | Xylénol 1-2-4 | Xylénol 1-2-5 |
|-------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|------------------|------------------|
| 5 % à | 251°05 | 215°70 | 216°45 | 211°40 | 211°25 |
| 50 % à | 251°20 | 215°80 | 216°55 | 211°45 | 211°30 |
| 95 % à | 251°40 | 215°95 | 216°65 | 211°60 | 211°45 |
| P.E./10 mm. | 121°0-121°1 | 86°5-86°6 | 86°7-86°8 | 92°5-92°6 | 92°3-92°4 |
| P. F. | 69°7-70°0 | 36°4-36°7 | 14°5-14°7 | 24°05 | 75°0-75°2 |

Ainsi, la séparation apparaît possible à priori, puisque l'écart des points d'ébullition sous 10 mm, entre les xylénols et leurs dérivés orthochlorés, atteint 6°. Il est encore beaucoup plus grand entre les phénols et le dérivé parachloré du xylénol 1-2-5.

La méthode a été mise en application de la manière suivante:

Essai I. —

1 Kg. de mélange eutectique de xylénol 1-2-4 et de xylénol 1-2-5 (P. F. 12°45, soit une teneur de 81 % en xylénol 1-2-4) a été traité par le chlore gazeux vers 30°, en agitant violemment, jusqu'à augmentation de poids de 108 g*, soit deux fois la quantité théoriquement nécessaire pour chlorer la totalité du xylénol 1-2-5 présent. Ensuite, le produit brut de chloruration a été fractionné sous le vide de la trompe à eau** en utilisant une colonne à 18 plateaux. Comme la constance du vide n'était pas suffisamment rigoureuse pour qu'on puisse suivre les fractionnements au thermomètre, nous avons simplement divisé le distillat en une série de fractions successives de volumes approximativement égaux.

* L'augmentation de poids était déterminée après chauffage à reflux sous vide pour chasser l'acide chlorhydrique dissous.

** Nous avons préféré faire les fractionnements sous le vide de la trompe à eau, plutôt que dans l'installation de fractionnement, en raison de la possibilité de dégagement de vapeurs acides au cours de l'opération.

Le bilan de l'opération a été le suivant :

| Fractions | Poids | Point de fusion | Fractions | Poids | Point de fusion |
|-----------|-------|-----------------|-----------|----------------|-----------------|
| 1 | 83 g. | Néant | 6 | 78 g. | 17°0 |
| 2 | 90 g. | » | 7 | 75 g. | 19°3 |
| 3 | 88 g. | » | 8 | 79 g. | 20°3 |
| 4 | 84 g. | » | 9 | 74 g. | 21°2 |
| 5 | 80 g. | 7°7 | 10 | 71 g. | Néant |
| | | | Résidu | 285 g. | |
| | | | | <u>1087 g.</u> | |
| | | | Perte | 21 g. | |

soit 1,9 % de la charge.

Le maximum de point de fusion, soit 21°2, correspond à une teneur de 96,5 % de xylénol 1-2-4.

Essai II. —

2 Kg. du mélange eutectique de xylénol 1-2-4 et de xylénol 1-2-5 ont été traités par le chlore de la même manière que dans l'essai précédent, jusqu'à augmentation de poids de 185 g, soit 1,7 fois la quantité théoriquement nécessaire pour chlorer la totalité du xylénol 1-2-5 présent.

Le fractionnement a été conduit d'une manière identique et a donné le bilan suivant :

| Fractions | Poids | Point de fusion | Fractions | Poids | Point de fusion |
|-----------|-------|-----------------|-----------|----------------|-----------------|
| 1 | 87 g. | Néant | 11 | 77 g. | 17°2 |
| 2 | 84 g. | » | 12 | 77 g. | 18°9 |
| 3 | 83 g. | » | 13 | 78 g. | 19°4 |
| 4 | 83 g. | » | 14 | 75 g. | 19°3 |
| 5 | 92 g. | » | 15 | 87 g. | 19°8 |
| 6 | 82 g. | » | 16 | 78 g. | 19°5 |
| 7 | 83 g. | 4°5 | 17 | 75 g. | 18°8 |
| 8 | 77 g. | 11°3 | 18 | 80 g. | 18°7 |
| 9 | 77 g. | 14°6 | 19 | 76 g. | 18°0 |
| 10 | 77 g. | 16°8 | 20 | 73 g. | Néant |
| | | | Résidu | 545 g. | |
| | | | | <u>2146 g.</u> | |
| | | | Perte | 39 g. | |

soit 1,8 % de la charge.

Le maximum de point de fusion, soit 19°8, correspond à une teneur de 94 % de xylénol 1-2-5.

Ainsi, comme on s'y attendait, c'est effectivement le xylénol 1-2-5 qui est attaqué préférentiellement par le chlore. Néanmoins, le xylénol 1-2-4 lui-même entre aussi en réaction, et ceci dans une mesure d'autant plus grande qu'il reste moins de xylénol 1-2-5 inattaqué. Comme toujours, ce sont les dernières traces d'une impureté qui sont les plus difficiles à éliminer.

Ensuite, toutes les fractions, dont le point de fusion était égal ou supérieur à 18°, ont été réunies. On disposait ainsi de 1 kg, 500 de produit de point de fusion moyen 19°0, soit une teneur de 92,5 % de xylénol 1-2-4, provenant des deux essais ci-dessus et de quelques autres exécutés précédemment. Ils ont été traités pareillement par le chlore jusqu'à augmentation de poids de 58 g, soit 1,8 fois la quantité théoriquement nécessaire pour chlorer la totalité du xylénol 1-2-5 présent.

Le bilan du fractionnement a été le suivant :

| Fractions | Poids | Point de fusion | Fractions | Poids | Point de fusion |
|-----------|-------|-----------------|-----------|-------------------------|-----------------|
| 1 | 87 g. | Néant | 9 | 84 g. | 20°8 |
| 2 | 88 g. | 3°0 | 10 | 84 g. | 20°7 |
| 3 | 92 g. | 13°8 | 11 | 90 g. | 21°0 |
| 4 | 79 g. | 16°2 | 12 | 81 g. | 21°0 |
| 5 | 83 g. | 18°5 | 13 | 82 g. | 20°8 |
| 6 | 81 g. | 19°0 | 14 | 78 g. | 21°0 |
| 7 | 80 g. | 20°5 | 15 | 79 g. | 21°0 |
| 8 | 79 g. | 20°5 | 16 | 61 g. | 20°7 |
| | | | Résidu | 207 g. | |
| | | | | <u>1515 g.</u> | |
| | | | Perte | 43 g. | |
| | | | | soit 2,8 % de la charge | |

Le maximum de point de fusion, soit 21°0, correspond à une teneur de 96 % de xylénol 1-2-4.

Finalement, toutes les fractions dont le point de fusion était supérieur à 20°, c'est-à-dire les fractions 7 à 16, ont été réunies et

recristallisées dans l'éther de pétrole. On a obtenu ainsi, après 4 cristallisations, 400 g. de xylénol 1-2-4 fondant à 23°35, c'est-à-dire pratiquement pur.

E. — FRACTION N° 16 — Xylénol 1-2-3. —

La plus grande partie de cette fraction a été séparée sous forme d'un phénol cristallisé. Recristallisé dans l'éther de pétrole (5 cristallisations), il se présente sous la forme de fines aiguilles blanches, fondant à 72°8-73°1 et donnant à la distillation :

5 % à 217°70
 50 % à 217°80
 95 % à 217°90

Point d'ébullition/10 mm. : 96°2-96°3

Poids moléculaire par cryoscopie dans le bromure d'éthylène :

| | | | | | |
|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Poids de phénol : | 0g,122 ⁸ | 0g,363 ³ | 0g,414 ⁶ | 0g,698 ⁷ | 0g,951 ³ |
| Poids de solvant: | 44g,559 ² | 44g,427 ⁸ | 39g,236 ⁶ | 46g,068 ⁹ | 43g,721 ⁶ |
| Concentration : | 0,28 | 0,81 | 1,05 | 1,49 | 2,13 |
| Abais. du P. F.: | 0°260 | 0°740 | 0°950 | 1°330 | 1°850 |
| Poids moléculaire : | 125,1 | 130,4 | 131,1 | 134,6 | 138,8 |

La courbe (figure 8) indique un poids moléculaire vrai voisin de 122.

Indice de brome :

| Poids de phénol | Poids de brome | Brome retrouvé | Brome consommé | Indice de brome | |
|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------|--------|
| 0g,0507 ¹ | 0g,200 ⁵ | 0g,069 ⁴ | 0g,131 ¹ | 3,95 | } 3,96 |
| 0g,0507 ¹ | 0g,300 ⁸ | 0g,169 ¹ | 0g,131 ⁷ | 3,97 | |

L'acétate est liquide à la température ordinaire. Il cristallise par refroidissement. P. F. : 9°.

Il donne à la distillation :

5 % à 235°60
 50 % à 235°75
 95 % à 235°85

Point d'ébullition/10 mm. : 106°0-106°1.

Acide phénoxyacétique :

P. F. 186°3-186°5 (Solvent : Benzène)

Phényluréthane :

P. F. 177°0-177°2 (Solvent : Benzène)

La littérature donne pour le xylénol 1-2-3 :

P. E. 218° (54-55)

212°-213° (47)

P. F. 75° (55)

73° (47-56)

Acide phénoxyacétique :

P. F. 187° (49)

Phényluréthane :

P. F. 176° (49)

La théorie assigne au xylénol 1-2-3 un indice de brome de 4.

F. — FRACTIONS N° 20 et 21 — Métaéthylphénol et Paraéthylphénol. —

L'importance de ces deux fractions (ensemble 516 g) indiquait clairement qu'il y existait un ou plusieurs phénols passant à la rectification vers 100°/10 mm. Elles ont d'abord été réunies et de nouveau rectifiées sous vide avec une colonne à 20 plateaux. On a obtenu ainsi, après deux nouveaux tours, 440 g. de phénols liquides passant de 100 à 101°/10 mm. et donnant à la distillation :

5 % à 218°25

50 % à 218°50

95 % à 218°95

Le produit est liquide et ne cristallise pas dans la neige carbonique.

La mesure du poids moléculaire par cryoscopie dans le bromure d'éthylène a donné les valeurs suivantes :

| | | | | | |
|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Poids de phénol : | 0g,258 ³ | 0g,363 ⁶ | 0g,414 ⁷ | 0g,603 ² | 0g,955 ⁵ |
| Poids de solvant: | 39g,210 ⁴ | 39g,317 ⁷ | 42g,936 ³ | 40g,415 ² | 42g,095 ⁹ |
| Concentration : | 0,65 | 0,92 | 1,21 | 1,47 | 2,22 |
| Abais. du P. F.: | 0°600 | 0°810 | 0°840 | 1°260 | 1°810 |
| Poids moléculaire : | 129,6 | 134,7 | 135,7 | 139,8 | 147,9 |

La courbe (figure 11) indique un poids moléculaire vrai voisin de 122, c'est-à-dire qu'on a encore affaire à un xylénol ou à un éthylphénol.

Nous avons procédé à l'essai de nitration en opérant exactement comme dans le cas du dosage du méta-crésol par la méthode de Raschig (43) : 10 g. de phénol ont été additionnés de 15 cc. d'acide sulfurique à 66° Bé et portés 1 heure à l'étuve à 100°. Après refroidissement, on a ajouté 90 cc. d'acide nitrique à 40° Bé. Une vive réaction n'a pas tardé à se produire avec dégagement abondant de vapeurs nitreuses.

Lorsque celle-ci a été calmée, on a ajouté 100 cc. d'eau, ce qui a provoqué la séparation d'une huile qui, par refroidissement, prenait en masse sous l'aspect d'un solide cristallin jaune. Le dérivé nitré a été filtré et lavé à l'eau, puis recristallisé dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole (2 cristallisations). Il fond à 85°0-85°2.

Son poids moléculaire a été mesuré par cryoscopie dans le bromure d'éthylène :

| | | | | | |
|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Poids de subst. : | 0g,187 ⁶ | 0g,528 ⁴ | 0g,654 ⁶ | 0g,783 ⁹ | 1g,082 ² |
| Poids de solvant : | 31g,098 ⁷ | 38g,497 ⁶ | 36g,709 ² | 37g,055 ⁸ | 35g,191 ⁸ |
| Concentration : | 0,50 | 1,35 | 1,75 | 2,07 | 2,98 |
| Abais. du P. F. : | 0°225 | 0°595 | 0°755 | 0°870 | 1°245 |
| Poids moléculaire : | 265,2 | 272,2 | 278,7 | 286,9 | 291,4 |

La courbe (figure 12) indique un poids moléculaire vrai voisin de 257, qui est celui d'un trinitroxylénol ou d'un trinitroéthylphénol.

Or, seuls peuvent donner naissance à des dérivés trinitrés, les phénols qui ne portent aucun substituant, ni en position ortho, ni en position para. Dans le cas présent, il ne peut donc s'agir que du xylénol 1-3-5 ou du métaéthylphénol. Or, le premier d'entre eux doit être écarté en raison de son point d'ébullition trop élevé, aussi bien sous la pression atmosphérique que sous vide. Nous verrons plus loin qu'effectivement le xylénol 1-3-5 a été isolé et identifié dans la fraction n° 25. D'ailleurs, son dérivé trinitré est connu. Il fond à 108° d'après KNECHT et HIBBERT (57), à 104° d'après BLANKSMA (58), alors que celui que nous avons obtenu fond à 85°.

Reste donc seul en ligne de compte le métaéthylphénol dont, à notre connaissance, le dérivé trinitré n'a pas encore été décrit. Or, le métaéthylphénol cristallise à -4° , alors que notre phénol reste incristallisable, même à très basse température. On doit donc admettre qu'il est, en réalité, constitué par un mélange de métaéthylphénol et d'un autre phénol de même poids moléculaire, dont le point d'ébullition est également voisin de 218° . Seul le paraéthylphénol répond à cette double condition.

Pour confirmer cette hypothèse nous avons cherché une méthode de séparation de ces deux phénols.

Séparation du métaéthylphénol et du paraéthylphénol par rectification des acétates. —

Avant d'aborder cette étude, nous avons mesuré aussi exactement que possible les constantes physiques de chacun de ces phénols, pour lesquelles les données de la bibliographie sont très divergentes et, par conséquent, incertaines, et nous nous sommes assuré que ces constantes étaient en accord avec notre hypothèse.

Celles des phénols synthétiques que nous avons préparés (Voir troisième partie) étaient les suivantes :

| Températures de distillation | Métaéthylphénol | Paraéthylphénol |
|------------------------------|-----------------|-------------------------------------|
| 5 % | 218°85 | 218°40 |
| 50 % | 219°00 | 218°50 |
| 90 %* | 219°55 | 219°10 |
| P. E./10 mm. | 100°6-100°7 | 100°4-100°5 |
| P. F. | — 4°3 | α : 42°05 β : 44°80 |
| Acétate : | | |
| 5 % | 230°10 | 233°45 |
| 50 % | 230°75 | 233°65 |
| 90 %* | 231°40 | 233°95 |
| P. E./10 mm. | 104°0-104°1 | 105°2-105°3 |

* La très faible quantité de métaéthylphénol synthétique dont nous disposions nous a obligé à arrêter la distillation au point 90 %, le tube étant presque à sec et une surchauffe importante étant déjà probable. Pour rendre les distillations comparables, nous donnons également les températures au point 90 % pour le paraéthylphénol et pour son acétate.

A noter que le paraéthylphénol présente un cas très net de dimorphisme. Il existe sous deux formes cristallines, l'une fondant à 42°05, l'autre à 44°80.

Ainsi, comme on s'y attendait, les températures moyennes de distillation, au point 50 %, des deux phénols sont presque identiques. Elles le sont également sous la pression de 10 mm. La séparation est donc impossible, comme dans le cas du méta et du para-crésol.

Par contre, les températures moyennes de distillation des deux acétates diffèrent de 2°9 sous 760 mm, et de 1°2 sous 10 mm. La séparation paraît possible a priori, à condition d'utiliser une colonne très puissante et de faire plusieurs repasses.

En premier lieu, nous nous sommes préoccupé de nous procurer une plus grande quantité de mélange de méta et de paraéthylphénol bien rectifié. Pour cela, nous avons réuni plusieurs fractions passées au voisinage immédiat de 100°/10 mm, provenant de diverses rectifications faites au laboratoire, y compris les fractions 20 et 21 examinées plus haut, et nous les avons fractionnées de nouveau avec une colonne à 20 plateaux. Nous avons obtenu ainsi 1580 g. de phénols passés de 100° à 101°/10 mm, qui donnaient à la distillation :

5 % à 219°30

50 % à 219°40

95 % à 219°75

La température moyenne de distillation dépasse de 0°4 celle du métaéthylphénol. Ceci est l'indice que notre produit contient encore un peu de xylénol 1-3-5 qui est le phénol de point d'ébullition immédiatement supérieur à celui du métaéthylphénol. Son point d'ébullition sous 10 mm. est 103°2 et la séparation complète est très difficile.

La fraction phénolique ainsi obtenue (1580 g.) a été estérifiée par l'anhydride acétique et a fourni 2060 g. d'acétates, soit un rendement de 97,0 %.

Le fractionnement des acétates a comporté 9 tours sous la pression de 10 mm, dont les 2 premiers avec une colonne à 60

plateaux et les suivantes avec une colonne à 30 plateaux, puis 3 tours sous la pression atmosphérique avec une colonne à 18 plateaux.

Le bilan du neuvième tour a été le suivant :

Poids de la charge : 2.060 g.

| Fractions | Températures | Poids | % de la charge |
|-------------|---------------|---------|--------------------------|
| 1 | < 100°/10 mm. | 17 g. | 0,8 |
| 2 | 100° -103° | 38 | 2,7 |
| 3 | 103° -103°2 | 86 | 6,8 |
| 4 | 103°2-103°3 | 402 | 26,4 |
| 5 | 103°3-103°5 | 184 | 35,3 |
| 6 | 103°5 103°6 | 42 | 37,3 |
| 7 | 103°6-103°9 | 103 | 42,3 |
| 8 | 103°9-104°2 | 88 | 46,6 |
| 9 | 104°2-104°5 | 85 | 50,7 |
| 10 | 104°5-104°8 | 116 | 56,4 |
| 11 | 104°8-104°9 | 102 | 61,3 |
| 12 | 104°9-105°0 | 71 | 64,8 |
| 13 | 105°0-105°1 | 46 | 67,0 |
| 14 | 105°1-105°2 | 57 | 69,8 |
| 15 | 105°2-105°3 | 32 | 71,3 |
| 16 | 105°3-105°5 | 74 | 74,9 |
| 17 | 105°5-106°3 | 76 | 78,6 |
| 18 | 106°3-107°0 | 32 | 80,1 |
| 19 | 107°0-109°0 | 50 | 82,6 |
| 20 | > 109°0 | 70 | 86,0 |
| Résidu | | 34 | 87,6 |
| | | <hr/> | |
| | | 1805 g, | |
| Perte | | 255 g. | |
| | | | soit 12,4 % de la charge |

Après 3 nouveaux tours sous la pression atmosphérique, le bilan final a été le suivant :

Poids de la charge : 2.060 g.

| Fractions | Températures | Poids | % de la charge |
|-----------|----------------|----------------|----------------|
| 1 | < 229°/760 mm. | 49 g. | 2,4 |
| 2 | 229° -230° | 42 | 4,4 |
| 3 | 230° -230°5 | 59 | 7,3 |
| 4 | 230°5-231° | 652 | 38,9 |
| 5 | 231° -231°5 | 116 | 44,6 |
| 6 | 231°5-232° | 83 | 48,7 |
| 7 | 232° -232°5 | 96 | 53,3 |
| 8 | 232°5-233° | 273 | 66,5 |
| 9 | 233° -234° | 79 | 70,3 |
| 10 | 234° -235° | 40 | 72,3 |
| 11 | 235° -237° | 53 | 74,9 |
| 12 | 237° -240° | 54 | 77,5 |
| Résidu | | 55 | 80,1 |
| | | <u>1651 g.</u> | |

Perte 409 g. soit 19,9 % de la charge (Voir courbes, figure 13).

Nous avons alors saponifié par la soude toutes les fractions passées entre 229° et 240°, c'est-à-dire portant les numéros 2 à 12 inclus.

Le tableau ci-après donne, pour chaque fraction traitée, le poids de phénol régénéré obtenu, son point de fusion, ainsi que la distillation de l'acétate initial et celle du phénol régénéré.

L'examen de ce tableau montre que la fraction n° 4 est constituée par du métaéthylphénol très pur et les fractions 3 et 5 par du métaéthylphénol presque pur. On n'a pas réussi à obtenir directement du paraéthylphénol à un degré de pureté comparable, mais néanmoins les fractions 8 et 9 sont à un titre suffisamment élevé pour qu'on puisse purifier ce dernier par cristallisation.

N° des FRACTIONS

| | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|---------------------------------|---------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Températures | 229°- 230° | 230°- 230°5 | 230°5- 231° | 231°- 231°5 | 231°5- 232° | 232°- 232°5 | 232°5- 233° | 233°- 234° | 234°- 235° | 235°- 237° | 237°- 240° |
| Poids d'acétate | 42 g | 59 g | 652 g | 116 g | 83 g | 96 g | 273 g | 79 g | 40 g | 53 g | 54 g |
| Poids de phénol régénéré | 27 g | 42 g | 464 g | 85 g | 62 g | 73 g | 205 g | 58 g | 30 g | 40 g | 41 g |
| Rdt de la saponification | 86,2% | 95,8% | 95,6% | 98,6% | 100,4% | 102,2% | 100,9% | 98,8% | 101,0% | 101,5% | 102,2% |
| Point de fusion du phénol | néant | -7° | -4°5 | -7° | +4°8 | +16°2 | +27°3 | +23°2 | +15°2 | -1° | néant |

Distillation de l'acétate :

| | | | | | | | | | | | |
|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 5% | 230°15 | 230°55 | 231°30 | 231°45 | 231°85 | 232°85 | 233°05 | 233°15 | 234°45 | 234°85 | 237°35 |
| 50% | 230°95 | 231°40 | 231°50 | 232°15 | 232°65 | 233°05 | 233°55 | 234°25 | 235°25 | 236°55 | 238°85 |
| 95% | 231°50 | 231°65 | 231°65 | 232°60 | 233°20 | 233°55 | 234°15 | 234°95 | 236°15 | 237°95 | 240°05 |

Distillation du phénol :

| | | | | | | | | | | | |
|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 5% | 218°25 | 218°75 | 218°70 | 218°65 | 218°75 | 218°70 | 218°70 | 219°00 | 219°50 | 220°05 | 221°45 |
| 50% | 218°70 | 218°90 | 218°90 | 218°95 | 218°95 | 218°95 | 218°95 | 219°30 | 219°75 | 220°65 | 222°05 |
| 95% | 219°35 | 219°30 | 219°10 | 219°15 | 219°25 | 219°25 | 219°10 | 219°65 | 220°30 | 221°55 | 223°25 |

Identification du métaéthylphénol. —

Le produit de la fraction 4 a été identifié comme étant du métaéthylphénol.

P. F. — 4°5

Température de distillation :

5 % à 218°70

50 % à 218°90

95 % à 219°10

Point d'ébullition/10 mm. : 100°5-100°6

$$d_{15}^{15} = 1,0159$$

Poids moléculaire par cryoscopie dans le benzène :

| | | | | | |
|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Poids de phénol : | 0g,111 ⁸ | 0g,211 ⁸ | 0g,258 ⁶ | 0g,390 ⁰ | 0g,548 ² |
| Poids de solvant: | 15g,330 ⁹ | 17g,255 ⁷ | 16g,007 ⁰ | 16g,666 ⁸ | 15g,851 ⁵ |
| Concentration : | 0,72 | 1,21 | 1,59 | 2,29 | 3,34 |
| Abais. du P. F.: | 0°290 | 0°480 | 0°615 | 0°855 | 1°200 |
| Poids moléculaire : | 125,5 | 127,6 | 131,1 | 136,6 | 143,8 |

La courbe (figure 14) indique un poids moléculaire vrai voisin de 122.

Indice de brome :

| Poids de phénol | Poids de brome | Brome retrouvé | Brome consommé | Indice de brome |
|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------|
| 0g,0530 ⁴ | 0g,435 ² | 0g,228 ² | 0g,207 ⁰ | 5,96 |
| 0g,0396 ⁰ | 0g,435 ² | 0g,280 ⁸ | 0g,154 ⁴ | 5,95 |

} 5,96

L'acétate est liquide à la température ordinaire. Il donne à la distillation :

5 % à 231°30

50 % à 231°50

95 % à 231°65

Point d'ébullition/10 mm. : 104°0-104°1

Phényluréthane :

P. F. 138°0-138°1 (Solvant : Benzène)

Phényluréthane du métaéthylphénol synthétique :

P. F. 137°4-137°8 (Solvant : Benzène)

Mélange des deux phényluréthanes :

P. F. 137°8-138°0

Acide phénoxyacétique :

P. F. 75°1-75°3 (Solvant : Ether de pétrole)

Trinitro-2-4-6-métaéthylphénol :

P. F. 85°0-85°2 (Solvant : Ether — Ether de pétrole)

Nous avons préparé également le 3-5-dinitrobenzoate en faisant réagir le chlorure de 3-5-dinitrobenzoïle, en solution dans le xylène, sur le phénate de soude, suivant la méthode de BROWN et KREMERS, appliquée par ZAHARIA (13).

3-5-dinitrobenzoate :

P. F. 104°6-105°0 (Solvant : Alcool)

Les constantes du métaéthylphénol et de ses dérivés figurant dans la littérature sont les suivantes :

P. E. 202°-204° (59)

P. E. 214° (47-60)

P. E. 217° (25)

Liquide à — 20° (59)

P. F. : — 4° (47)

d. = 1,0250

Phényluréthane :

P. F. 138°8 (49)

Acide phénoxyacétique :

P. F. 75°0-75°5 (49)

La théorie assigne au métaéthylphénol un indice de brome de 6.

Identification du paraéthylphénol. —

La fraction 8, dont le point de fusion est 27°3, a été recristallisée à basse température dans l'essence Fischer < 120°. Après

2 cristallisations, on a atteint les deux points de fusion de 42°0 et 44°6. En mélange avec l'échantillon de paraéthylphénol synthétique fondant à 42°05 et 44°8, les points de fusion étaient 42°0 et 44°5.

Température de distillation :

| | | |
|------|---|--------|
| 5 % | à | 218°80 |
| 50 % | à | 218°90 |
| 95 % | à | 219°10 |

Point d'ébullition/10 mm. : 100°4-100°5.

Poids moléculaire par cryoscopie dans le benzène :

| | | | | | |
|--------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Poids de phénol : | 0g,124 ¹ | 0g,214 ⁹ | 0g,267 ⁰ | 0g,420 ² | 0g,537 ² |
| Poids de solvant: | 15g,954 ² | 16g,958 ⁵ | 16g,275 ⁹ | 15g,923 ⁹ | 17g,353 ⁴ |
| Concentration : | 0,77 | 1,25 | 1,61 | 2,57 | 3,00 |
| Abais. du P. F.: | 0°310 | 0°490 | 0°615 | 0°935 | 1°085 |
| Poids moléculaire: | 125,2 | 129,0 | 133,1 | 140,8 | 142,4 |

La courbe (figure 14) indique un poids moléculaire vrai voisin de 122.

Indice de brome :

| Poids de phénol | Poids de brome | Brome retrouvé | Brome consommé | Indice de brome | |
|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------|--------|
| 0g,0513 ³ | 0g,189 ⁴ | 0g,056 ⁰ | 0g,133 ⁴ | 5,97 | } 4,00 |
| 0g,0513 ³ | 0g,284 ¹ | 0g,148 ⁴ | 0g,135 ⁷ | 4,04 | |

Phényluréthane :

P. F. 120°0-120°2 (Solvant : Ether de pétrole)

Acide phénoxyacétique :

P. F. 96°2-96°5 (Solvant : Ether de pétrole)

3-5-dinitrobenzoate :

P. F. 132°2-132°6 (Solvant : Alcool)

L'acétate est liquide à la température ordinaire. Il cristallise par refroidissement et fond à — 2°.

Température de distillation :

5 % à 233°25
50 % à 233°45
95 % à 233°65

Point d'ébullition/10 mm. : 105°2-105°3.

Les constantes du paraéthylphénol et de ses dérivés sont, d'après la littérature :

P. E. 210°-212° (42)
215°-216° (60)
213°-214° (61)
217°-217°5 (62)

P. F. 45° (60)
45°-46° (47-61-62)
47°-48° (63)
46° (64)

Phényluréthane :

P. F. 120° (49)

Acide phénoxyacétique :

P. F. 96°-97° (49)
90° (42)

La théorie assigne au paraéthylphénol un indice de brome de 4.

G. — FRACTION N° 25 — (Corps cristallisé).

Xylénol 1-3-5. —

On a séparé de cette fraction une grosse quantité d'un phénol cristallisé. Récrystallisé dans l'éther de pétrole (5 cristallisations), il se présente sous l'aspect de fines aiguilles blanches fondant à 63°5-63°8. L'épreuve du mélange avec un échantillon de xylénol 1-3-5 du commerce, fondant également à 63°5-63°8, a donné un point du fusion de 63°2-63°5.

Température de distillation :

5 % à 220°95
 50 % à 221°05
 95 % à 221°15

Point d'ébullition/10 mm. : 103°2-103°3.

Poids moléculaire par cryoscopie dans le bromure d'éthylène :

| | | | | | |
|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Poids de phénol : | 0g,105 ⁹ | 0g,293 ³ | 0g,355 ² | 0g,579 ⁶ | 0g,877 ¹ |
| Poids de solvant: | 42g,086 ² | 43g,444 ⁰ | 44g,566 ² | 44g,193 ⁰ | 40g,604 ⁰ |
| Concentration : | 0,25 | 0,67 | 0,79 | 1,30 | 2,11 |
| Abais. du P. F.: | 0°230 | 0°580 | 0°680 | 1°080 | 1°725 |
| Poids moléculaire : | 129,1 | 137,4 | 138,3 | 143,3 | 147,8 |

La courbe (figure 15) indique un poids moléculaire vrai voisin de 122.

Indice de brome :

| Poids de phénol | Poids de brome | Brome retrouvé | Brome consommé | Indice de brome | |
|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------|--------|
| 0g,0608 ⁸ | 0g,367 ⁸ | 0g,131 ² | 0g,236 ⁶ | 5,93 | } 5,94 |
| 0g,0608 ⁸ | 0g,275 ⁹ | 0g,039 ² | 0g,236 ⁷ | 5,94 | |

Phényluréthane :

P. F. 150°3-150°6 (Solvant : Benzène)

Acide phénoxyacétique :

P. F. 85°2-85°5 (Solvant : Essence Fischer < 120°)

L'acétate est liquide. Il ne cristallise pas à — 15°. Il donne à la distillation :

5 % à 233°05
 50 % à 233°20
 95 % à 233°30

Point d'ébullition/10 mm. : 107°0-107°2.

La littérature donne pour le xylénol 1-3-5 et ses dérivés :

- P. F. 64° (65)
- 68° (66)
- 63°-64° (67)
- 65° (68)
- 63° (47)

- P. E. 219°5 (65)
- 218° (47)
- 220° (25)

Acide phénoxyacétique :

- P. F. 85°-86° (49)

Phényluréthane :

- P. F. 151° (49)
- 148°-149° (67)

La théorie assigne au xylénol 1-3-5 un indice de brome de 6.

H. — FRACTIONS N° 25 (Produit liquide) à 28. —

Méthyléthylphénol 1-2-4. —

L'abondance relative de ces fractions liquides (ensemble 300 g) a conduit à soupçonner la présence d'un nouveau constituant phénolique.

Avant d'aborder la séparation et l'étude de ce phénol, nous nous sommes, en premier lieu, préoccupé de disposer d'une quantité de matière première plus abondante et bien fractionnée. Nous avons donc réuni tous les produits incristallisables passés de 103°5 à 107°5/10 mm. provenant de différentes rectifications au laboratoire, y compris les fractions n° 25 à 28 obtenues dans le fractionnement des xylénols A et B, et nous avons de nouveau rectifié l'ensemble avec le plus grand soin, en utilisant une colonne à 20 plateaux et en séparant chaque fois les cristaux de xylénol 1-3-5 et de xylénol 1-3-4 qui apparaissaient respectivement dans les premières et dans les dernières fractions. Finalement, après 4 tours de fractionnement, nous disposions de 822g. d'un produit passé de

103°5 à 107°5/10 mm. et incristallisable, même dans la neige carbonique.

Comme ce produit présentait l'odeur nettement perceptible des bases pyridiques, nous l'avons d'abord soumis à une purification en opérant comme suit :

Le phénol a été dissous dans son volume de benzène et extrait en plusieurs fois, par un excès de soude à 2 %. Les extraits ont été réunis et distillés, jusqu'à ce que le distillat n'entraînât plus d'insolubles. Après refroidissement, la solution de phénate a été acidifiée par l'acide chlorhydrique. Le phénol a été extrait au benzène, lavé à l'eau et distillé. Nous avons obtenu ainsi 628 g. de phénol purifié, ne présentant plus du tout l'odeur caractéristique des bases pyridiques.

Ce produit a de nouveau été rectifié sous la pression de 10 mm. avec une colonne à 16 plateaux.

Après 5 repasses, nous avons obtenu le bilan suivant :

Poids de la charge : 628 g.

| Fractions | Températures | Poids | % de la charge |
|--------------|---------------|---------------|----------------|
| 1 | < 101°/10 mm. | 6 g. | 1,0 |
| 2 | 101° -103°5 | 23 | 4,6 |
| 3 | 103°5-104° | 60 | 14,2 |
| 4 | 104° -104°5 | 80 | 26,9 |
| 5 | 104°5-105° | 156 | 51,8 |
| 6 | 105° -105°5 | 148 | 75,3 |
| 7 | 105°5-106° | 45 | 82,5 |
| 8 | 106° -106°5 | 13 | 84,6 |
| Résidu | | 28 | 89,0 |
| | | <u>559 g.</u> | |

Perte 69 g. soit 11,0 % de la charge. (Voir courbe, figure 16).

Les 5 fractions principales donnaient à la distillation :

| | 103°5-104° | 104°-104°5 | 104°5-105° | 105°-105°5 | 105°5-106° |
|-----------|------------|------------|------------|------------|------------|
| 5 % | 225°50 | 226°55 | 227°45 | 228°10 | 228°50 |
| 50 % | 225°85 | 226°80 | 227°60 | 228°20 | 228°80 |
| 95 % | 227°10 | 227°45 | 228°10 | 228°40 | 229°25 |

L'élévation régulière de la température d'ébullition d'une fraction à la suivante indique que, sauf peut-être pour la fraction 105°-105°5 qui distille à la pression de 760 mm. sur 0°30, le produit ainsi rectifié n'est pas encore pur.

Toutes ces fractions ont alors été réunies et nous avons soumis l'ensemble, soit 489 g, à l'extraction fractionnée par la soude diluée, comme il est indiqué au chapitre précédent. Nous avons donné 4 tours consécutifs d'extraction, en utilisant, pour les trois premiers, des volumes successifs de 600 cc. de soude à 2 % et, pour le dernier, des volumes de 500 cc.

Le bilan de l'ensemble de l'opération s'établit comme suit :

(Voir tableau page suivante).

L'examen de ces tableaux appelle les observations suivantes:

La décroissance régulière des densités, d'une fraction à la suivante, prouve qu'on avait affaire à un mélange d'un phénol à caractère acide relativement fort et à forte densité, et d'un phénol à caractère acide moins accusé et à densité plus faible. L'augmentation régulière de la densité des premières fractions, d'un tour à l'autre, de même que la diminution des densités des fractions suivantes, prouve que le phénol à forte densité et à forte acidité émigre progressivement vers les premières fractions où, dès le troisième tour, sa concentration est suffisante pour qu'il cristallise. On a réuni, après le quatrième tour, les fractions 1 et 2 et, après refroidissement énergique, on a séparé les cristaux par filtration. Recristallisé dans l'éther de pétrole, le produit fondait à 63°1-63°5. En mélange avec un échantillon de xylénol 1-3-4 fondant à 64°5-64°9, le point de fusion n'a pas changé. Le corps cristallisé est donc bien le xylénol 1-3-4.

Dès le deuxième tour, la densité reste à peu près invariable à partir de la fraction 7. Ensuite le troisième, puis, pour finir, le quatrième tour n'apportent plus aucune diminution de la densité qui reste pratiquement constante depuis la fraction 6 jusqu'à la fin. Nous en avons conclu que nous étions parvenu à isoler un produit pur.

Identification du méthyléthylphénol 1-2-4. —

Ce phénol est liquide. Il ne cristallise pas, même dans la neige carbonique.

Température de distillation :

5 % à 227°65

50 % à 227°75

95 % à 227°95

Point d'ébullition /10 mm. : 104°4-104°5.

$$d_{15}^{15} = 1,0023$$

Poids moléculaire par cryoscopie dans le bromure d'éthylène :

| | | | | | |
|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Poids de phénol : | 0g,131 ⁴ | 0g,272 ³ | 0g,415 ⁰ | 0g,486 ⁴ | 0g,857 ² |
| Poids de solvant : | 38g,272 ² | 38g,242 ⁹ | 41g,353 ² | 35g,821 ² | 37g,226 ¹ |
| Concentration : | 0,34 | 0,71 | 0,99 | 1,34 | 2,25 |
| Abais. du P. F. : | 0°290 | 0°580 | 0°815 | 1°075 | 1°760 |
| Poids moléculaire : | 139,7 | 144,9 | 145,3 | 149,0 | 154,4 |

La courbe (figure 17) indique un poids moléculaire vrai voisin de 136.

Indice de brome :

| Poids de phénol | Poids de brome | Brome retrouvé | Brome consommé | Indice de brome |
|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------|
| 0g,1388 ⁸ | 0g,246 ¹ | 0g,081 ⁷ | 0g,164 ⁴ | 2,01 |
| 0g,0694 ⁴ | 0g,164 ¹ | 0g,078 ⁸ | 0g,085 ³ | 2,09 |

} 2,05

Phényluréthane :

P. F. 100°7-100°9 (Solvant : Ether de pétrole)

Acide phénoxyacétique :

P. F. 125°6-125°9 (Solvant : Ether de pétrole)

En mélange avec l'acide phénoxyacétique préparé à partir d'un échantillon de méthyléthylphénol 1-2-4 synthétique, et fondant à 125°7-126°0, le point de fusion était 125°6-126°0.

3-5-dinitrobenzoate :

P. F. 139°9-140°1 (Solvant : Alcool — Acétone)

En mélange avec le dinitrobenzoate préparé à partir d'un échantillon de méthyléthylphénol 1-2-4 synthétique, et fondant à 139°7-140°0, le point de fusion était 139°7-140°0.

L'acétate est liquide. Il ne cristallise pas à — 15°.

Il donne à la distillation :

5 % à 242°95

50 % à 243°15

95 % à 243°40

Point d'ébullition/10 mm. : 113°3-113°4.

La littérature donne pour le méthyléthylphénol 1-2-4 :

| | | |
|----------------------|------------|------|
| P. E. ⁷⁰⁰ | 224°5 | (69) |
| P. E. | 220° -222° | (70) |
| | 218° -220° | (17) |
| | 223° -228° | (42) |

Tous les auteurs sont d'accord pour le décrire comme incristallisable, sauf MORGAN et PETTET (71) qui indiquent un point de fusion voisin de + 7°.

Nous n'avons pas réussi, nous-même, à faire cristalliser l'échantillon synthétique que nous avons préparé.

$$d_{20} = 0,9944 \text{ (42)}$$

Acétate : liquide

| | | |
|-------|------------|------|
| P. E. | 238° -240° | (70) |
|-------|------------|------|

Acide phénoxyacétique :

| | | |
|-------|------------|------|
| P. F. | 125° -126° | (17) |
| | 125° | (42) |

3-5-dinitrobenzoate :

| | | |
|-------|-------------|------|
| P. F. | 137°5-138°0 | (17) |
|-------|-------------|------|

La théorie assigne au méthyléthylphénol 1-2-4 un indice de brome de 2.

I. — FRACTION N° 29 — Xylénol 1-3-4. —

Cette fraction a abandonné par refroidissement 15 g. d'un phénol solide qui, recristallisé dans l'éther de pétrole (5 cristallisations), se présentait sous l'aspect de prismes incolores, fondant à 65°3-65°6. En mélange avec un échantillon de xylénol 1-3-4 du commerce fondant à 65°0-65°3, le point de fusion était 65°2-65°5.

Température de distillation :

| | | |
|------|---|--------|
| 5 % | à | 227°65 |
| 50 % | à | 227°70 |
| 95 % | à | 227°75 |

Point d'ébullition/10 mm. : 107°3-107°4.

Poids moléculaire par cryoscopie dans le bromure d'éthylène :

| | | | | | |
|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Poids de phénol : | 0g,185 ¹ | 0g,356 ² | 0g,424 ³ | 0g,640 ¹ | 1g,002 ⁹ |
| Poids de solvant: | 42g,874 ² | 41g,713 ⁸ | 45g,104 ¹ | 39g,956 ³ | 45g,417 ⁷ |
| Concentration : | 0,43 | 0,85 | 0,93 | 1,58 | 2,16 |
| Abais. du P. F.: | 0°390 | 0°745 | 0°810 | 1°310 | 1°730 |
| Poids moléculaire : | 130,6 | 135,3 | 137,0 | 144,3 | 150,6 |

La courbe (Figure 15) indique un poids moléculaire vrai voisin de 122.

Indice de brome :

| Poids de phénol | Poids de brome | Brome retrouvé | Brome consommé | Indice de brome | |
|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------|--------|
| 0g,0707 ⁸ | 0g,339 ⁴ | 0g,1577 | 0g,1817 | 3,92 | } 4,00 |
| 0g,0707 ⁸ | 0g,424 ³ | 0g,235 ¹ | 0g,189 ² | 4,08 | |

Le xylénol 1-3-4 réagit très lentement avec le brome, même en présence d'eau. Pour obtenir des résultats corrects, il est nécessaire d'opérer en présence d'un fort excès de brome et de porter la durée de la réaction à 1 heure environ.

Phényluréthane :

P. F. 120°1-120°3 (Solvant : Ether de pétrole)

Acide phénoxyacétique :

P. F. 161°0-161°2 (Solvant : Benzène)

L'acétate cristallise par refroidissement et fond à 20°-21°.

Il donne à la distillation :

5 % à 243°20

50 % à 243°35

95 % à 243°45

Point d'ébullition/10 mm. : 112°5-112°7.

La littérature donne pour le xylénol 1-3-4 et ses dérivés :

| | | |
|-------|------|------|
| P. F. | 61° | (50) |
| | 62°5 | (72) |
| | 65° | (47) |

P. E.⁷⁸⁷ 225° (72)

P. E. 222° (47)

Phényluréthane :

P. F. 120° (49)

Acide phénoxyacétique :

P. F. 162°5 (49)

La théorie assigne au xylénol 1-3-4 un indice de brome de 4.

J. — FRACTION N° 32. —

Triméthylphénol 1-2-3-5. — (Isopseudocuménol). —

Cette fraction a abandonné par refroidissement 15 g. d'un phénol solide qui, recristallisé dans l'éther de pétrole (5 cristallisations), se présentait sous l'aspect de fines aiguilles blanches, fondant à 94°0-94°2.

Température de distillation :

5 % à 235°75

50 % à 235°85

95 % à 236°00

Point d'ébullition/10 mm. : 111°9-112°0.

Poids moléculaire par cryoscopie dans le bromure d'éthylène :

| | | | | | |
|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Poids de phénol : | 0g,110 ⁹ | 0g,224 ¹ | 0g,422 ⁷ | 0g,556 ² | 0g,945 ¹ |
| Poids de solvant: | 40g,517 ² | 38g,866 ⁹ | 45g,252 ⁵ | 36g,923 ¹ | 39g,687 ⁶ |
| Concentration : | 0,27 | 0,57 | 0,93 | 1,49 | 2,33 |
| Abais. du P. F.: | 0°230 | 0°475 | 0°740 | 1°165 | 1°805 |
| Poids moléculaire : | 140,2 | 143,2 | 148,9 | 152,6 | 155,7 |

La courbe (Figure 18) indique un poids moléculaire vrai voisin de 136.

Indice de brome :

| Poids de phénol | Poids de brome | Brome retrouvé | Brome consommé | Indice de brome |
|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------|
| 0g,0999 ⁰ | 0g,302 ⁶ | 0g,062 ⁰ | 0g,240 ⁶ | 4,10 |
| 0g,0516 ⁰ | 0g,187 ⁵ | 0g,064 ³ | 0g,123 ² | 4,06 |

} 4,08

Phényluréthane :

P. F. 170°3-170°9 (Solvant : Benzène)

Acide phénoxyacétique :

P. F. 130°7-130°9 (Solvant : Ether de pétrole — Benzène)

L'acétate est liquide. Il ne cristallise pas à — 15°.

Il donne à la distillation :

5 % à 250°00

50 % à 250°15

95 % à 250°40

Point d'ébullition/10 mm. : 119°2-119°3.

La littérature donne pour le triméthylphénol 1-2-3-5 :

P. F. 93° (73)

93°- 94° (74)

95° (75-76)

95°- 96° (77)

P. E. 230°-231° (76)

233° (77)

Phényluréthane :

P. F. 174° (77)

Acide phénoxyacétique :

P. F. 128° (77)

La théorie assigne au triméthylphénol 1-2-3-5 un indice de brome de 4.

CHAPITRE III

ÉTUDE DU XYLÉNOL C DE PREMIER FRACTIONNEMENT

— I —

FRACTIONNEMENT

Le fractionnement des xylénols A et B, qui a fait l'objet du chapitre précédent, a permis d'explorer la zone des températures d'ébullition s'étageant, sous la pression de 10 mm, de 73° (phénol ordinaire) à 112° (triméthylphénol 1-2-3-5). Les constituants distillant au delà de cette température étaient trop peu abondants pour qu'on ait pu pousser plus loin la rectification.

Pour atteindre les phénols distillant au-dessus de 112°, nous nous sommes adressé au xylénol C de premier fractionnement, qui représente la dernière fraction de la rectification des phénols bruts à l'usine. Toutefois, comme le xylénol C, pris dans son ensemble, passe à la distillation de 220° à 250° environ et renferme beaucoup de constituants existant déjà dans le xylénol B étudié précédemment, nous avons employé, comme matière première pour la présente étude, un échantillon prélevé à l'usine lors de la rectification des phénols bruts, vers la fin du fractionnement, c'est-à-dire au moment où les constituants les plus légers du xylénol C avaient déjà été enlevés.

Notre matière de départ donnait à la distillation :

| | | |
|------|---|-------|
| 5 % | à | 232°4 |
| 50 % | à | 235°4 |
| 95 % | à | 247°2 |

Nous avons traité de 4 kg. de ce produit et donné, au total, 6 tours de fractionnement sous la pression de 10 mm avec une colonne à 20 plateaux, en séparant les phénols cristallisés chaque fois qu'ils apparaissent dans une fraction, exactement comme dans le traitement des xylénols A et B.

Après le sixième tour, le bilan général de l'opération était le suivant :

Poids de la charge : 4 kg.

| Fractions | Températures | Poids | % de la charge |
|--------------|----------------|--------------------------------|----------------------------|
| 1 | 90°-100°/10 mm | 42 g. | 1,1 |
| 2 | 100°-102° | 20 | 1,6 |
| 3 | 102°-103° | 41 | 2,7 |
| 4 | 103°-104° | 139 (a) 50 (b) | Xylénol 1-3-5 |
| | | <u>189</u> | 7,3 |
| 5 | 104°-105° | 124 | 10,4 |
| 6 | 105°-106° | 96 | 12,8 |
| 7 | 106°-107° | 60 | 14,3 |
| 8 | 107°-108° | 166 (a) 68 (b) | Xylénol 1-3-4 |
| | | <u>234</u> | 20,2 |
| 9 | 108°-109° | 43 | 21,2 |
| 10 | 109°-110° | 74 | 23,1 |
| 11 | 110°-111° | 91 | 25,4 |
| 12 | 111°-112° | 231 (a) 268 (b) | Triméthylphénol 1-2-3-5 |
| | | <u>499</u> | 37,8 |
| 13 | 112°-113° | 146 | 41,5 |
| 14 | 113°-114° | 175 | 44,9 |
| 15 | 114°-115° | 296 (a) 183 (b) | Méthyléthylphénol 1-3-5 |
| | | <u>479</u> | 57,8 |
| 16 | 115°-116° | 149 | 61,6 |
| 17 | 116°-117° | 113 | 64,4 |
| 18 | 117°-118° | 98 | 66,8 |
| 19 | 118°-119° | 64 | 68,4 |
| 20 | 119°-120° | 108 | 71,1 |
| 21 | 120°-121° | 54 | 72,5 |
| 22 | 121°-122° | 30 | 73,2 |
| 23 | 122°-124° | 89 | 75,5 |
| 24 | 124°-128° | 131 | 78,7 |
| Résidu | | <u>302</u> | 86,3 |
| | | <u>3.451 g</u> | |
| Perte | | 549 g, soit 13,7% de la charge | |

(a) Produit cristallisé

(b) Produit liquide

(Voir courbe, figure 19).

ÉTUDE DE LA FRACTION N° 15

Méthyléthylphénol 1-3-5. —

Les fractions n° 4, 8 et 12 contiennent respectivement le xylénol 1-3-5, le xylénol 1-3-4 et le triméthylphénol 1-2-3-5. Tous ces phénols ont déjà été isolés et identifiés au chapitre II, lors de l'étude des xylénols A et B. Nous n'avons pas jugé utile de revenir sur ces corps déjà connus et avons procédé uniquement à l'étude du corps cristallisé séparé de la fraction 15.

Recristallisé dans l'éther de pétrole (5 cristallisations), il se présente sous la forme de fines aiguilles blanches, fondant à 51°5-51°7.

Il donne à la distillation :

| | | |
|------|---|--------|
| 5 % | à | 236°25 |
| 50 % | à | 236°35 |
| 95 % | à | 236°40 |

Point d'ébullition/10 mm. : 114°0-114°1.

Poids moléculaire par cryoscopie dans le bromure d'éthylène :

| | | | | | |
|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Poids de phénol : | 0g,125 ⁴ | 0g,209 ⁵ | 0g,319 ⁴ | 0g,603 ⁹ | 0g,962 ¹ |
| Poids de solvant: | 43g,385 ⁶ | 37g,244 ⁸ | 37g,562 ⁵ | 43g,291 ¹ | 43g,203 ⁰ |
| Concentration : | 0,29 | 0,56 | 0,84 | 1,38 | 2,18 |
| Abais. du P. F.: | 0°240 | 0°440 | 0°655 | 1°040 | 1°565 |
| Poids moléculaire : | 142,1 | 150,9 | 153,2 | 158,3 | 168,0 |

La courbe (figure 17) indique un poids moléculaire vrai voisin de 136.

Indice de brome :

| Poids de phénol | Poids de brome | Brome retrouvé | Brome consommé | Indice de brome |
|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------|
| 0g,0512 ⁹ | 0g,276 ⁰ | 0g,095 ² | 0g,180 ⁸ | 6,00 |
| 0g,0998 ⁰ | 0g,403 ⁵ | 0g,049 ⁶ | 0g,353 ⁹ | 6,04 |
| | | | | } 6,02 |

Acide phénoxyacétique :

P. F. 91°2- 91°4 (Solvant : Essence Fischer < 120°).

Phényluréthane :

P. F. 144°5-145°0 (Solvant : Essence Fischer < 120°).

L'acétate est liquide. Il ne cristallise pas à — 15°.

Il donne à la distillation :

5 % à 245°90

50 % à 246°05

95 % à 246°20

Point d'ébullition/10 mm. : 117°2-117°3.

La littérature donne pour le méthyléthylphénol 1-3-5 :

P. F. 55° (77)

51° (78)

P. E. 233° (78)

232°5-234°5 (77)

Phényluréthane :

P. F. 151° (78)

152° (79)

Acide phénoxyacétique :

P. F. 95° (80)

La théorie assigne au méthyléthylphénol 1-3-5 un indice de brome de 6.

MORGAN et PETTET (78) ont signalé qu'en mélangeant la phényluréthane du méthyléthylphénol 1-3-5 avec celle du xylénol 1-3-5 on n'observe aucun abaissement du point de fusion. Nous avons vérifié l'exactitude de cette remarque et observé, en outre, qu'il en était de même pour les mélanges de celles-ci avec la phényluréthane du diéthylphénol 1-3-5. Les mélanges des trois phényluréthanes, dont les points de fusion individuels sont respectivement 150°3-150°6 (xylénol 1-3-5), 144°5-145°0 (méthyléthylphénol 1-3-5) et 144°1-144°9 (diéthylphénol 1-3-5), fondent tous entre 145° et 150°. C'est le seul exemple de corps formant des solutions solides qu'il nous ait été donné d'observer au cours de ces recherches.

Il n'en est pas de même des acides phénoxyacétiques dont les mélanges présentent toujours un abaissement très net du point de fusion.

CHAPITRE IV

ÉTUDE DES PHÉNOLS 240°-260°/760 mm.

— I —

PRÉPARATION & PURIFICATION DE LA MATIÈRE PREMIÈRE

Le xylénol C de premier fractionnement, dont l'étude a fait l'objet du chapitre précédent, ne renfermant que peu de constituants passant à la rectification après le méthyléthylphénol 1-3-5 (P. E. 236°), nous avons d'abord cherché à nous procurer une fraction phénolique permettant d'explorer la zone des températures d'ébullition plus élevées.

La matière première choisie a été le résidu de la seconde rectification du xylénol C à l'usine. Dans ce résidu se sont évidemment concentrés les constituants les moins volatils du xylénol C de premier fractionnement.

Il se présente sous l'aspect d'un goudron visqueux. Pour séparer du brai les phénols distillables, nous avons soumis le produit brut à l'entraînement par la vapeur à 200°-250°. Dans ces conditions, nous avons récupéré 75 % de phénols volatils et il restait dans la chaudière un brai très dur et très cassant.

Les phénols entraînés donnaient à la distillation :

| | | |
|------|---|-------|
| 5 % | à | 242°0 |
| 50 % | à | 246°5 |
| 95 % | à | 259°5 |

Nous désignons ce produit sous le nom de « Phénols 240°-260° ».

Quelques essais d'orientation nous ayant conduit à soupçonner la présence, dans ceux-ci, d'impuretés non phénoliques en proportion importante, nous avons d'abord tenté de séparer celles-ci par la méthode classique de purification employée industriellement.

10 kg de phénols bruts 240°-260°, redistillés et anhydres, ont été dissous dans un excès de solution de soude à 20 %. La solution des phénates de sodium, parfaitement homogène, a ensuite été distillée, jusqu'à ce que le distillat, d'abord trouble, n'entraînât plus aucun corps insoluble dans l'eau. Le distillat a été extrait au benzène. Après que le benzène eut été chassé, l'extrait benzénique a fourni 52 g d'impuretés non phénoliques, soit 0,5 % des phénols bruts traités. La solution des phénates a alors été acidifiée par l'acide chlorhydrique, les phénols libérés ont été séparés par décantation et lavés à l'eau. On a récupéré ainsi 10.300 g de phénols saturés d'eau.

La preuve étant ainsi faite que le traitement des phénols bruts par dissolution dans la soude concentrée et distillation, ne libérait que des quantités infimes d'impuretés non phénoliques, nous avons appliqué une méthode nouvelle qui nous a permis de séparer quantitativement les dites impuretés.

10 kg de phénols 240°-260° ont été dissous dans 10 l. de benzène et on a appliqué le traitement suivant :

— a) Première série d'extractions successives par la soude à 2 %.

— b) Extractions successives par l'acide chlorhydrique à 2 %.

— c) Deuxième série d'extractions successives par la soude à 2 %.

Les solutions des phénates provenant de a) et c) ont été réunies et distillées, jusqu'à ce que le distillat n'entraînât plus d'insolubles. Ceux-ci ont été lavés à la soude diluée, pour récupérer les phénols entraînés, qui ont été réintégrés à la solution des phénates purifiés, puis à l'acide chlorhydrique dilué, pour récupérer

les bases entraînées, qui ont été réunies à la solution des chlorhydrates provenant de b). Enfin, le résidu de ces lavages a été réuni à la solution benzénique initiale privée des phénols et des bases.

La solution aqueuse des phénates a été ensuite traitée par l'acide chlorhydrique concentré pour libérer les phénols.

La solution aqueuse des chlorhydrates a été traitée par la soude concentrée pour libérer les bases.

La solution benzénique résiduaire des traitements a), b) et c) a été distillée pour chasser le benzène et a fourni comme résidu les impuretés neutres des phénols primitifs.

Finalement, chacune des 3 fractions obtenues : phénols purifiés, bases et produits neutres, a été redistillée sous vide.

Le bilan de l'ensemble de l'opération s'est établi comme suit:

| | | |
|----------------------------|-------------------------------------|---------------------------|
| Phénols bruts mis en jeu : | 10 kg. | |
| Phénols purifiés : | 7340 g, | dont : |
| | Phénols purifiés distillés | 7160 g |
| | Résidu de distillation | 180 g |
| Bases : | 525 g, | dont : |
| | Bases distillées | 513 g |
| | Résidu de distillation | 12 g |
| Produits neutres : | 792 g, | dont : |
| | <u>8657 g,</u> | |
| | Produits neutres distillés | 680 g |
| | Résidu de distillation (brai) . . . | 112 g |
| Perte | 1343 g, | soit 13,4 % de la charge. |

La comparaison entre les deux méthodes de purification employées est frappante. Dans la première, qui est la méthode classique appliquée dans l'industrie, on a séparé seulement des quantités infimes d'impuretés non phénoliques, soit 0,5 %. Une conclusion hâtive tendrait à faire considérer le produit examiné comme très pur. Dans la seconde méthode, au contraire, entièrement nouvelle, nous avons extrait au total 13,2 % de corps non phénoliques, se répartissant en bases : 5,3 %, et corps neutres : 7,9 %.

Chacune de ces 3 catégories de corps avait les constantes suivantes :

| Distillation | Phénols purifiés | Bases | Corps neutres |
|---------------|------------------|--------|---------------|
| 5 % à | 236° | 210° | 242° |
| 50 % à | 241° | 234° | 261° |
| 95 % à | 257° | 251° | 305° |
| d_{15}^{15} | 1,0291 | 1,0494 | 1,0195 |

Les phénols purifiés donnant à la rectification une fraction importante à point d'ébullition inférieur ou égal à celui du méthyl-éthylphénol 1-3-5 (114°/10 mm.), nous avons été notre produit en le rectifiant avec une colonne à 20 plateaux et en éliminant tous les constituants distillant au-dessous de 115°.

Finalement, la matière de départ que nous avons utilisée pour l'étude des phénols donnait à la distillation :

| | |
|--------|-------|
| 5 % à | 250°9 |
| 50 % à | 253°5 |
| 95 % à | 270°0 |

Nous disposions de 4.576 g. de ce produit, soit un rendement de 45,8 % des phénols bruts anhydres provenant de l'entraînement par la vapeur du résidu de rectification du xylénol C. Nous étudierons successivement chacune des trois fractions obtenues : bases, produits neutres et phénols.

— II —

ÉTUDE DES BASES

A. — FRACTIONNEMENT. —

Les bases séparées des phénols 240°-260° ont été fractionnées sous la pression de 10 mm. avec une colonne à 16 plateaux.

Après 7 tours de rectification, le bilan de l'opération a été le suivant :

Poids de la charge : 513 g.

| Fractions | Températures | Poids | % de la charge | |
|--------------|------------------|-------|----------------|--------------|
| 1 | 60° - 65°/10 mm. | 20 g. | 3,9 | |
| 2 | 65° - 75° | 33 | 10,3 | |
| 3 | 75° - 90° | 32 | 16,6 | |
| 4 | 90° -102° | 16 | 19,7 | |
| 5 | 102° -102°5 | 5 | 20,7 | |
| 6 | 102°5-103° | 67 | 33,7 | } Quinoléine |
| 7 | 103° -103°5 | 53 | 44,1 | |
| 8 | 103°5-104° | 12 | 46,4 | |
| 9 | 104° -105° | 11 | 48,5 | |
| 10 | 105° -106° | 10 | 50,5 | |
| 11 | 106° -107° | 12 | 52,8 | |
| 12 | 107° -108° | 10 | 54,8 | |
| 13 | 108° -109° | 9 | 56,5 | |
| 14 | 109° -110° | 5 | 57,5 | |
| 15 | 110° -111° | 18 | 61,0 | } Quinaldine |
| 16 | 111° -112° | 20 | 64,9 | |
| 17 | 112° -113° | 17 | 68,2 | |
| 18 | 113° -118° | 19 | 71,9 | |
| 19 | 118° -125° | 26 | 77,0 | |
| 20 | 125° -130° | 16 | 80,1 | |
| Résidu | | 19 | 83,8 | |
| | | 430 g | | |

Perte 83 g, soit 16,2 % de la charge.

La courbe (figure 20) fait ressortir l'existence de 2 paliers, l'un à 102°5-103°5, l'autre à 110°-113°.

B. — ÉTUDE DES FRACTIONS PRINCIPALES. —

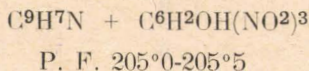
1°) Fractions n° 6 et 7 — Quinoléine. —

Ces deux fractions réunies, dont l'ensemble constituait le premier et le plus important des deux paliers, donnaient à la distillation :

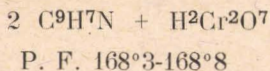
| | | | |
|-------|---------------|-------|--------|
| 5 % | à | 237°1 | |
| 50 % | à | 237°5 | |
| 95 % | à | 238°2 | |
| P. F. | | — | 16° |
| | d_{15}^{15} | = | 1,0905 |

Pour identifier cette base, nous en avons préparé le picrate (aiguilles jaune vif) et le bichromate (aiguilles jaune foncé), le premier en mélangeant simplement la base avec l'acide picrique, le second en agitant avec une solution aqueuse diluée d'acide chromique. Le picrate a été purifié par cristallisation dans l'alcool, le bichromate par cristallisation dans l'eau.

Picrate :



Bichromate :



D'autre part, nous avons préparé, d'une manière identique, le picrate d'un échantillon de quinoléine pure du commerce. Recristallisé dans l'alcool, il fondait à 204°0-204°5. Le mélange des deux picrates fondait également à 204°0-204°5.

Les données de la littérature relatives à la quinoléine sont extrêmement nombreuses.

Parmi celles qui paraissent les plus sûres, citons :

| | | |
|----------------------|--------|---------|
| P. E. ¹⁰⁰ | 237°5 | (81) |
| | 238°0 | (82-83) |
| | 238°05 | (84) |

P. F. — 19°5 (85)
 — 15°0 (84)

d_{0}^{0} 1,1081 (86)

d_{0}^{20} 1,0947 (86)

d_{4}^{20} 1,0929 (84)

d_{4}^{25} 1,0900 (87)

d_{4}^{25} 1,0899 (88)

d_{15}^{15} 1,0985 (89)

Picrate :

P. F. 203° (90)
 204° (91)

Bichromate :

P. F. 164°-167° (92)
 165°-167° (93)
 167° (94)

2°) Fractions n° 15, 16 et 17 — Quinaldine (α -méthylquinoléine).

Ces fractions correspondent au deuxième palier de la courbe de fractionnement.

Elles donnaient à la distillation :

| | Fraction 15 | Fraction 16 | Fraction 17 |
|-------------|----------------|----------------|----------------|
| 5 % à..... | 241°60 | 242°40 | 243°50 |
| 50 % à..... | 242°95 | 244°25 | 245°25 |
| 95 % à..... | 245°00 | 245°80 | 247°30 |

Ces distillations peu serrées montrent qu'aucune des trois fractions ne constitue encore un corps pur.

Pour isoler cette base, nous l'avons d'abord transformée en picrate que nous avons purifié par cristallisation dans l'eau.

Le picrate de la fraction 15, dont le point de fusion initial était 165° , se purifiait très mal. Nous l'avons abandonné.

Celui de la fraction 16 avait un point de fusion initial de 173° . Après 6 cristallisations, le point de fusion a atteint 194° - 195° .

Celui de la fraction 17 avait un point de fusion initial de 175° . Après 4 cristallisations, il est monté à 192° - 193° . La purification n'a pas été poussée plus loin, en raison des pertes qui étaient considérables.

Après nous être assuré de l'identité des picrates des fractions 16 et 17 (Point de fusion du mélange $192^{\circ}5$ - $193^{\circ}5$), nous les avons réunis et placés dans un ballon avec un gros excès de solution de soude à 20 %, puis soumis à l'entraînement par la vapeur. La base entraînée a été récupérée par extraction au benzène. Finalement, nous avons obtenu 7 g, 5 de base donnant à la distillation :

| | | |
|------|---|-----------------|
| 5 % | à | $247^{\circ}55$ |
| 50 % | à | $247^{\circ}90$ |
| 95 % | à | $248^{\circ}45$ |

En vue d'identifier cette base, nous en avons préparé les dérivés suivants :

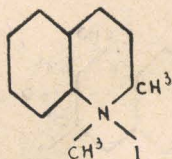
— Le picrate $C^9H^6NCH^3 + C^6H^2OH(NO^2)^3$ (aiguilles jaunes.)

P. F. $194^{\circ}2$ - $194^{\circ}8$ (Solvant : Eau)

— Le chloromercurate $C^9H^6NCH^3$, HCl, $HgCl^2$ a été préparé en dissolvant la base dans un excès d'acide chlorhydrique dilué et en ajoutant ensuite un excès de chlorure mercurique à 5 %. Le chloromercurate précipite immédiatement, il est filtré et recristallisé dans l'eau, d'où il se dépose sous la forme de longues aiguilles blanches.

P. F. $184^{\circ}5$ - $185^{\circ}0$

— L'iodure de N-méthyl-2-méthylquinoléinium (aiguilles jaunes) s'obtient en chauffant au bain-marie les proportions moléculaires de base et d'iodure de méthyle .



Recristallisé dans l'alcool, l'iodure fond à 192°8-193°0.

D'autre part, nous avons préparé par synthèse un échantillon de quinaldine par la méthode de DOEBNER et v. MILLER (95) qui est une variante de la méthode générale de SKRAUP pour la synthèse des bases quinoléiques (96).

On mélange d'abord :

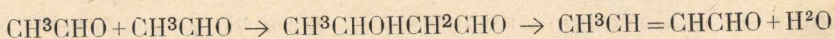
| | |
|--|-------|
| Aniline | 40 g |
| Nitrobenzène | 45 g |
| H ² SO ⁴ concentré | 100 g |

et on ajoute goutte à goutte 80 g. de paraldéhyde, puis on chauffe 4 heures à l'ébullition à reflux, après quoi on entraîne par la vapeur le nitrobenzène en excès. Après refroidissement, on neutralise par la soude et on entraîne par la vapeur les bases qu'on sépare par décantation et par extraction au benzène. A la rectification, on obtient beaucoup d'aniline qui distille vers 185°. Le rendement en quinaldine est minime. Nous avons obtenu seulement 6 g, 5 de base distillant de 144° à 150°.

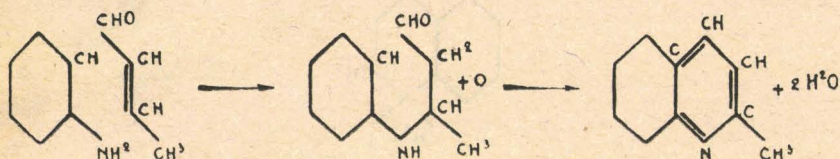
L'explication théorique de cette réaction paraît être la suivante :

Sous l'influence de l'acide sulfurique concentré, la paraldehyde est dépolymérisée en acétaldéhyde qui, par condensation sur elle-même, donne l'acétaldol.

Celui-ci perd alors une molécule d'eau en se transformant en crotonaldéhyde :



Par condensation de celle-ci avec l'aniline, et sous la double influence oxydante du nitrobenzène et déshydratante de l'acide sulfurique, on obtient finalement la quinaldine :



Nous avons alors préparé les mêmes dérivés de la quinaldine que ceux que nous avons préalablement obtenus à partir de la base à identifier :

Picrate :

P. F. 193°3-193°7 (Solvant : Eau)

Chloromercurate :

P. F. 184°0-184°5 (Solvant : Eau)

Iodure de quinoléinium :

P. F. 196°3-196°5 (Solvant : Alcool)

En mélange avec ces derniers, aucun de ceux qui étaient issus de la base extraite des phénols 240°-260° n'a présenté un abaissement du point de fusion.

En conclusion, la base que nous avons séparée est effectivement la quinaldine.

La tableau suivant résume les essais ayant confirmé cette identification :

| | Base synthétique | Base isolée | Mélange |
|------------------------|------------------|-------------|-------------|
| Picrate | 193°3-193°7 | 194°2-194°8 | 194°0-194°2 |
| Chloromercurate | 184°0-184°5 | 184°5-185°0 | 184°0-184°7 |
| Iodure de quinoléinium | 196°3-196°5 | 192°8-193°0 | 193°0-193°5 |

La littérature donne pour la quinaldine et ses dérivés :

| | | |
|----------------------|-----------|------|
| P. F. | —2° à —1° | (84) |
| P. E. ⁷⁴⁶ | 247°6 | (84) |
| P. E. | 246°-247° | (97) |
| P. E. ⁷²⁴ | 246°5 | (98) |
| P. E. ⁷²⁵ | 246°-248° | (99) |

Picrate :

| | | |
|-------|------|-----------|
| P. F. | 191° | (98) |
| | 194° | (100-101) |

Chloromercurate :

| | | |
|-------|------|--------|
| P. F. | 184° | (101)* |
|-------|------|--------|

Iodure de quinoléinium :

| | | |
|-------|------|----------|
| P. F. | 195° | (98-102) |
|-------|------|----------|

Remarque :

Bien que la littérature attribue à la quinaldine un point de fusion de — 2° à — 1°, nous n'avons pas réussi à faire cristalliser la quinaldine que nous avons isolée dans les phénols 240°-260°. Celle-ci n'est donc pas tout à fait pure. On sait, en effet, combien il est difficile de purifier parfaitement les bases du goudron, dont l'ensemble est constitué par un mélange extrêmement complexe d'invidius appartenant à la série aliphatique (amines grasses), à la série aromatique (aniline et homologues, naphtylamines, etc.), à la série de la pyridine, à la série de la quinoléine et à celle de l'isoquinoléine. Il est vraisemblable qu'il y existe, en outre, beaucoup d'autres corps à caractère plus ou moins basique, non encore identifiés.

Dans le cas présent, étant donnée la très faible quantité de base dont nous disposions (7 g, 5), il ne nous a pas été possible de pousser plus loin la purification.

* Pietet et Bunzl (98) indiquent comme P. F. du chloromercurate 165°5.

Heller et Sourlis (101) corrigent cette valeur erronée et la remplacent par 184°, qui est précisément le point de fusion des chloromercurates que nous avons obtenus nous-même à partir de notre quinaldine synthétique et à partir de notre base extraite des phénols 240°-260°.

ÉTUDE DES PRODUITS NEUTRES

A. — FRACTIONNEMENT. —

Les produits neutres séparés des phénols 240°-260° ont été fractionnés sous la pression de 40 mm. avec une colonne à 16 plateaux.

Après 4 tours, le bilan de l'opération a été le suivant :

Poids de la charge : 680 g.

| Fractions | Températures | Poids | % de la charge | P. F. | |
|--------------|---------------|---------------|----------------|---------|---------------------------|
| 1 | < 100°/10 mm. | 34 g. | 5,0 | néant | |
| 2 | 100°-115° | 22 | 8,2 | » | |
| 3 | 115°-117° | 23 | 11,6 | » | |
| 4 | 117°-118° | 10 | 13,1 | » | |
| 5 | 118°-120° | 15 | 15,3 | » | |
| 6 | 120°-121° | 8 | 16,5 | » | |
| 7 | 121°-123° | 26 | 20,3 | » | |
| 8 | 123°-124° | 15 | 22,5 | » | |
| 9 | 124°-125° | 11 | 24,1 | » | |
| 10 | 125°-126° | 11 | 25,7 | » | |
| 11 | 126°-127° | 12 | 27,5 | 0°- 1° | } Acénaphthène |
| 12 | 127°-128° | 14 | 29,6 | 8°- 9° | |
| 13 | 128°-129° | 22 | 32,8 | 13°-14° | |
| 14 | 129°-130° | 11 | 34,4 | 15°-16° | |
| 15 | 130°-132° | 26 | 38,2 | 5°- 6° | |
| 16 | 132°-134° | 28 | 42,4 | néant | |
| 17 | 134°-135° | 21 | 45,6 | 10°-11° | } Oxyde de diphénylène |
| 18 | 135°-136° | 18 | 48,1 | 16°-17° | |
| 19 | 136°-137° | 15 | 50,3 | 9°-10° | |
| 20 | 137°-138° | 14 | 52,4 | 5°- 6° | |
| 21 | 138°-140° | 21 | 55,4 | néant | |
| 22 | 140°-142° | 20 | 58,4 | » | |
| 23 | 142°-144° | 15 | 60,6 | 6°- 7° | } Fluorène |
| 24 | 144°-146° | 21 | 63,7 | 29°-30° | |
| 25 | 146°-148° | 20 | 66,6 | 37°-38° | |
| 26 | 148°-150° | 15 | 68,8 | 31°-32° | |
| 27 | 150°-155° | 27 | 72,8 | néant | |
| Résidu | | 30 | 77,2 | | |
| | | <u>525 g.</u> | | | |

Perte 155 g, soit 22,8 % de la charge.

La courbe (figure 21) ne présente aucun palier net. Il est évident que la quantité de produit dont nous disposions était insuffisante, compte tenu de sa complexité et du large intervalle de température couvert, pour permettre une séparation des constituants aussi satisfaisante que dans le cas des bases étudiées précédemment. Cependant, le fractionnement n'a pas été dépourvu d'efficacité, puisque trois corps cristallisables se sont trouvés suffisamment concentrés dans trois groupes de fractions pour se séparer par refroidissement.

B. — ÉTUDE DES INDIVIDUS CRISTALLISÉS. —

1°) Fractions n° 13 et 14. — Acénaphène. —

Ces fractions ont été réunies et refroidies longuement vers -10° , puis les cristaux ont été filtrés sur filtre réfrigéré. Recristallisé dans l'alcool, ce corps se présentait sous l'aspect d'aiguilles blanches fondant à $93^{\circ}3-93^{\circ}9$.

Le picrate $C^{12}H^{10} + C^6H^2OH(NO^2)^3$ a été obtenu en mélangeant les quantités théoriques d'acénaphène et d'acide picrique en présence d'alcool.

Aiguilles jaune brunâtre :

P. F. $161^{\circ}5-161^{\circ}8$ (Solvant : Alcool).

Le 5-nitroacénaphène a été préparé par la méthode de QUINCKE (103) :

2 g. d'acénaphène sont dissous dans 25 cc. d'acide acétique cristallisable et la solution est versée peu à peu, à froid, dans 1,75 cc. d'acide nitrique fumant ($d = 1,49$). On dilue avec un peu d'eau et on filtre. Le dérivé nitré est recristallisé dans l'essence Fischer. Il se présente sous la forme de fines aiguilles jaunes fondant à $104^{\circ}5-104^{\circ}8$.

La littérature donne pour l'acénaphène et ses dérivés :

P. F. 95° (104-105-106-107-108)
 $96^{\circ}2$ (109)

Picrate :

| | | |
|-------|-----------|-------|
| P. F. | 161°-162° | (104) |
| | 162° | (106) |
| | 160°8 | (110) |
| | 160°5 | (111) |

5-nitroacénaphène :

| | | |
|-------|-----------|---------------|
| P. F. | 101°-102° | (103-112-113) |
| | 106° | (114) |
| | 155° | (115)* |

2°) Fractions n° 17, 18 et 19. — Oxyde de diphénylène. —

Par filtration, après refroidissement prolongé vers -10° , nous avons séparé un corps solide qui, recristallisé dans l'alcool, se présentait sous l'aspect de petites aiguilles blanches fondant à $82^{\circ}6-83^{\circ}0$.

Le picrate $C^{12}H^8O + C^6H^2OH(NO^2)^3$ s'obtient en mélangeant les proportions théoriques d'oxyde de diphénylène et d'acide picrique.

Aiguilles jaunes :

P. F. $98^{\circ}3-98^{\circ}6$ (Solvant : Alcool)

Le 2-nitrodiphénylène-oxyde a été préparé par la méthode de BORSCHÉ et BOTHE (116) :

1 g. d'oxyde de diphénylène dissous dans 4 cc. d'acide acétique cristallisable est additionné à la température ordinaire de 1 g. d'acide nitrique fumant. Lorsque la réaction est calmée, on chauffe encore quelques minutes au bain-marie. Après refroidissement, on dilue par l'eau et on filtre.

Fines aiguilles blanc-crème, feutrées :

P. F. $180^{\circ}6-180^{\circ}8$ (Solvant : Acide acétique).

* D'après Jandrier (115), on obtiendrait, en introduisant goutte à goutte de l'acide nitrique ($d = 1,34$) dans une solution acétique d'acénaphène, un dérivé nitré cristallisant dans l'alcool, l'acide acétique ou l'éther en aiguilles incolores fondant à 155° .

La littérature donne pour l'oxyde de diphénylène et ses dérivés :

| | | |
|-------|---------|-----------|
| P. F. | 80° | (117) |
| | 80°-81° | (118-119) |
| | 82° | (120) |
| | 82°5 | (121) |
| | 83°-84° | (122) |
| | 85° | (123) |
| | 86°-87° | (124-125) |

Picrate :

| | | |
|-------|-----|-----------|
| P. F. | 94° | (119-126) |
|-------|-----|-----------|

2-nitrodiphénylène-oxyde :

| | | |
|-------|-----------|-------|
| P. F. | 181°-182° | (127) |
|-------|-----------|-------|

3°) Fractions n° 24, 25 et 26. — Fluorène. —

Ces trois fractions cristallisables ont été refroidies et filtrées. Recristallisés dans l'alcool, les cristaux se présentaient sous l'aspect de petites écailles blanches fondant à 114°0-114°3.

Le picrate $C^{13}H^{10} + C^6H^2OH(NO_2)^3$ a été obtenu en mélangeant les proportions théoriques de fluorène et d'acide picrique

Aiguilles orange :

| | | |
|-------|-----------|--------------------|
| P. F. | 81°4-81°7 | (Solvant : Alcool) |
|-------|-----------|--------------------|

Le 2-nitrofluorène a été préparé par la méthode de DIELS (128) :

3 g. de fluorène sont dissous à chaud dans 25 cc. d'acide acétique cristallisable. Dans la solution refroidie à 50°, on introduit en agitant 4 cc. d'acide nitrique de densité 1,4 et on chauffe de nouveau à 80°-85°. Par refroidissement, le 2-nitrofluorène cristallise. On filtre.

Fines aiguilles blanc-crème, feutrées :

| | | |
|-------|-------------|----------------------------|
| P. F. | 156°8-157°0 | (Solvant : Acide acétique) |
|-------|-------------|----------------------------|

La littérature donne pour le fluorène et ses dérivés :

| | | |
|-------|------------|-----------|
| P. F. | 115° | (129) |
| | 114° | (130-131) |
| | 113° | (132) |
| | 114°-114°5 | (133) |
| | 114°2 | (134) |
| | 116° | (135) |

Picrate :

| | | |
|-------|----------|-------|
| P. F. | 80°- 82° | (136) |
| | 79°- 80° | (137) |
| | 77° | (111) |

2-nitrofluorène :

| | | |
|-------|-------------|-------|
| P. F. | 156° | (128) |
| | 154° | (138) |
| | 154° -154°5 | (139) |
| | 157°5-158° | (140) |

ÉTUDE DES PHÉNOLS

A. — FRACTIONNEMENT. —

4.576 g. de phénols purifiés et ététés, comme il a été indiqué plus haut, ont été fractionnés sous la pression de 10 mm. avec une colonne à 18 plateaux.

Après 9 tours, le bilan de l'opération était le suivant :

Poids de la charge : 4.576 g.

| Fractions | Températures | Poids | % de la charge |
|--------------|----------------------------|--------------------------------|---------------------------|
| 1 | 110°-114°/10 mm | 121 g. | 2,6 |
| 2 | 114°-115° | 217 (a) 106 (b) | Méthyléthylphénc 1-3-5 |
| | | <u>323</u> | 9,7 |
| 3 | 115°-116° | 104 | 11,9 |
| 4 | 116°-117° | 91 | 14,0 |
| 5 | 117°-118° | 144 | 17,0 |
| 6 | 118°-119° | 174 | 20,9 |
| 7 | 119°-120° | 205 | 25,4 |
| 8 | 120°-121° | 136 | 28,4 |
| 9 | 121°-122° | 111 | 30,8 |
| 10 | 122°-123° | 86 | 32,7 |
| 11 | 123°-124° | 198 | 37,2 |
| 12 | 124°-125° | 470 | 47,3 |
| 13 | 125°-126° | 356 | 55,0 |
| 14 | 126°-127° | 133 | 58,0 |
| 15 | 127°-128° | 82 | 59,7 |
| 16 | 128°-129° | 63 | 61,1 |
| 17 | 129°-130° | 78 | 62,8 |
| 18 | 130°-131° | 110 | 65,2 |
| 19 | 131°-132° | 201 | 69,6 |
| 20 | 132°-133° | 148 | 72,9 |
| 21 | 133°-134° | 132 | 75,7 |
| 22 | 134°-135° | 75 | 77,3 |
| 23 | 135°-136° | 73 | 78,9 |
| 24 | 136°-137° | 63 | 80,4 |
| 25 | 137°-138° | 45 | 81,3 |
| 26 | 138°-139° | 44 | 82,3 |
| 27 | 139°-140° | 46 | 83,3 |
| 28 | 140°-141° | 54 | 84,5 |
| 29 | 141°-144° | 92 | 86,5 |
| Résidu | | <u>153 g.</u> | 89,8 |
| | | 4111 g. | |
| Perte | | 465 g, soit 10,2% de la charge | |
| | (a) Produit cristallisé | | |
| | (b) Produit liquide | | |
| | (Voir courbe — figure 22). | | |

Contrairement aux cas des xylénols A et B et du xylénol C, le fractionnement n'a permis de séparer, à part le méthyléthylphénol 1-3-5 déjà connu, aucun phénol pur.

Néanmoins, la courbe montre nettement l'existence de trois accumulations de produits, correspondant évidemment à des individus phénoliques existant en quantités prépondérantes, l'une vers 120°, l'autre vers 125° et la troisième vers 132°.

Nous étudierons successivement ces trois groupes de fractions.

B. — ÉTUDE DES FRACTIONS PRINCIPALES*.

1°) Fractions n° 6 à 8 (118°-121°/10 mm.).

Ces fractions correspondent à la première des trois accumulations de produits observées dans le fractionnement des phénols 240°-260° (figure 22).

Nous disposons pour cette étude des 3 fractions suivantes :

| | 118°-119° | 119°-120° | 120°-121° |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 5 % à | 244°40 | 246°10 | 247°55 |
| 50 % à | 244°95 | 246°70 | 248°10 |
| 95 % à | 245°85 | 247°55 | 249°00 |
| Poids | 339 g | 500 g | 363 g |

Ces trois fractions ont été réunies, soit au total 1.202 g, et traitées par extractions successives par la soude.

Nous avons donné 7 tours d'extraction, en utilisant, pour le premier tour, des volumes successifs de 2 l. de soude à 2 %, pour le second et le 3ème tours, des volumes de 1 l, 500 et, pour les tours suivants, des volumes de 1 l.

Dès le second tour, les premières fractions d'extrait cristallisent à la température ordinaire. Le phénol cristallisé a été séparé par filtration au 3ème tour, puis ensuite à chacun des tours suivants.

* Le traitement des phénols supérieurs dans l'installation semi-industrielle ayant été poursuivi entre temps et ayant fourni de nouvelles quantités de produits bien purifiés et rectifiés, nous avons pu disposer, pour l'étude des phénols 240°-260°, de fractions plus copieuses que celles obtenues dans la seule opération de purification et de fractionnement décrite plus haut.

Après le 7ème tour, le bilan de l'opération était le suivant :

Poids de la charge : 1.202 g.

| Fractions | Poids de phénol | d_{15}^{15} | Point de fusion |
|-----------|-----------------|---------------|-----------------|
| 1 | 60 g. | | 31° |
| 2 | 65 | 1,0633 | — 7° |
| 3 | 67 | 1,0438 | — 8° |
| 4 | 69 | 1,0270 | néant |
| 5 | 65 | 1,0158 | » |
| 6 | 67 | 1,0075 | » |
| 7 | 65 | 1,0030 | » |
| 8 | 64 | 0,9997 | » |
| 9 | 62 | 0,9980 | » |
| 10 | 65 | 0,9969 | » |
| 11 | 62 | 0,9974 | » |
| 12 | 55 | 0,9969 | » |
| 13 | 43 | 0,9945 | » |
| 14 | 35 | 0,9900 | » |
| | <u>844 g.</u> | | |

Phénol cristallisé
séparé après le

| | |
|-----------------|-----------------|
| 3ème tour | 134 g. |
| 4ème tour | 30 g. |
| 5ème tour | 15 g. |
| 6ème tour | 13 g. |
| | <u>1.036 g.</u> |

Perte 166 g. soit 13,8 % de la charg .

Identification du phénol cristallisé. — 4-Oxyhydrindène. —

Recristallisé dans l'essence Fischer $< 120^\circ$, le phénol se présente sous l'aspect de fines aiguilles blanches fondant à $49^\circ 5-49^\circ 7$.

Température de distillation :

| | | |
|------|---|----------------|
| 5 % | à | $247^\circ 85$ |
| 50 % | à | $248^\circ 00$ |
| 95 % | à | $248^\circ 30$ |

Point d'ébullition/10 mm. : $120^\circ 6-120^\circ 7$.

Poids moléculaire par cryoscopie dans le bromure d'éthylène:

| | | | | | |
|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Poids de phénol : | 0g,115 ⁹ | 0g,220 ⁴ | 0g,464 ⁹ | 0g,604 ¹ | 0g,927 ³ |
| Poids de solvant: | 36g,341 ⁸ | 35g,932 ⁶ | 34g,205 ⁰ | 35g,122 ⁶ | 35g,383 ¹ |
| Concentration : | 0,32 | 0,61 | 1,34 | 1,69 | 2,55 |
| Abais. du P. F.: | $0^\circ 275$ | $0^\circ 520$ | $1^\circ 090$ | $1^\circ 360$ | $1^\circ 995$ |
| Poids moléculaire : | 136,8 | 139,2 | 147,1 | 149,2 | 155,0 |

La courbe (figure 23) indique un poids moléculaire vrai voisin de 134.

Indice de brome :

| Poids de phénol | Poids de brome | Brome retrouvé | Brome consommé | Indice de brome |
|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------|
| 0g,0559 ⁶ | 0g,1867 | 0g,053 ² | 0g,133 ⁵ | 4,01 |
| 0g,0559 ⁶ | 0g,249 ⁰ | 0g,114 ⁷ | 0g,134 ³ | 4,03 |
| | | | | } 4,02 |

L'acétate est cristallisé à la température ordinaire. Recristallisé dans l'essence Fischer $< 120^\circ$, il fond à $30^\circ 8-31^\circ 1$.

Température de distillation :

| | | |
|------|---|----------------|
| 5 % | à | $258^\circ 45$ |
| 50 % | à | $258^\circ 80$ |
| 95 % | à | $259^\circ 30$ |

Point d'ébullition/10 mm. : $125^\circ 3-125^\circ 4$.

Phényluréthane :

P. F. $155^\circ 9-156^\circ 1$ (Solvant : Alcool-Acétone)

Acide phénoxyacétique :

P. F. 181°7-182°0 (Solvant : Benzène-Acétone)

La littérature donne pour le 4-Oxyhydrindène et ses dérivés :

P. F. 47°- 51° (141)

49°- 51° (142)

50° (143)

P. E.^m 245° (143)

P. E. 244°-246° (144)

Acétate :

P. F. 30°- 32° (142)

Phényluréthane :

P. F. 156° (143-145)

Acide phénoxyacétique :

P. F. 182° (143-145)

La théorie assigne au 4-Oxyhydrindène un indice de brome de 4.

2°) **Fractions n° 12 et 13** (124°-126°/10 mm).

Ces fractions correspondent à la seconde des trois accumulations de produits observées dans le fractionnement des phénols 240°-260° (figure 22).

Nous disposons pour cette étude des deux fractions suivantes:

| | 124°-125° | 125°-126° |
|--------|-----------|-----------|
| 5 % à | 250°00 | 251°00 |
| 50 % à | 250°35 | 251°25 |
| 95 % à | 251°00 | 251°90 |
| Poids | 1848 g | 1685 g |

Ces deux fractions ont été réunies, soit au total 3.533 g, et traitées par extractions fractionnées par la soude.

Nous avons donné 14 tours d'extraction, en utilisant pour les 8 premiers tours, des volumes successifs de 2 l. de soude à 2 % et, pour les tours suivants, des volumes de 1 l, 500.

Dès le second tour, les premières fractions d'extrait présentent un point de fusion et, à partir du troisième, on a commencé à séparer les cristaux par filtration.

A partir du 7ème tour, les fractions moyennes présentent également un point de fusion très bas qui s'est élevé lentement à chacun des tours suivants, et ce n'est qu'à partir du 10ème tour qu'il a été possible de séparer le phénol cristallisé, par refroidissement prolongé et filtration sur filtre réfrigéré.

Après le 14ème tour, le bilan de l'opération était le suivant :

Poids de la charge : 3.533 g.

| Fractions | Poids de phénol | $d \frac{15}{15}$ | Point de fusion |
|-----------------|-----------------|-------------------|-----------------|
| 1 | 75 g. | 1,0795 | 9°7 |
| 2 | 102 | 1,0728 | 11°2 |
| 3 | 107 | 1,0654 | 11°8 |
| 4 | 101 | 1,0544 | 5°8 |
| 5 | 104 | 1,0413 | néant |
| 6 | 102 | 1,0218 | » |
| 7 | 99 | 1,0148 | 5°9 |
| 8 | 102 | 1,0047 | 9°8 |
| 9 | 97 | 0,9977 | 6°7 |
| 10 | 100 | 0,9945 | 2°0 |
| 11 | 101 | 0,9915 | néant |
| 12 | 93 | 0,9908 | » |
| 13 | 91 | 0,9895 | » |
| 14 | 100 | 0,9887 | » |
| 15 | 83 | } 0,9896 | » |
| 16 | 29 | | |
| <u>1.486 g.</u> | | | |

Cristaux séparés
dans les fractions
de tête après le :

| | |
|------------------|--------|
| 3ème tour | 120 g. |
| 5ème tour | 150 |
| 6ème tour | 215 |
| 8ème tour | 122 |
| 10ème tour | 45 |
| 11ème tour | 50 |
| 13ème tour | 90 |
| <u>2.278 g.</u> | |

Cristaux séparés
dans les fractions
moyennes après le :

| | |
|------------------|-------|
| 10ème tour | 12 g. |
| 11ème tour | 31 g. |
| <u>2.321 g.</u> | |

Perte 1.212 g, soit 34,3 % de la charge.

Etude des phénols cristallisés. —

a) Phénols séparés des fractions de tête. —

Le produit brut cristallisé, séparé des fractions de tête après le troisième et le cinquième tour, fondait progressivement entre 40° et 45°. Il était constitué par un mélange de deux phénols qui ont été séparés grâce à leur différence de solubilité dans les hydrocarbures.

L'un de ceux-ci, de beaucoup le moins abondant, est très peu soluble dans hydrocarbures. Il existe dans le produit cristallisé séparé après le 3ème et après le 5ème tour ; le produit séparé après le 6ème et après le 8ème tour n'en renferme que des traces, et celui séparé à partir du 10ème tour n'en contient plus.

Pour l'isoler, on a fait cristalliser le produit brut dans l'essence Fischer < 120° (5 cristallisations), puis dans le benzène (5 cristallisations). On a obtenu de fines aiguilles blanches fondant à 109°0-109°5. Ce phénol est le triméthylphénol 1-3-4-5 (Hémelliténol symétrique).

Le second phénol, beaucoup plus soluble, a été isolé en concentrant à petit volume les eaux-mères de la cristallisation de l'hémelliténol et en laissant cristalliser par refroidissement. Recristallisé dans l'essence Fischer < 120°, il se présente sous l'aspect de fortes aiguilles transparentes fondant à 54°4-54°7. Ce phénol est le 5-Oxyhydrindène.

Identification du triméthylphénol 1-3-4-5. —

P. F. 109°0-109°5 (Solvant ; Benzène).

Température de distillation :

5 % à 251°25

50 % à 251°60

95 % à 251°95

Point d'ébullition/10 mm. : 126°4-126°5.

Poids moléculaire par cryoscopie dans le bromure d'éthylène :

| | | | | | |
|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Poids de phénol : | 0g,115 ⁴ | 0g,240 ⁵ | 0g,409 ⁴ | 0g,719 ⁰ | 0g,799 ⁰ |
| Poids de solvant: | 35g,325 ¹ | 36g,372 ⁹ | 36g,522 ⁸ | 43g,503 ⁸ | 34g,235 ⁹ |
| Concentration : | 0,33 | 0,66 | 1,11 | 1,67 | 2,28 |
| Abais. du P. F.: | 0°270 | 0°530 | 0°865 | 1°210 | 1°615 |
| Poids moléculaire : | 142,8 | 147,2 | 152,9 | 161,2 | 170,5 |

La courbe (Figure 18) indique un poids moléculaire vrai voisin de 136.

Indice de brome :

| Poids de phénol | Poids de brome | Brome retrouvé | Brome consommé | Indice de brome | |
|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------|--------|
| 0g,0425 ⁸ | 0g,4477 | 0g,346 ² | 0g,101 ⁵ | 4,06 | } 4,02 |
| 0g,0425 ⁸ | 0g,358 ¹ | 0g,258 ⁵ | 0g,099 ⁶ | 3,98 | |

Acétate :

P. F. 59°1-59°4 (Solvant : Ether de pétrole)

(La trop faible quantité de produit dont nous disposions ne nous a pas permis d'en faire la distillation, ni d'en mesurer le point d'ébullition/10 mm.).

Phényluréthane :

P. F. 147°8-148°3 (Solvant : Benzène)

Acide phénoxyacétique :

P. F. 149°0-149°4 (Solvant : Benzène)

La littérature donne pour le triméthylphénol 1-3-4-5 :

| | | |
|--------------------|-----------|-------|
| P. F. | 107° | (146) |
| | 106° | (147) |
| P. E. | 248°-249° | (148) |
| P. E. ^m | 248° | (147) |

Acétate :

P. F. 59°- 60° (148)

Phényluréthane :

P. F. 148°-149° (149)
148° (147)

Acide phénoxyacétique :

P. F. 149° (147)

La théorie assigne au triméthylphénol 1-3-4-5 un indice de brome de 4.

Identification du 5-Oxyhydrindene. —

P. F. 54°4-54°7 (Solvant : Essence Fischer < 120°)

Température de distillation :

5 % à 254°75
50 % à 254°85
95 % à 254°95

Point d'ébullition/10 mm. : 126°6-126°7.

Poids moléculaire par cryoscopie dans le bromure d'éthylène :

| | | | | | |
|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Poids de phénol : | 0g,143 ⁸ | 0g,309 ⁸ | 0g,377 ⁸ | 0g,555 ² | 0g,799 ⁷ |
| Poids de solvant: | 35g,608 ⁴ | 34g,763 ⁶ | 35g,386 ⁰ | 37g,523 ⁶ | 37g,780 ¹ |
| Concentration : | 0,41 | 0,88 | 1,06 | 1,46 | 2,07 |
| Abais. du P. F.: | 0°340 | 0°730 | 0°855 | 1°110 | 1°575 |
| Poids moléculaire : | 142,1 | 144,1 | 147,3 | 153,2 | 158,6 |

La courbe (Figure 23) indique un poids moléculaire vrai voisin de 134.

Indice de brome :

| Poids de phénol | Poids de brome | Brome retrouvé | Brome consommé | Indice de brome | |
|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------|--------|
| 0g,0514 ³ | 0g,242 ³ | 0g,122 ² | 0g,120 ¹ | 3,92 | } 3,97 |
| 0g,0514 ³ | 0g,302 ⁹ | 0g,179 ⁵ | 0g,123 ⁴ | 4,02 | |

Phényluréthane :

P. F. 154°2-154°5 (Solvant : Benzène)

Acide phénoxyacétique :

P. F. 158°0-158°5 (Solvant : Benzène)

L'acétate est liquide à la température ordinaire. Il cristallise par refroidissement et fond à 16°3.

Température de distillation :

5 % à 266°60

50 % à 266°80

95 % à 267°00

Point d'ébullition/10 mm. : 131°5-131°6.

La littérature donne pour le 5-Oxyhydrindène :

P. F. 55° (142-150-151)

54°-55° (152)

P. E. 255° (150)

251° (152)

Acétate :

P. F. 17°-18° (142)

Phényluréthane :

P. F. 155° (152)

Acide phénoxyacétique :

P. F. 157° (152)

La théorie assigne au 5-Oxyhydrindène un indice de brome de 4.

b) **Phénol séparé des fractions moyennes.** —

Identification du diéthylphénol 1-3-5. —

Recristallisé dans l'essence Fischer < 120°, ce phénol fond à 74°8-75°3. En mélange avec un échantillon de diéthylphénol 1-3-5 synthétique fondant à 75°7-76°2 le point de fusion était 75°0-75°6.

Température de distillation :

5 % à 249°35

50 % à 249°50

95 % à 249°75

Point d'ébullition/10 mm. : 124°8-124°9

Poids moléculaire par cryoscopie dans le bromure d'éthylène :

| | | | | | |
|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Poids de phénol : | 0g,105 ⁵ | 0g,217 ⁵ | 0g,382 ² | 0g,657 ² | 0g,742 ⁰ |
| Poids de solvant: | 37g,521 ⁵ | 37g,797 ⁵ | 35g,223 ⁵ | 38g,656 ⁶ | 34g,140 ⁷ |
| Concentration : | 0,28 | 0,57 | 1,07 | 1,67 | 2,13 |
| Abais. du P. F.: | 0°210 | 0°415 | 0°750 | 1°125 | 1°390 |
| Poids moléculaire : | 158,0 | 163,6 | 170,7 | 178,3 | 184,5 |

La courbe (Figure 24) indique un poids moléculaire vrai voisin de 150.

Indice de brome :

| Poids de phénol | Poids de brome | Brome retrouvé | Brome consommé | Indice de brome | |
|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------|--------|
| 0g,0374 ⁶ | 0g,179 ¹ | 0g,059 ⁵ | 0g,119 ⁶ | 5,99 | } 6,04 |
| 0g,0374 ⁶ | 0g,268 ⁶ | 0g,147 ³ | 0g,121 ³ | 6,08 | |

Phényluréthane :

P. F. 144°2-144°9 (Solvent : Benzène)

Acide phénoxyacétique :

P. F. 96°5-97°0 (Solvent : Essence Fischer < 120°)

L'acétate est liquide et ne cristallise pas, même dans la neige carbonique.

Température de distillation :

| | | |
|------|---|--------|
| 5 % | à | 257°15 |
| 50 % | à | 257°35 |
| 95 % | à | 258°15 |

Point d'ébullition/10 mm. : 126°6-126°7.

La littérature donne pour le diéthylphénol 1-3-5 :

| | | |
|-------|------|--------|
| P. F. | 77° | (153) |
| P. E. | 239° | (153)* |

* La température d'ébullition de 239° donnée par Jannasch et Rathjen (153) est manifestement inexacte. Nous avons nous-même trouvé, pour un échantillon de phénol synthétique préparé suivant les indications des auteurs précités :

| | | |
|------|---|--------|
| 5 % | à | 249°15 |
| 50 % | à | 249°35 |
| 95 % | à | 249°55 |

Le point de fusion était 75°7-76°2. La structure 1-3-5 a été confirmée par une mesure d'indice de brome, l'isomère 1-3-5 étant le seul parmi les diéthyl-

Acétate :

P. E. 250°-251° (154)*

La théorie assigne au diéthylphénol 1-3-5 un indice de brome de 6.

3°. — **Fractions n° 19 à 21** (131°-134°/10 mm).

Ces fractions correspondent à la troisième accumulation de produits observée dans le fractionnement des phénols 240°-260° (Figure 22).

Nous disposions pour cette étude des 3 fractions suivantes :

| | 131°-132° | 132°-133° | 133°-134° |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 5 % à | 261°40 | 263°05 | 264°55 |
| 50 % à | 261°65 | 263°25 | 264°80 |
| 95 % à | 262°55 | 263°95 | 265°20 |
| Poids | 1298 g | 1391 g | 398 g |

Ces trois fractions ont été réunies, soit au total 3.087 g, et traitées par la méthode des extractions successives par la soude.

Nous avons donné 12 tours d'extraction, en utilisant pour les 5 premiers tours, des volumes successifs de 2 l. de soude à 2 % et, pour les tours suivants, des volumes de 1 l., 500.

Dès le quatrième tour, les premières fractions d'extrait cristallisent abondamment et ont été filtrées, ainsi qu'aux tours suivants.

Après le huitième tour, les fractions moyennes, longuement refroidies vers 0°, cristallisent également avec un point de fusion maximum de 17°5. Il a été possible de séparer le phénol cristallisé, par filtration sur filtre réfrigéré.

Après le douzième tour, le bilan de l'opération était le suivant :

phénols à avoir un indice de brome de 6 :

| Poids de phénol | Poids de brome | Brome retrouvé | Brome consommé | Indice de brome |
|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------|
| 0g,0531 ⁷ | 0g,213 ⁷ | 0g,043 ⁰ | 0g,170 ⁷ | 6,03 |

* Le point d'ébullition de 250°-251° donné par Auwers et Mauss (154) pour l'acétate du diéthylphénol 1-3-5 est très inférieur au point d'ébullition réel et, de ce fait, manifestement inexact. Il en est d'ailleurs ainsi, en règle générale, de la plupart des points d'ébullition donnés par ces auteurs, qui semblent avoir utilisé des thermomètres à longue tige et ne pas avoir effectué les corrections d'émergence.

Poids de la charge : 3.087 g.

| Fractions | Poids de phénol | $d \frac{15}{15}$ | P. F. |
|-----------|-----------------|-------------------|-------|
| 1 | 109 g | | 32°4 |
| 2 | 109 | 1,0691 | 24°9 |
| 3 | 105 | 1,0675 | néant |
| 4 | 113 | 1,0672 | » |
| 5 | 106 | 1,0653 | » |
| 6 | 111 | 1,0640 | » |
| 7 | 104 | 1,0614 | » |
| 8 | 95 | 1,0599 | » |
| 9 | 100 | 1,0563 | » |
| 10 | 105 | 1,0537 | » |
| 11 | 95 | 1,0491 | 15°1 |
| 12 | 99 | 1,0414 | 14°5 |
| 13 | 92 | 1,0324 | néant |
| 14 | 92 | 1,0205 | » |
| 15 | 85 | 1,0101 | » |
| 16 | 78 | 1,0015 | » |
| 17 | 52 | 0,9953 | » |
| 18 | } 73 | 0,9941 | » |
| 19 | | | |
| | <u>1.723 g.</u> | | |

Phénol cristallisé séparé dans
les fractions de tête après le

| | |
|------------------|-----------------|
| 4ème tour | 125 g. |
| 5ème tour | 91 |
| 6ème tour | 53 |
| 7ème tour | 62 |
| 10ème tour | 20 |
| | <u>2.074 g.</u> |

Phénol cristallisé séparé dans
les fractions moyennes après
le

| | |
|------------------|-----------------|
| 8ème tour | 21 g. |
| 10ème tour | 20 |
| | <u>2.115 g.</u> |

Perte 972 g, soit 31,5 % de la charge.

Etude des phénols cristallisés. —

a) Phénol séparé des fractions de tête. — 6-méthyl-4-oxyhydrindène. —

Recristallisé dans l'essence Fischer $< 120^\circ$, il se présente sous l'aspect de fines aiguilles blanches.

P. F. $82^\circ 7-83^\circ 1$

Température de distillation :

5 % à $264^\circ 35$
 50 % à $264^\circ 40$
 95 % à $264^\circ 50$

Point d'ébullition/10 mm. : $132^\circ 7-132^\circ 8$.

Poids moléculaire par cryoscopie dans le bromure d'éthylène :

| | | | | | |
|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Poids de phénol : | 0g,143 ³ | 0g,229 ⁸ | 0g,305 ³ | 0g,500 ⁸ | 0g,776 ⁸ |
| Poids de solvant : | 37g,566 ⁹ | 38g,138 ⁴ | 35g,170 ⁷ | 36g,008 ⁹ | 33g,552 ⁴ |
| Concentration : | 0,38 | 0,60 | 0,86 | 1,37 | 2,26 |
| Abais. du P. F. : | $0^\circ 295$ | $0^\circ 460$ | $0^\circ 650$ | $1^\circ 025$ | $1^\circ 625$ |
| Poids moléculaire : | 152,6 | 154,6 | 157,6 | 160,1 | 168,1 |

La courbe (Figure 25) indique un poids moléculaire vrai voisin de 148.

Indice de brome :

Afin de nous assurer qu'on n'avait pas affaire à un phénol porteur d'une chaîne latérale non saturée, nous avons titré l'acide bromhydrique formé dans la réaction de bromuration.

| Poids de phénol | Poids de brome | Brome retrouvé | Brome consommé | Indice de brome | |
|----------------------|---------------------|-----------------------------|---------------------|-----------------|--------|
| 0g,0609 ⁶ | 0g,200 ² | 0g,070 ¹ | 0g,130 ¹ | 3,95 | } 3,98 |
| 0g,0609 ⁶ | 0g,300 ³ | 0g,168 ⁸ | 0g,131 ⁵ | 4,00 | |
| HBr formé | | Mol. HBr par mol. de phénol | | | |
| 0mol,000821 | | 1,99 | | | |
| 0mol,000828 | | 2,01 | | | |

L'hypothèse d'un phénol non saturé en C¹⁰, de poids moléculaire 148, est donc à écarter.

Phényluréthane :

P. F. 144°0-144°2 (Solvant : Essence Fischer < 120° — Benzène)

Acide phénoxyacétique :

P. F. 158°9-159°2 (Solvant : Essence Fischer < 120° — Alcool)

Benzoate :

P. F. 56°5-57°0 (Solvant : Essence Fischer < 120°)

L'acétate est liquide et ne cristallise pas, même dans la neige carbonique.

Température de distillation :

5 % à 273°20

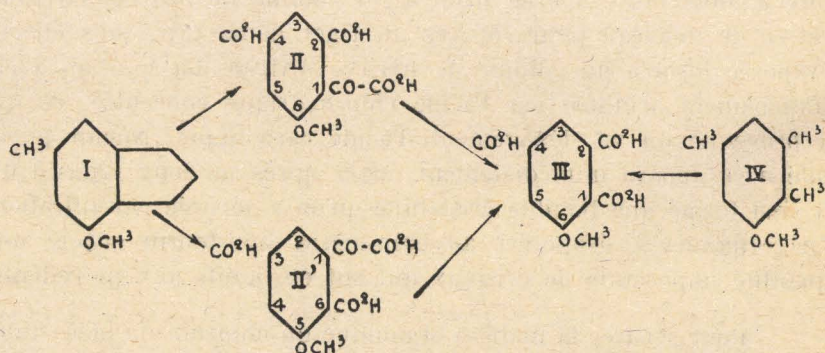
50 % à 273°35

95 % à 273°60

Point d'ébullition/10 mm. : 137°1-137°2.

La théorie assigne au 6-méthyl-4-oxyhydrindène un indice de brome de 4.

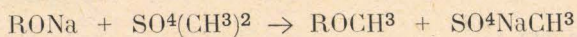
Le 6-méthyl-4-oxyhydrindène n'est pas, à notre connaissance, décrit dans la littérature. Nous en avons établi la structure en oxydant son éther méthylique :



L'oxydation des chaînes latérales des phénols libres n'est pas possible, en général, sans destruction du noyau phénolique.

Au contraire, l'éthérisation préalable de la fonction phénol confère au cycle une résistance accrue, et on obtient facilement les acides méthoxy-benzène-carboxyliques correspondants.

Le 6-méthyl-4-oxyhydrindène a été éthérisé en dissolvant le phénol dans la soude à 10 % et en ajoutant la quantité théorique de sulfate diméthylé :



Le 4-méthoxy-6-méthylhydrindène (I) est liquide.

Température de distillation :

| | | |
|------|---|--------|
| 5 % | à | 246°80 |
| 50 % | à | 247°25 |
| 95 % | à | 248°45 |

12 g, 5 de (I) ont été placés dans un ballon avec 200 cc. d'eau et 10 cc. de soude normale et, tout en agitant fortement avec une turbine, on a ajouté par petites portions, d'abord à 70°, puis finalement à l'ébullition à reflux, une solution de permanganate de potasse à 5 %, jusqu'à ce qu'après 3 heures d'ébullition la coloration n'ait pas diminué sensiblement, ce qui a été obtenu lorsqu'ont été introduits 105 g. de permanganate. Après addition d'un peu d'alcool pour détruire l'excès de permanganate, on a laissé refroidir et on a filtré pour séparer le bioxyde de manganèse. La solution incolore a alors été évaporée jusqu'à un volume de 300 cc. environ, filtrée de nouveau pour séparer un léger dépôt gris, puis encore évaporée jusqu'à un volume de 100 cc. environ. La solution a été franchement acidifiée par l'acide chlorhydrique concentré, ce qui a provoqué un vif dégagement d'acide carbonique. Aucun précipité n'est apparu immédiatement, mais, après un long repos à 0°, il s'est formé une bouillie cristalline qu'on a séparée par filtration. Les eaux-mères, évaporées au bain-marie, ont fourni encore une quantité importante de cristaux qui ont été joints aux précédents.

Pour séparer la matière organique du chlorure de potassium, la masse cristalline a été extraite par l'acétone et, après évaporation du solvant, l'extrait a été recristallisé dans l'eau. On a obtenu ainsi des cristaux blancs, prenant à l'étuve à 100° une teinte légè-

rement ambrée, très solubles dans l'eau chaude, assez peu solubles dans l'eau froide.

P. F. 216°-217° (au bloc Maquenne)

Poids moléculaire par titrage alcalimétrique (indicateur : phénolphaléine) :

| | | |
|---|---------------------|---------------------|
| Poids de substance | 0g,367 ⁰ | 0g,418 ³ |
| Volume de soude N/2 | 8cc,15 | 9cc,28 |
| Poids moléculaire (pour 3 CO ₂ H) | 270,2 | 270,5 |

Ce poids moléculaire correspond à la formule d'un triacide dérivé de l'acide phtalonique : 6-méthoxybenzène-1-éthylonoïque-2-4-dicarboxylique (II) ou 5-méthoxybenzène-1-éthylonoïque-3-6-dicarboxylique (II')* (Poids moléculaire : 268).

L'acide (II) ou (II') a de nouveau été oxydé par le bioxyde de manganèse en milieu sulfurique.

6 g, 75 d'acide ont été dissous à chaud dans 100 cc. d'eau et on a ajouté 50 cc. d'acide sulfurique normal et, par petites portions, 2 g, 7 du bioxyde de manganèse hydraté (MnO₂, H₂O) obtenu dans l'oxydation permanganique de (I). Le bioxyde se dissout rapidement à chaud, en même temps qu'a lieu un dégagement de CO₂. Dès que la réaction est terminée, on filtre chaud pour séparer un très léger résidu de bioxyde. La solution filtrée cristallise aussitôt par refroidissement. Le produit filtré a été recristallisé dans l'eau où il est assez soluble à chaud et très peu soluble à froid.

P. F. 314°5-315°0 (au bloc Maquenne)

Le produit se sublime lentement au-dessous de son point de fusion, mais, si on prend la précaution d'en projeter fréquemment de petites portions sur le bloc, le point de fusion peut être observé avec une parfaite netteté.

Poids moléculaire par titrage alcalimétrique (indicateur : phénolphaléine) :

* Nous n'avons pas cherché à savoir auquel des acides (II) ou (II') nous avons affaire. Il est possible, d'ailleurs, que nous ayons obtenu un mélange de (II) et (II').

| | | |
|---|---------------------|---------------------|
| Poids de substance | 0g,268 ⁸ | 0g,455 ⁷ |
| Volume de soude N/2 | 6cc,68 | 11cc,40 |
| Poids moléculaire (pour 3 CO ² H) | 241,4 | 239,8 |

Ce poids moléculaire correspond à la formule du triacide (III) : 6-méthoxybenzène-1-2-4-tricarboxylique ou acide 6-méthoxytrimellique (Poids moléculaire 240).

Pour prouver la structure de l'acide (III), nous avons oxydé par le permanganate l'éther méthylique du triméthylphénol 1-2-3-5 (IV), en opérant exactement comme pour l'oxydation alcaline de l'éther du 6-méthyl-4-oxyhydrindène.

L'éther méthylique du triméthylphénol 1-2-3-5 est liquide.

Température de distillation :

| | |
|--------|--------|
| 5 % à | 216°90 |
| 50 % à | 217°15 |
| 95 % à | 218°10 |

Pour oxyder 12 g, 5 d'éther (IV), nous avons consommé 104 g. de permanganate. La solution concentrée, acidifiée par l'acide chlorhydrique, a donné lieu également à un dégagement d'acide carbonique et a abandonné immédiatement, à froid, un abondant précipité blanc qui a été séparé par filtration et recristallisé directement dans l'eau.

P. F. 314°5-315°0 (au bloc Maquenne)

Le même phénomène de sublimation a été observé, que lors de la mesure du point de fusion de l'acide (III).

Le mélange de l'acide obtenu à partir de l'éther (IV) avec l'acide provenant du 6-méthyl-4-oxyhydrindène ne présentait aucun abaissement du point de fusion qui restait situé à 314°5-315°5.

Poids moléculaire par titrage alcalimétrique (indicateur phénolphtaléine) :

| | | |
|---|---------------------|---------------------|
| Poids de substance | 0g,388 ⁷ | 0g,464 ¹ |
| Volume de soude N/2 | 9cc,62 | 11cc,48 |
| Poids moléculaire (pour 3 CO ² H) | 242,4 | 242,6 |

On pourrait objecter à cette démonstration qu'elle apporte seulement la preuve qu'on a affaire à un phénol trisubstitué en 2-3-5.

Or, parmi ceux-ci, les trois diméthyléthylphénols 1-3-5-6 (ou 1-3-5-2), 1-2-5-3 et 1-2-3-5, dont le poids moléculaire est 150 et l'indice de brome 4, peuvent théoriquement donner naissance, par transformation en éther méthylique et oxydation des chaînes latérales, au même acide-6-méthoxybenzène-1-2-4-tricarboxylique que nous avons obtenu en oxydant l'éther méthylique du triméthylphénol 1-2-3-5.

Cette objection est à écarter. C'est, en effet, une règle générale dans la série des phénols substitués qu'entre plusieurs isomères de position*, ceux dans lesquels un des substituants est situé en position ortho par rapport à l'hydroxyle phénolique, possèdent toujours un point d'ébullition moins élevé que ceux dans lesquels tous les substituants sont situés en position méta et para. Or, le diméthyléthylphénol 1-3-5-4 est connu. Nous en avons fait la synthèse (Voir Troisième partie, Chapitre I). Sa température d'ébullition est 259°50-259°60, c'est-à-dire nettement inférieure à celle du 6-méthyl-4-oxyhydrindène (264°35-264°50). Tout déplacement des substituants à l'intérieur de la molécule du diméthyléthylphénol 1-3-5-4, amenant l'un d'entre eux à occuper la position ortho**, aurait pour conséquence un nouvel abaissement du point d'ébullition, c'est-à-dire de l'éloigner encore davantage de celui du 6-méthyl-4-oxyhydrindène***.

b) Phénol séparé des fractions moyennes. — 6-méthyl-5-oxyhydrindène. —

Recristallisé dans l'essence Fischer <120°, il se présente sous l'aspect de longues aiguilles blanches soyeuses.

* Il s'agit, bien entendu, de la position des substituants sur le noyau phénolique, la structure de ceux-ci étant la même dans chacun des isomères considérés.

** L'isomère 1-3-5-6 est connu. Nous en avons fait la synthèse (Voir Troisième Partie, Chapitre I). Sa température d'ébullition est 242°90-243°25.

*** L'analyse élémentaire du 6-méthyl-4-oxyhydrindène et du 6-méthyl-5-oxyhydrindène a été faite par M. Duhamel, Assistant à la Faculté des Sciences de Lille (Institut de la Houille), que nous remercions de son obligeance. Les résultats de ces dosages confirment entièrement notre démonstration :

| | Trouvé | | Calculé pour C ¹⁰ H ¹² O | | Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁴ O | |
|-----------------------------|--------|-------|---|-------|---|-------|
| | H % | C % | H % | C % | H % | C % |
| 6-méthyl-4-oxyhydrindène .. | 8,24 | 81,15 | 8,16 | 81,04 | 9,39 | 79,95 |
| 6-méthyl-5-oxyhydrindène .. | 8,04 | 80,91 | » | » | » | » |

P. F. 86°4-86°6

Température de distillation :

5 % à 263°25
50 % à 263°40
95 % à 263°55

Point d'ébullition/10 mm. : 131°0-131°1

Poids moléculaire par cryoscopie dans le bromure d'éthylène :

| | | | | | |
|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Poids de phénol : | 0g,159 ² | 0g,248 ³ | 0g,409 ³ | 0g,640 ² | 0g,829 ⁷ |
| Poids de solvant: | 38g,188 ³ | 37g,285 ⁵ | 35g,866 ¹ | 36g,207 ⁸ | 37g,413 ⁹ |
| Concentration : | 0,42 | 0,66 | 1,13 | 1,74 | 2,17 |
| Abais. du P. F.: | 0°320 | 0°505 | 0°850 | 1°280 | 1°575 |
| Poids moléculaire : | 153,7 | 155,6 | 158,4 | 163,0 | 166,1 |

La courbe (Figure 25) indique un poids moléculaire vrai voisin de 148.

Indice de brome :

| Poids de phénol | Poids de brome | Brome retrouvé | Brome consommé | Indice de brome | |
|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------|--------|
| 0g,0435 ⁶ | 0g,095 ⁷ | 0g,047 ⁸ | 0g,047 ⁹ | 2,04 | } 2,04 |
| 0g,0435 ⁶ | 0g,134 ⁰ | 0g,086 ⁰ | 0g,048 ⁰ | 2,04 | |

Phénylurêthane :

P. F. 155°6-155°8 (Solvant : Essence Fischer < 120° — Benzène)

Acide phénoxyacétique :

P. F. 135°7-136°0 (Solvant : Essence Fischer < 120° — Alcool)

Benzoate :

P. F. 113°5-113°8 (Solvant : Alcool)

L'acétate cristallise par refroidissement et fond à 20°0-20°5.

Température de distillation :

5 % à 276°55
50 % à 276°80
95 % à 277°15

Point d'ébullition/10 mm. : 139°0-139°1.

La littérature donne pour le 6-méthyl-5-oxyhydrindène :

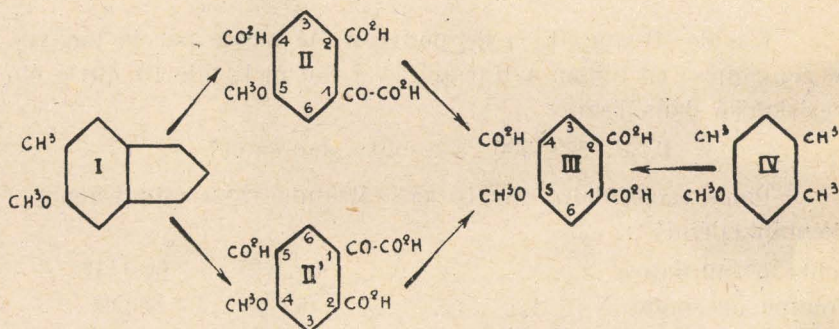
P. F. 83°-84° (154 Bis)

Benzoate :

P. F. 111°-112° (154 Bis)

La théorie assigne au 6-méthyl-5-oxyhydrindène un indice de brome de 2.

Comme, à notre connaissance, il n'existe dans la littérature que la seule référence ci-dessus concernant le 6-méthyl-5-oxyhydrindène, nous avons confirmé son identification en oxydant son éther méthylique, ainsi que nous l'avons fait précédemment pour son isomère le 6-méthyl-4-oxyhydrindène. L'acide méthoxybenzène-tricarboxylique ainsi obtenu a été trouvé identique à celui provenant de l'oxydation de l'éther méthylique du triméthylphénol 1-2-4-5.



Le mode opératoire suivi pour cette démonstration était identique à celui adopté dans le cas du 6-méthyl-4-oxyhydrindène (Voir ci-dessus : a).

Le 5-méthoxy-6-méthylhydrindène (I) est liquide.

Température de distillation :

5 % à 247°50

50 % à 247°80

95 % à 248°40

7 g. de (I) ont été oxydés par le permanganate en milieu alcalin. L'oxydation a exigé 62 g. de permanganate de potasse en so-

lution à 5 %. L'acide (II) ou (II') a été extrait par l'acétone pour le séparer des sels minéraux, puis recristallisé dans l'eau. Cristaux microscopiques blancs, prenant à l'étuve à 100° une teinte légèrement ambrée.

P. F. 214°8-215°2.

Poids moléculaire par titrage alcalimétrique (indicateur phénolphtaléine) :

| | | |
|---|---------------------|---------------------|
| Poids de substance | 0g,150 ⁰ | 0g,182 ⁸ |
| Volume de soude N/5 | 8cc,40 | 10cc,22 |
| Poids moléculaire (pour 3 CO ² H) | 267,9 | 268,3 |

Ce poids moléculaire correspond à la formule d'un triacide dérivé de l'acide phtalonique : 5-méthoxybenzène-1-éthylonoïque-2-4-dicarboxylique (II) ou 4-méthoxybenzène-1-éthylonoïque-2-5-dicarboxylique (II') (Poids moléculaire 268).

L'acide (II) ou (II') a de nouveau été oxydé par le bioxyde de manganèse en milieu sulfurique et a fourni l'acide III qui a été recristallisé dans l'eau.

P. F. 229°-230° (au bloc Maquenne).

Poids moléculaire par titrage alcalimétrique (Indicateur : phénolphtaléine) :

| | | |
|---|---------------------|---------------------|
| Poids de substance | 0g,103 ⁷ | 0g,144 ⁰ |
| Volume de soude N/5 | 6cc,50 | 8cc,98 |
| Poids moléculaire (pour 3 CO ² H) | 239,3 | 240,5 |

Ce poids moléculaire correspond à la formule du triacide (III) : 5-méthoxybenzène-1-2-4-tricarboxylique ou acide 5-méthoxy-trimellique (Poids moléculaire 240).

Pour prouver la structure de l'acide (III), nous avons également oxydé l'éther méthylique du triméthylphénol 1-2-4-5 (IV) par le permanganate en milieu alcalin.

Cet éther est liquide.

Température de distillation :

| | |
|--------|--------|
| 5 % à | 217°20 |
| 50 % à | 217°45 |
| 95 % à | 217°90 |

L'oxydation de 8 g. 1 d'éther (IV) a exigé 60 g. de permanganate de potasse en solution à 5 %. L'acide obtenu est beaucoup plus soluble dans l'eau que l'acide obtenu à partir de l'éther du triméthylphénol 1-2-3-5 (Voir ci-dessus : a). Pour isoler cet acide, il a été nécessaire d'évaporer la solution acidifiée par HCl et d'extraire du résidu le produit organique par l'acétone.

Recristallisé dans l'eau, l'acide fond à 230°-231° (au bloc Maquenne) contre 229°-230° pour le même acide obtenu à partir du 6-méthyl-5-oxyhydrindène. Le mélange des deux acides fond à 230°-231°. Ces deux acides sont donc bien identiques.

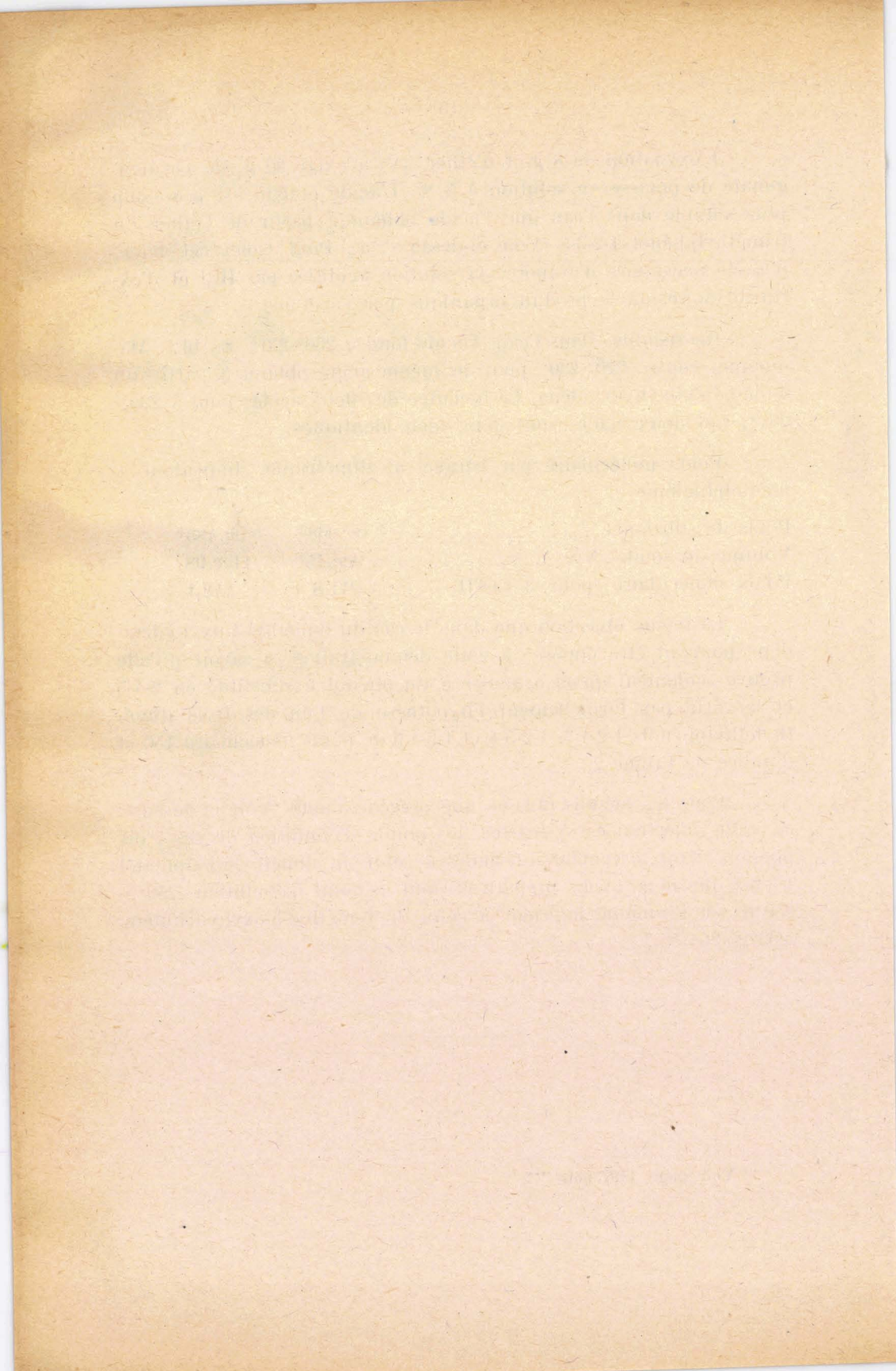
Poids moléculaire par titrage alcalimétrique (Indicateur : phénolphaléine) :

| | | |
|---|---------------------|---------------------|
| Poids de substance | 0g.368 ⁸ | 0g.483 ⁴ |
| Volume de soude N/2 | 9cc.15 | 11cc.98 |
| Poids moléculaire (pour 3 CO ² H) | 241,8 | 242,1 |

La même objection que dans le cas du 6-méthyl-4-oxyhydrindène pourrait être opposée à cette démonstration, à savoir qu'elle prouve seulement qu'on a affaire à un phénol trisubstitué en 2-4-5 et n'écarte pas formellement l'hypothèse de l'un des trois diméthyléthylphénols 1-2-4-5, 1-2-5-4 et 1-3-4-6 de poids moléculaire 150 et d'indice de brome 2.

Pour les mêmes raisons que précédemment (Voir ci-dessus : a), cette objection est à écarter, les points d'ébullition de ces trois phénols étant forcément inférieurs à celui du diméthyléthylphénol 1-3-5-4 que nous avons préparé et dont le point d'ébullition (259°5-259°6) est lui-même inférieur à celui du 6-méthyl-5-oxyhydrindène (263°25-263°55)*.

* Voir page 149, note ***.



CHAPITRE V

ÉTUDE DES PHÉNOLS DE L'HUILE II

— I —

ÉLABORATION DE LA MATIÈRE PREMIÈRE

L'étude des phénols 240°-260°, qui a fait l'objet du chapitre précédent, a permis d'explorer la zone des températures d'ébullition s'étendant jusqu'à environ 135° sous la pression de 10 mm, c'est-à-dire jusqu'à 265° sous la pression atmosphérique. Pour atteindre les individus de point d'ébullition supérieur à 265°, nous nous sommes adressés à l'huile phénolée II qui distille, pour sa plus grande partie, de 250° à 300°.

L'échantillon d'huile II dont nous disposions donnait à la distillation :

| | | |
|------|---|------|
| 5 % | à | 224° |
| 50 % | à | 276° |
| 95 % | à | 322° |

La teneur en produits solubles dans la soude était de 36 %.

20 kg. d'huile phénolée II ont été traités par 15 litres de soude à 20 %, quantité suffisante pour extraire environ 10 kg. de phénols de poids moléculaire moyen 144 (naphols).

La solution aqueuse des phénates a ensuite été purifiée par distillation jusqu'à ce que le distillat n'entraînât plus d'insolubles, puis neutralisée par l'acide chlorhydrique. Les phénols ont été décantés et lavés à l'eau, et les eaux de décantation et de lavage extraites par le benzène. Après distillation du benzène, l'extrait benzénique a été ajouté aux phénols lavés. Finalement, les phénols ont

été déshydratés par azéotropisme au moyen du benzène, puis distillés sous vide.

On a obtenu ainsi 6.044 g. de phénols distillés anhydres.

Il restait un résidu de 244 g. de brai de phénols dur et cassant.

Les températures de distillation de l'huile brute, des phénols et de l'huile déphénolée étaient les suivantes :

| | Huile phénolée II | Phénols | Huile déphénolée |
|-----------|-------------------|---------|------------------|
| 5 %..... | 224° | 213° | 232° |
| 50 %..... | 276° | 248° | 279° |
| 95 %..... | 322° | 312° | 325° |

On voit que les phénols d'une part, l'huile déphénolée d'autre part, distillent à des températures respectivement plus basses et plus élevées que l'huile phénolée initiale. Ce fait n'est pas surprenant. On l'observe d'une manière très générale dans le déphénolage des huiles de houille.

On remarque également que la plus grande partie des phénols de l'huile II distille dans l'intervalle de température déjà exploré lors de l'étude des phénols 240°-260°.

Nous verrons qu'à la rectification le produit passe de 73° à 185°/10 mm, c'est-à-dire depuis le phénol ordinaire jusqu'à des corps dont le point d'ébullition est bien supérieur à 300° sous la pression atmosphérique.

Ceci souligne d'une manière frappante les difficultés qu'on rencontre lors du fractionnement du goudron brut.

FRACTIONNEMENT

6 kg. de phénols de l'huile II ont été fractionnés sous la pression de 10 mm, en utilisant une colonne à 12 plateaux.

La distillation commence à 73°, c'est-à-dire au phénol ordinaire, et atteint seulement 135° lorsque 52,5 % de la charge initiale ont déjà été distillés.

Tous les produits passés avant 135°, considérés comme connus, n'ont pas été repassés et on a commencé seulement le fractionnement au-delà de cette température.

Nous avons donné 5 tours de rectification en utilisant une colonne à 12 plateaux.

Après le 5ème tour le bilan de l'opération s'établissait ainsi :

Poids de la charge : 6 kg.

| Fractions | Températures | Poids | % de la charge |
|-----------|-----------------|-------------------|--------------------------|
| 1 | 73°-135°/10 mm. | 3.153 g. | 52,6 |
| 2 | 135°-138° | 56 | 53,5 |
| 3 | 138°-140° | 76 | 54,8 |
| 4 | 140°-142° | 79 | 56,1 |
| 5 | 142°-144° | 56 | 57,0 |
| 6 | 144°-146° | 98 | 58,6 |
| 7 | 146°-148° | 108 | 60,4 |
| 8 | 148°-150° | 15 (a) 114 (b) | α -naphтол |
| | | <hr/> 129 | 129 |
| | | | 62,6 |
| 9 | 150°-152° | 83 | 64,0 |
| 10 | 152°-154° | 78 | 65,3 |
| 11 | 154°-156° | 86 | 66,7 |
| 12 | 156°-158° | 134 (a) 71 (b) | β -naphтол |
| | | <hr/> 205 | 205 |
| | | | 70,1 |
| 13 | 158°-160° | 114 | 72,0 |
| 14 | 160°-162° | 64 | 73,1 |
| 15 | 162°-164° | 78 | 74,4 |
| 16 | 164°-166° | 58 | 75,4 |
| 17 | 166°-168° | 59 | 76,3 |
| 18 | 168°-170° | 88 | 77,8 |
| 19 | 170°-172° | 91 | 79,3 |
| 20 | 172°-174° | 18 (a) 100 (b) | 7-méthyl-2-naphтол (?) |
| | | <hr/> 118 | 118 |
| | | | 81,3 |
| 21 | 174°-176° | 38 | 81,9 |
| 22 | 176°-180° | 69 | 83,1 |
| 23 | 180°-185° | 84 | 84,5 |
| Résidu | | 597 | |
| | | <hr/> 5.665 g. | |
| Perte | | 335 g, | soit 5,6 % de la charge. |

(a) Produit cristallisé.

(b) Produit liquide.

La courbe (Figure 26) fait apparaître un palier très net à 156°-158° correspondant au β -naphtol, et deux autres paliers moins marqués, l'un à 148°-150° correspondant à l' α -naphtol, l'autre à 172°-174° correspondant à un méthylnaphtol.

Il est toutefois évident qu'on disposait d'une matière première trop peu abondante pour qu'il ait été possible d'explorer d'une manière approfondie une zone de température aussi étendue, aussi l'étude des phénols de l'huile II ne peut-elle être considérée que comme ébauchée.

— III —

ÉTUDE DES INDIVIDUS CRISTALLISÉS

A. — Fraction n° 8 — α -naphtol. —

Le corps cristallisé de la fraction 8 a été recristallisé dans l'éther de pétrole, puis dans le benzène. Il se présente sous l'aspect de fines aiguilles plates et brillantes, blanches, mais prenant à la longue une coloration violette et fondant à 95°2-95°4.

En mélange avec un échantillon d' α -naphtol du commerce fondant à 95°4-95°6, le point de fusion était 95°3-95°5.

Poids moléculaire par cryoscopie dans le bromure d'éthylène :

| | | | | |
|---------------------|----------|----------|----------|----------|
| Poids de phénol : | 0g,1027 | 0g,2885 | 0g,5243 | 0g,7188 |
| Poids de solvant : | 34g,6545 | 34g,6638 | 35g,0120 | 36g,5276 |
| Concentration : | 0,30 | 0,83 | 1,48 | 1,93 |
| Abais. du P. F. : | 0°235 | 0°635 | 1°100 | 1°435 |
| Poids moléculaire : | 148,8 | 154,7 | 160,6 | 161,8 |

La courbe (Figure 27) indique un poids moléculaire vrai voisin de 144.

Indice de brome :

| Poids de phénol | Poids de brome | Brome retrouvé | Brome consommé | Indice de brome | |
|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------|--------|
| 0g,0514 ¹ | 0g,182 ⁵ | 0g,0697 | 0g,112 ⁸ | 3,95 | } 3,98 |
| 0g,0514 ¹ | 0g,273 ⁸ | 0g,159 ³ | 0g,114 ⁵ | 4,01 | |

Le picrate $C^{10}H^7OH + C^6H^2OH(NO_2)^3$ a été préparé en mélangeant les proportions théoriques d' α -naphtol et d'acide picrique et en faisant cristalliser dans le benzène.

Aiguilles brun rouge : P. F. 190°5-190°8

La littérature donne pour l' α -naphtol :

| | | |
|-------|------|-------|
| P. F. | 94° | (155) |
| | 96°1 | (156) |
| | 94°2 | (157) |

Picrate :

| | | |
|-------|-----------|-------|
| P. F. | 189°-190° | (158) |
| | 191° | (159) |

B. — Fraction N° 12 — β -naphtol. —

Le corps cristallisé de la fraction 12 a été recristallisé dans l'éther de pétrole, puis dans le benzène. Il se présente sous l'aspect de très petites écailles blanches, brillantes, fondant à 121°0-121°5. En mélange avec un échantillon de β -naphtol du commerce fondant à 121°5-121°8, le point de fusion était 121°3-121°6.

Poids moléculaire par cryoscopie dans le bromure d'éthylène:

| | | | | | |
|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Poids de phénol : | 0g,105 ⁴ | 0g,261 ⁶ | 0g,349 ⁶ | 0g,567 ⁴ | 0g,602 ⁵ |
| Poids de solvant: | 37g,001 ⁷ | 36g,520 ² | 33g,454 ⁶ | 39g,215 ⁸ | 34g,549 ⁸ |
| Concentration : | 0,28 | 0,71 | 1,03 | 1,43 | 1,71 |
| Abais. du P. F.: | 0°220 | 0°530 | 0°745 | 1°015 | 1°215 |
| Poids moléculaire : | 152,8 | 159,5 | 165,5 | 168,2 | 169,4 |

La courbe (figure 27) indique un poids moléculaire vrai voisin de 144.

Indice de brome :

| Poids de phénol | Poids de brome | Brome retrouvé | Brome consommé | Indice de brome | |
|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------|--------|
| 0g,0598 ¹ | 0g,182 ⁵ | 0g,116 ¹ | 0g,066 ⁴ | 2,00 | } 2,00 |
| 0g,0598 ¹ | 0g,127 ⁸ | 0g,061 ⁶ | 0g,066 ² | 1,99 | |

Le picrate $C^{10}H^7OH + C^6H^2OH(NO_2)^3$ a été préparé en mélangeant les proportions théoriques de β -naphthol et d'acide picrique et en faisant cristalliser dans le benzène.

Aiguilles brun rouge : P. F. 155°0-155°5.

La littérature donne pour le β -naphthol :

P. F. 122° (160)

123° (161)

Picrate :

P. F. 157° (162)

155° (163)

C. — FRACTION N° 20 — 7(?)-méthyl-2(?)-naphthol. —

Le corps cristallisé de la fraction 20 a été recristallisé dans l'éther de pétrole, puis dans le benzène. Il se présente sous l'aspect d'une poudre blanche microcristalline, brunissant légèrement, à la longue, sous l'action de la lumière et fondant à 120°8-121°4.

En mélange avec un échantillon de β -naphthol du commerce fondant à 121°5-121°8, le point de fusion s'abaissait à 95°-99°.

En mélange avec un échantillon synthétique de 6-méthyl-2-naphthol fondant à 127°2-127°5, le point de fusion s'abaissait à 109°-111°.

Poids moléculaire par cryoscopie dans le bromure d'éthylène:

| | | | | |
|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Poids de phénol : | 0g,108 ³ | 0g,262 ⁷ | 0g,392 ⁴ | 0g,474 ⁷ |
| Poids de solvant : | 35g,245 ³ | 35g,038 ⁵ | 37g,080 ⁶ | 33g,578 ⁸ |
| Concentration : | 0,31 | 0,74 | 1,05 | 1,39 |
| Abais. du P. F. : | 0°220 | 0°510 | 0°700 | 0°910 |
| Poids moléculaire : | 165,6 | 173,5 | 178,4 | 183,3 |

La courbe (figure 27) indique un poids moléculaire vrai voisin de 158, qui est celui d'un méthyl-naphthol.

Indice de brome :

| Poids de phénol | Poids de brome | Brome retrouvé | Brome consommé | Indice de brome | |
|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------|--------|
| 0g,0550 ⁶ | 0g,182 ⁵ | 0g,126 ⁵ | 0g,056 ⁰ | 2,01 | } 2,01 |
| 0g,0550 ⁶ | 0g,127 ⁸ | 0g,071 ⁷ | 0g,056 ¹ | 2,02 | |

Le picrate $C^{10}H^6OHCH^3 + C^6H^2OH(NO^2)^3$ a été préparé en mélangeant les proportions théoriques de méthylnaphtol et d'acide picrique et en faisant cristalliser dans le benzène.

Aiguilles brun rouge : P. F. 137°2-137°6

Le benzoate a été obtenu en dissolvant 2 g. de méthylnaphtol dans 50 cc. de soude à 20 % et en agitant la solution pendant 1/2 heure avec 2 g. 5 de chlorure de benzoïle. On chauffe encore quelques instants au bain-marie, on refroidit et on filtre le benzoate qui cristallise spontanément. On fait recristalliser dans l'alcool :

P. F. 143°8-144°2

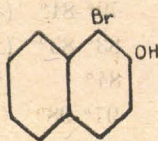
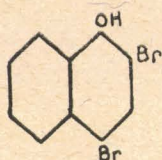
Les méthylnaphtols sont au nombre de 14.

Les données de la littérature relatives à ceux-ci sont les suivantes :

| | P.F. | P.F. du picrate | P.F. du benzoate | Indice de bromo théorique |
|--------------------|----------------------------|-----------------|------------------|---------------------------------|
| 2-méthyl-1-naphtol | 89° (164) | | | 2 |
| | 61° (165) | | | |
| | 61°5-62° (166) | | | |
| | 64°-65° (167) | | | |
| 3-méthyl-1-naphtol | 90°-91° (168) | | | 4 |
| | 92° (169) | | | |
| 4-méthyl-1-naphtol | 84°-85° (170) | | 81°-82° (19) | 2 |
| | 79°-81° (171) | | | |
| | 83°-85° (172) | | | |
| | 84° (173) | | | |
| 5-méthyl-1-naphtol | 97°-98° (174-175) | | 77°-78° (174) | 4 |
| 6-méthyl-1-naphtol | 83°-84° (176) | | | 4 |
| 7-méthyl-1-naphtol | 108°-109° (176) | 164°-165° (178) | | 4 |
| | 110°-111° (177) | | | |
| | 109°-111° (167-168) | | | |
| | 107°-108° (168) | | | |
| | 109° (179) | | | |
| 8-méthyl-1-naphtol | Inconnu | | | 4 |
| 1-méthyl-2-naphtol | 112° (180) | 160°-161° (183) | | 0* |
| | 110° (181-182-183-184-185) | 161°-162° (188) | | |
| | | 162°-163° (189) | | |
| | | 163°-164° (184) | | |
| | 109°-110° (186) | | | |
| | 109° (166) | | | |
| | 104°-105° (187) | | | |
| 3-méthyl-2-naphtol | 156°5-157° (190) | | | 2 |
| | 155°-156° (191) | | | |
| 4-méthyl-2-naphtol | 80°-81° (175) | | 117°-118° (174) | 2 |
| | 81°-82° (174) | | | |
| 5-méthyl-2-naphtol | 104°-105° (192) | 156°-157° (192) | 107°-108° (192) | 2 |
| 6-méthyl-2-naphtol | 123° (193) | | 128°-129° (194) | 2 |
| | 125°5 (168) | | | |
| | 128°-129° (194) | | | |
| 7-méthyl-2-naphtol | Inconnu | | | 2 |
| 8-méthyl-2-naphtol | 69°-70° (195-196) | | 85°-86° (195) | 2 |
| | | | 88°-90° (196) | |
| | 71°-72° (197) | | 108° (198) | |

* Par analogie avec le comportement du mésitol, on peut supposer que l'indice du 1-méthyl-2-naphtol sera réellement 2 et non 0, par suite du report de la réactivité sur un autre atome d'hydrogène du noyau.

Nous avons vu au chapitre I, deuxième partie (Indices de brome), qu'en faisant réagir le brome sur l' α - et le β -naphtol nous obtenions respectivement le 2-4-dibromo-1-naphtol et le 1-bromo-2-naphtol.



Les indices de brome des naphthols sont donc 4 pour l'isomère α et 2 pour l'isomère β . En étendant à la série des naphthols substitués notre théorie de l'indice de brome, telle que nous l'avons appliquée à l'étude des phénols substitués, il est possible de prévoir à priori la valeur de l'indice de chacun des méthyl-naphtols. Les indices ainsi déterminés figurent dans la dernière colonne du tableau précédent.

L'indice de brome du méthyl-naphtol séparé des huiles II ayant été trouvé égal à 2, on peut écarter l'éventualité de tous les isomères pour lesquels la théorie fait prévoir un indice de 4. Parmi ceux auxquels elle attribue un indice de 2, aucun de ceux qui sont décrits ne possède des constantes physiques compatibles avec celles du méthyl-naphtol à identifier. Toutefois, l'isomère 7-méthyl-2-naphtol n'est pas connu. Il est donc vraisemblable que l'on a affaire à ce dernier.

Il est évident que notre méthyl-naphtol ne se trouve pas ainsi identifié d'une manière rigoureuse, puisque la synthèse n'en a jamais été faite et que sa structure n'a pas été prouvée. Néanmoins, les présomptions en faveur de cette hypothèse nous semblent suffisantes pour qu'on puisse en considérer l'identité comme extrêmement probable.

* En analogie avec le comportement du naphthalène on peut supposer que l'indice de brome du 2-naphtol sera réellement 2 et non 0 par suite du report de la réactivité sur un autre atome d'hydrogène du noyau.

CHAPITRE VI

ÉTUDE DES MÉTAPARACRÉSOLS TECHNIQUES

Cette étude a été abordée en vue de rechercher la présence, dans les phénols du goudron de Bruay, des individus de point d'ébullition très voisin de celui du méta et du paracrésol, c'est-à-dire le xylénol 1-2-6 et l'orthoéthylphénol, qui, lors des rectifications industrielles, se classent dans les fractions dites « Métaparcrésols ».

— I —

FRACTIONNEMENT D'UN MÉTAPARACRÉSOL TECHNIQUE

Recherche du xylénol 1-2-6. —

La matière de départ était constituée par un métaparcrésol technique fourni par l'usine. La teneur en métacrésol, dosé par la méthode de Raschig (43), était de 48 %. La teneur en paracrésol, déduite de l'application de la règle des 60/40, ressortait donc à :

$$\frac{40}{60} \times 48 = 32 \%$$

La teneur en phénols autres que le méta et le paracrésol était, par conséquent, de 20 %.

Lorsqu'on fractionne un tel produit avec une bonne colonne, on remarque la présence, en tête, d'une certaine quantité de phénol ordinaire distillant à 182° et, en queue, d'une certaine quantité de xylénols 1-2-4 et 1-2-5 passant à 211°. De tels constituants étant indésirables, nous avons commencé par éliminer ceux-ci par une rectification préliminaire à la pression atmosphérique. Toutes les fractions passées avant 188° et renfermant, par conséquent, le phénol, et tous les résidus > 211° renfermant les xylénols 1-2-4 et 1-2-5, ont été écartés.

Finalement, notre matière première donnait à la distillation :

5 % à 200°50
50 % à 201°40
95 % à 201°65

La teneur en métacrésol était de 55,2 %, celle en paracrésol de $\frac{40}{60} \times 55,2 = 36,8$ %, et celle en autres phénols de 8 %.

6 kgs de ce produit ont été fractionnés sous la pression de 10 mm, en utilisant une colonne à 20 plateaux. Nous avons donné, au total, 7 tours de rectification.

Après le quatrième tour, nous avons commencé à séparer par filtration l'orthocrésol qui cristallisait dans la fraction 3 (77°-78°) et, également, un autre phénol cristallisé qui apparaissait dans la fraction 5 (80°-81°) et qui a été identifié ultérieurement comme étant le xylénol 1-2-6.

Après le septième et dernier tour, le bilan du fractionnement était le suivant :

Poids de la charge : 6 kg.

| Fractions | Températures | Poids | % de la charge | |
|-----------|--------------|-------------------|----------------|--------------------|
| 1 | < 76°/10 mm | 11 g. | 0,2 | |
| 2 | 76°- 77° | 7 | 0,3 | |
| 3 | 77°- 78° | 141 (a) 55 (b) | | Orthocrésol |
| | | <hr/> 196 | 196 | 3,6 |
| 4 | 78°- 80° | 30 | 4,1 | |
| 5 | 80°- 81° | 67 (a) 31 (b) | | Nylénol 1-2-6 |
| | | <hr/> 98 | 98 | 5,7 |
| 6 | 81°- 83° | 12 | 5,9 | |
| 7 | 83°- 85° | 28 | 6,4 | |
| 8 | 85°- 86° | 30 | 6,9 | |
| 9 | 86°- 87° | 60 | 7,9 | |
| 10 | 87°- 87°3 | 107 | 9,7 | |
| 11 | 87°3-87°5 | 2759 | 55,6 | Méta et Paracrésol |
| 12 | 87°5-87°6 | 1863 | 86,7 | |
| 13 | 87°6-87°7 | 304 | 91,8 | |
| 14 | 87°7-87°8 | 40 | 92,4 | |
| 15 | 87°8-88° | 45 | 93,2 | |
| 16 | 88°- 89° | 66 | 94,3 | |
| 17 | 89°- 92° | 61 | 95,3 | |
| 18 | > 92° | 15 | 95,5 | |
| Résidu | | <hr/> 29 | 96,0 | |

5.761 g.

Perte 239 g, soit 4,0% de la charge

(a) Produit cristallisé.

(b) Produit liquide.

(Voir courbe figure 28).

ÉTUDE DU PHÉNOL CRISTALLISÉ DE LA FRACTION 5

Xylénol 1-2-6. —

Recristallisé dans l'essence Fischer $< 120^{\circ}$, ce phénol se présente sous l'aspect de fines aiguilles blanches fondant à $46^{\circ}1-46^{\circ}3$.

Il donne à la distillation :

| | | |
|------|---|--------|
| 5 % | à | 201°30 |
| 50 % | à | 201°35 |
| 95 % | à | 201°50 |

Point d'ébullition/10 mm. : $80^{\circ}3-80^{\circ}5$.

Poids moléculaire par cryoscopie dans le bromure d'éthylène :

| | | | | | |
|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Poids de phénol : | 0g,096 ² | 0g,184 ⁵ | 0g,402 ² | 0g,537 ⁸ | 0g,894 ³ |
| Poids de solvant: | 39g,332 ⁶ | 36g,313 ¹ | 35g,970 ⁵ | 35g,963 ² | 37g,441 ⁹ |
| Concentration : | 0,24 | 0,51 | 1,11 | 1,47 | 2,33 |
| Abais. du P. F.: | 0°230 | 0°470 | 1°005 | 1°325 | 2°080 |
| Poids moléculaire : | 125,5 | 127,6 | 131,3 | 133,2 | 135,5 |

La courbe (figure 8) indique un poids moléculaire vrai voisin de 122.

Indice de brome :

| Poids de phénol | Poids de brome | Brome retrouvé | Brome consommé | Indice de brome | |
|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------|--------|
| 0g,513 ⁵ | 0g,169 ⁷ | 0g,100 ⁹ | 0g,068 ⁸ | 2,05 | } 2,05 |
| 0g,513 ⁵ | 0g,118 ⁸ | 0g,050 ⁰ | 0g,068 ⁸ | 2,05 | |

Phényluréthane :

P. F. $132^{\circ}7-133^{\circ}2$ (Solvant : Essence Fischer $< 120^{\circ}$)

Acide phénoxyacétique :

P. F. $138^{\circ}5-139^{\circ}2$ (Solvant : Benzène)

L'acétate est liquide à la température ordinaire. Il cristallise par refroidissement.

P. F. $41^{\circ}2$

Il donne à la distillation :

| | |
|--------|--------|
| 5 % à | 222°75 |
| 50 % à | 222°95 |
| 95 % à | 223°05 |

Point d'ébullition/10 mm. : 96°1-96°2.

La littérature donne pour le xylénol 1-2-6 et ses dérivés :

P. F. 47°-48° (199)
49° (200-201)

P. E. 203° (201)

Phényluréthane :

P. F. 133° (49)

Acide phénoxyacétique :

P. F. 139°5 (49)

La théorie assigne au xylénol 1-2-6 un indice de brome de 2.

— II —

SÉPARATION DU MÉTACRÉSOL ET DU PARACRÉSOL PAR RECTIFICATION DES ACÉTATES

Recherche de l'orthoéthylphénol. —

Dans une discussion relative aux phénols du goudron de basse température, SHATWELL (202) émet l'opinion que certains métaparacrésols techniques, qui ne semblent pas obéir à la règle de Raschig (43)*, contiennent vraisemblablement de l'orthoéthylphénol.

A l'appui de cette thèse il invoque les arguments suivants :

— 1°) Les produits d'hydrogénation du crésol technique contiennent toujours un hydrocarbure bouillant entre 130° et 140°, qui est vraisemblablement de l'éthylbenzène provenant de l'orthoéthylphénol.

— 2°) Si on soumet le crésol technique à une extraction partielle par la soude ou par la chaux, on constate, à l'analyse, que l'extrait a subi un enrichissement en isomère méta. Selon SHATWELL

* Rappelons que Raschig a montré que le métacrésol et le paracrésol existent dans le goudron dans le rapport de 60/40, c'est-à-dire que le métaparacrésol technique titre au maximum 60 % d'isomère méta.

cet enrichissement serait la conséquence de l'accumulation de l'orthoéthylphénol dans le résidu d'extraction, en raison de son acidité plus faible que celle des crésols.

Cependant, il faut bien reconnaître que ces arguments ne semblent pas parfaitement convaincants.

En effet, d'une part, l'existence, dans les produits d'hydrogénation des crésols techniques, d'un hydrocarbure, d'ailleurs non identifié, bouillant entre 130° et 140°, peut s'expliquer tout aussi bien par la présence dans le crésol initial de l'un ou de plusieurs des xylénols 1-2-6, 1-2-4 ou 1-2-5, dont les points d'ébullition sont voisins de ceux des crésols et dont la séparation quantitative est difficile. Par réduction, les deux premiers sont transformés en métaxylène, le dernier en paraxylène, dont les points d'ébullition sont respectivement, d'après nos propres mesures :

| | |
|--------------------|--------|
| Métaxylène | 139°40 |
| Paraxylène | 139°05 |

D'autre part, les constantes d'acidité du méta-crésol et du para-crésol sont respectivement, d'après BOYD (34) :

| | |
|---------------------|------------------------|
| Méta-crésol | $0,98 \times 10^{-10}$ |
| Para-crésol | $0,67 \times 10^{-10}$ |

Cette différence pourrait expliquer l'enrichissement de l'extrait en isomère méta, observé par SHATWELL lors de l'extraction partielle par la soude. D'ailleurs, la présence probable des xylénols mentionnés plus haut, dont les constantes d'acidité sont encore plus faibles, suffirait également à justifier cet enrichissement, même en l'absence d'orthoéthylphénol.

Bien que les crésols du goudron de Bruay suivent effectivement la règle de Raschig, nous nous sommes proposé de rechercher la présence de l'orthoéthylphénol dans les méta-para-crésols techniques qui en proviennent. Il nous a paru, en effet, que le fait de suivre la règle de Raschig n'infirmerait en aucune manière l'hypothèse de SHATWELL, puisque, dans l'analyse de tels mélanges, c'est l'isomère méta qui, seul, est dosé, alors que la teneur en isomère para est calculée par différence. Or, seuls peuvent donner naissance à des dérivés trinitrés les phénols dans lesquels les deux posi-

tions ortho et la position para sont libres de toute substitution, ce qui est le cas du métacrésol. Ceux qui portent déjà un ou plusieurs substituants dans l'une ou l'autre de ces positions sont, dans les conditions de la nitration suivant Raschig, détruits par oxydation et n'apparaissent pas dans le dosage. C'est-à-dire qu'une fraction du paracrésol présent peut se trouver remplacée par l'orthoéthylphénol (ou par le xylénol 1-2-6 dans le cas des métaparacrésols imparfaitement rectifiés), sans que le résultat du dosage du métacrésol s'en trouve affecté.

Un argument, apparemment plus fondé, qui nous a paru militer en faveur de la présence de l'orthoéthylphénol, est le suivant :

DAWSON et MOUNTFORD (36) ont tracé la courbe cryoscopique des mélanges de métacrésol et de paracrésol et montré que ces deux phénols forment ensemble une combinaison moléculaire cristallisée qui renferme deux molécules de métacrésol pour une molécule de paracrésol et qui fond à 9°6. Le point de fusion du mélange renfermant 60 % de métacrésol et 40 % de paracrésol était situé, d'après la courbe de ces auteurs, à 9°. Nous avons répété les mesures de DAWSON et MOUNTFORD en utilisant des crésols plus purs que ceux dont ils disposaient (notre métacrésol fondait à 11°35 contre 10°, notre paracrésol à 34°35 contre 34°15). Nos résultats ont parfaitement confirmé ceux de DAWSON et MOUNTFORD, mais, en raison de la plus grande pureté de nos produits, nous avons observé des températures de fusion un peu plus élevées. Ainsi, nous avons trouvé que la combinaison moléculaire avait un point de fusion de 11°0 et que le mélange renfermant 60 % de métacrésol fondait à 10°6. (Voir courbe, figure 29*).

* Tracé de la courbe cryoscopique des mélanges de métacrésol et de paracrésol :

| Paracrésol % | Métacrésol % | Températures de fusion | Paracrésol % | Métacrésol % | Températures de fusion |
|--------------|--------------|------------------------|--------------|--------------|------------------------|
| 100 | 0 | 34°35 | 51,4 | 48,6 | 5°80 |
| 89,4 | 10,6 | 27°50 | 49,9 | 50,1 | 6°90 |
| 88,3 | 11,7 | 26°80 | 46,7 | 53,3 | 8°70 |
| 85,3 | 14,7 | 24°55 | 33,6 | 66,4 | 11°00 |
| 75,1 | 24,9 | 17°40 | 16,1 | 83,9 | 7°40 |
| 66,9 | 33,1 | 10°20 | 12,6 | 87,4 | 5°30 |
| 59,6 | 40,4 | 4°15 | 6,8 | 93,2 | 7°30 |
| 55,8 | 44,2 | 4°00 | 0 | 100 | 11°35 |

L'emploi de cette courbe permet d'analyser rapidement les mélanges binaires des deux crésols, à la condition d'être certain que le mélange ne renferme

Or, dans la rectification des métoparacrésols de Bruay, quels que soient la puissance des colonnes utilisées, le nombre des repasses effectuées et le soin apporté au fractionnement, nous n'avons jamais réussi à obtenir de produits dont le point de fusion dépasse 8°5 pour une teneur maximum de 59,8-60,0 % de métacrésol, déterminée par la méthode de Raschig. Cet abaissement du point de fusion milite en faveur de l'existence d'un troisième constituant.

Enfin, nous avons vérifié l'exactitude de la méthode de dosage de Raschig qui est apparue comme tout à fait sûre, au moins pour les teneurs en métacrésol voisines de 60 %. En dosant le métacrésol dans un mélange constitué, au laboratoire, par pesée, à partir de crésols très purs fondant à 11°35 et à 34°35, et contenant exactement 60 % d'isomère méta, nous avons obtenu :

| | |
|-----------------|--------|
| Essai I | 60,2 % |
| Essai II | 60,2 % |
| Essai III | 60,1 % |
| Essai IV | 60,2 % |

Les températures d'ébullition des crésols et de l'orthoéthylphénol sont très voisines, tant à la pression atmosphérique que sous vide. Les valeurs figurant dans la littérature n'étant en général pas concordantes, nous avons procédé nous-même à leur détermination :

| | Métacrésol | Paracrésol | Orthoéthylphénol |
|-------------------|------------|------------|------------------|
| 5 % à | 202°50 | 202°30 | 204°70 |
| 50 % à | 202°80 | 202°50 | 204°95 |
| 95 % à | 203°00 | 202°65 | 205°10 |
| P. E./10 mm. | 87°5-87°6 | 88°0-88°1 | 86°6-86°7 |
| P. F. | 11°35 | 34°35 | —23° |

aucun autre constituant. Pour savoir sur quelle branche de la courbe se trouve le point de fusion observé, il suffit d'ajouter au mélange considéré une quantité minime de métacrésol ou de paracrésol pur. Le sens de la variation du point de fusion renseigne immédiatement. Si on hésite entre deux régions éloignées sur la courbe, on fera à la balance de précision un nouveau mélange en ajoutant au mélange à analyser une quantité suffisante de paracrésol pur, de manière à obtenir un point de fusion supérieur à 12°. Le calcul donnera ensuite la composition du mélange initial. Cette manière d'opérer est également recommandable lorsqu'on a affaire à des mélanges de composition voisine de la combinaison moléculaire, pour lesquels la portion de la courbe utile est presque horizontale.

Bien qu'il existe un certain écart entre les points d'ébullition des crésols, d'une part, et de l'orthoéthylphénol, d'autre part, toutes les tentatives que nous avons faites pour séparer ce dernier par rectification, aussi bien sous la pression atmosphérique que sous vide, ont toujours totalement échoué.

Nous avons alors préparé les acétates de ces trois phénols et mesuré leurs constantes physiques.

| | Acétate du métacrésol | Acétate du paracrésol | Acétate de l' orthoéthylphénol |
|-------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------------------|
| 5 % à | 215°00 | 216°40 | 222°70 |
| 50 % à | 215°20 | 216°70 | 223°30 |
| 95 % à | 215°45 | 216°90 | 224°00 |
| P. E./10 mm. | 92°0-92°1 | 92°7-92°8 | 97°2-97°3 |

Cette fois, l'écart entre les points d'ébullition des acétates des crésols et de l'orthoéthylphénol est suffisamment grand pour qu'on puisse séparer ce dernier par rectification. On remarque également que l'écart entre les points d'ébullition des acétates des crésols, quoique très faible, n'est pas absolument négligeable. On peut donc espérer qu'il sera possible simultanément, sinon de séparer parfaitement, tout au moins de classer les deux phénols dans une série de fractions successives dont les premières seront fortement enrichies en isomère méta et les dernières en isomère para.

A. — CHOIX DE LA MATIÈRE PREMIÈRE.

La matière première utilisée pour cette étude provenait d'une opération industrielle de fabrication du métaparacrésol 60/40 par rectification discontinue sous vide d'un métaparacrésol technique titrant 51,5 % de métacrésol, dans une distillerie équipée d'une colonne à 40 plateaux. Elle avait été prélevée au coulage ou moment où 30 % de la charge initiale étaient déjà distillés et immédiatement avant l'apparition du métaparacrésol à titre maximum.

Elle donnait à la distillation :

5 % à 202°10

50 % à 202°45

95 % à 202°80

Teneur en métacrésol : 57,2 %

Point de fusion : 6°3

Ce produit nous a semblé le plus approprié à la recherche de l'orthoéthylphénol parce que, d'une part, ce dernier, dont le point d'ébullition sous vide est un peu inférieur à celui des crésols, doit vraisemblablement se concentrer dans les premières fractions de métaparcrésol à très haut titre, dont il abaisse d'ailleurs le titre sans affecter notablement la température de distillation, et que, d'autre part, le xylénol 1-2-6 dont le point d'ébullition sous vide est situé beaucoup plus bas, comme on l'a vu précédemment, est présumé être passé entièrement à la distillation dans les fractions dont la teneur en métacrésol était beaucoup moins élevée.

Enfin, remarquons que le mélange constitué par 57,2 % de métacrésol pur et 42,8 % de paracrésol pur possède un point de fusion de 9°8. La valeur de 6°3, trouvée pour le métaparcrésol technique de même teneur en métacrésol, permet donc de prévoir l'existence d'un troisième constituant.

2 kg. 500 de métaparcrésol titrant 57,2 % d'isomère méta ont été estérifiés par l'anhydride acétique et ont fourni 3.441 g. d'acétates, soit un rendement d'estérification de 99,1 %.

B. — FRACTIONNEMENT. —

Les acétates ont alors été fractionnés sous la pression de 10 mm. en utilisant une colonne à 60 plateaux.

On a donné 5 tours de rectification, mais les résidus et recoulées de colonne, trop peu abondants pour pouvoir être passés dans le même appareil, ont été rectifiés à part, sous la même pression, au moyen d'une petite colonne à 17 plateaux. Ils ont subi 7 tours de rectification.

En fin d'opération, le bilan du fractionnement était le suivant :

Poids de la charge : 3.441 g.

| Fractions | Températures | Poids | % de la charge | |
|--------------|--------------|-----------------|----------------|------------------------------------|
| 1 | < 91°5/10 mm | 65 g. | 1,9 | |
| 2 | 91°5-92°0 | 89 | 4,5 | |
| 3 | 92°0-92°1 | 264 | 12,1 | } Acétate du méta-crésol |
| 4 | 92°1 | 532 | 27,6 | |
| 5 | 92°1-92°2 | 402 | 39,3 | |
| 6 | 92°2-92°3 | 269 | 47,1 | |
| 7 | 92°3-92°4 | 217 | 53,4 | |
| 8 | 92°4-92°5 | 264 | 61,2 | |
| 9 | 92°5-92°6 | 373 | 71,9 | |
| 10 | 92°6-92°7 | 126 | 75,6 | } Acétate du para-crésol |
| 11 | 92°7-93°2 | 225 | 82,1 | |
| 12 | 93°2-94°4 | 166 | 87,0 | |
| 13 | 94°4-94°9 | 46 | 88,3 | |
| 14 | 94°9-95°9 | 21 | 88,9 | |
| 15 | 95°9-97°7 | 48 | 90,3 | } Acétate de l'orthoéthylphénol |
| Résidu | | 30 | 91,2 | |
| | | <u>3.137 g.</u> | | |

Perte 304 g. soit 8,8% de la charge

La courbe (figure 30) ne fait pas apparaître une séparation aussi nette que dans la plupart des autres fractionnements, ce qui était à prévoir, étant donné l'écart minime qui existe entre les acétates des deux crésols, et la faible quantité d'acétate de l'orthoéthylphénol présent dans le mélange. Néanmoins, on y distingue clairement le palier correspondant à l'acétate du méta-crésol presque pur et celui, moins marqué, correspondant à l'acétate du para-crésol un peu moins pur. Egalement, elle fait pressentir la présence, en proportion notable, d'un acétate à point d'ébullition beaucoup plus élevé.

Nous verrons plus loin qu'il s'agit bien, réellement, de l'acétate de l'orthoéthylphénol.

Toutes les fractions obtenues, sauf la fraction n° 1, ont alors été saponifiées par la soude. Le tableau suivant donne pour chaque fraction le poids de phénol ainsi obtenu, son point de fusion et sa composition, d'après la courbe de la figure 29, ainsi que la distillation de l'acétate initial et celle du phénol régénéré.

FRACTIONS

| | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 |
|-----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-----------|------------|-----------|------------|
| Températures | 91°5- | 92°0- | 92°1 | 92°1- | 92°2- | 92°3- | 92°4- | 92°5- | 92°6- | 92°7- | 93°2- | 94°4- | 94°9- | 95°9- |
| Poids d'acétate | 92°0 | 92°1 | 92°2 | 92°2 | 92°3 | 92°4 | 92°5 | 92°6 | 92°7 | 93°2 | 94°4 | 94°9 | 95°9 | 97°7 |
| Poids de phénol régénéré .. | 89 g. | 264 g. | 532 g. | 402 g. | 269 g. | 217 g. | 264 g. | 373 g. | 126 g. | 225 g. | 166 g. | 46 g. | 21 g. | 48 g. |
| Rdt de la saponification .. | 60 g. | 171 g. | 379 g. | 285 g. | 192 g. | 144 g. | 189 g. | 267 g. | 90 g. | 161 g. | 49 g. (2) | 35 g. | 15 g. 5 | 37 g. |
| Point de fusion du phénol | 93,6 % | 90,0% | 98,9 % | 98,5 % | 99,1 % | 92,2 % | 99,4 % | 99,4 % | 99,2 % | 99,4 % | 40,2 % | 102,3% (3) | 99,2% (3) | 103,6% (3) |
| Métacrésol % (1) | 1°40 | 5°90 | 6°15 | 9°90 | 10°30 | 11°0 | 9°80 | 6°70 | 16°35 | 24°00 | 23°50 | néant | néant | néant |
| Paracrésol % (1) | | | | | | | | | | | | | | |
| Distillation de l'acétate | | | | | | | | | | | | | | |
| 5 % | 214°45 | 215°50 | 215°65 | 215°80 | 215°85 | 215°90 | 216°10 | 216°30 | 216°75 | 216°85 | 216°25 | 216°60 | 217°90 | 221°50 |
| 50 % | 215°50 | 215°60 | 215°75 | 215°90 | 215°95 | 216°05 | 216°20 | 216°50 | 216°85 | 217°15 | 216°60 | 217°30 | 218°85 | 222°30 |
| 95 % | 215°95 | 215°75 | 215°95 | 216°05 | 216°10 | 216°15 | 216°40 | 216°70 | 217°00 | 217°50 | 217°95 | 218°90 | 220°80 | 223°70 |
| Distillation du phénol | | | | | | | | | | | | | | |
| 5 % | 201°95 | 202°55 | 202°35 | 202°65 | 202°55 | 202°50 | 202°50 | 202°55 | 202°50 | 202°25 | 202°45 | 202°40 | 202°50 | 203°85 |
| 50 % | 202°40 | 202°70 | 202°55 | 202°75 | 202°70 | 202°65 | 202°70 | 202°70 | 202°60 | 202°55 | 202°50 | 202°60 | 202°90 | 204°25 |
| 95 % | 202°85 | 202°85 | 202°65 | 202°85 | 202°80 | 202°80 | 202°85 | 202°80 | 202°70 | 202°85 | 202°95 | 203°30 | 204°00 | 205°95 |

(1) La composition des fractions de phénol régénéré a été déterminée au moyen de la courbe cryoscopique des mélanges de métacrésol et de paracrésol.

(2) Perte importante, de produit par suite d'accident matériel. Il y a eu également de faibles pertes au cours du traitement des fractions n° 3 et 7.

(3) Rendement calculé sur la base de l'acétate de l'orthoéthylphénol.

C. — IDENTIFICATION DU MÉTACRÉSOL. —

Le phénol régénéré des fractions n° 3 et 4 est constitué essentiellement par du métacrésol.

Pour confirmer l'identification du métacrésol, nous nous sommes borné à en préparer la phényluréthane et l'acide phénoxyacétique.

Phényluréthane :

P. F. 124°3-124°4 (Solvant : Essence Fischer < 120°)

Acide phénoxyacétique :

P. F. 102°6-102°7 (Solvant : Essence Fischer < 120°)

La littérature donne pour ces deux dérivés du métacrésol :

Phényluréthane :

P. F. 124°5 (49)

Acide phénoxyacétique :

P. F. 102° (203)

102°-103° (49)

D. — IDENTIFICATION DU PARACRÉSOL. —

Le phénol régénéré des fractions n° 10, 11 et 12 est constitué essentiellement par du paracrésol. Le produit a été refroidi et filtré, et le paracrésol recristallisé dans l'éther de pétrole.

On obtient des cristaux prismatiques fondant à 34°30.

Pour confirmer l'identification du paracrésol, nous nous sommes borné à en préparer la phényluréthane et l'acide phénoxyacétique.

Phényluréthane :

P. F. 113°8-114°0 (Solvant : Essence Fischer < 120°)

Acide phénoxyacétique :

P. F. 137°8-138°0 (Solvant : Essence Fischer < 120°)

La littérature donne pour ces deux derniers dérivés du paracrésol :

Phényluréthane :

P. F. 114° (49)

Acide phénoxyacétique .

P. F. 135°-136° (49-204)

E. — IDENTIFICATION DE L'ORTHOÉTHYLPHÉNOL. —

Le phénol régénéré de la fraction 15 est constitué essentiellement par de l'orthoéthylphénol.

Température de distillation :

5 % à 203°85
50 % à 204°25
95 % à 205°95

Point d'ébullition/10 mm. : 86°5-86°6.

Poids moléculaire par cryoscopie dans le benzène :

| | | | | | |
|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Poids de phénol : | 0g,113 ⁴ | 0g,207 ⁸ | 0g,274 ⁰ | 0g,428 ⁶ | 0g,634 ² |
| Poids de solvant: | 15g,366 ² | 14g,547 ¹ | 14g,965 ² | 15g,306 ⁸ | 15g,680 ⁹ |
| Concentration : | 0,73 | 1,41 | 1,80 | 2,72 | 3,89 |
| Abais. du P. F.: | 0°300 | 0°575 | 0°740 | 1°100 | 1°540 |
| Poids moléculaire : | 122,8 | 124,0 | 123,5 | 127,0 | 131,0 |

La courbe (figure 14) indique un poids moléculaire vrai voisin de 122.

Indice de brome :

| Poids de phénol | Poids de brome | Brome retrouvé | Brome consommé | Indice de brome | |
|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------|--------|
| 0g,0515 ⁴ | 0g,254 ⁶ | 0g,120 ⁴ | 0g,134 ² | 3,98 | } 4,00 |
| 0g,0515 ⁴ | 0g,339 ⁴ | 0g,204 ¹ | 0g,135 ³ | 4,01 | |

L'acétate était liquide à la température ordinaire. Il n'a pas cristallisé par refroidissement.

Température de distillation :

5 % à 221°50
50 % à 222°30
95 % à 223°70

Point d'ébullition/10 mm. : 97°5-97°6

Acide phénoxyacétique .

P. F. 138°5-138°8 (Solvant : Benzène)

Acide phénoxyacétique de l'orthoéthylphénol de synthèse :

P. F. 138°4-138°6

Le mélange des deux acides phénoxyacétiques fondait à 138°5-138°8.

Au contraire, le mélange du premier de ces acides avec l'acide phénoxyacétique du paracrésol, préparé plus haut (P. F. 137°8-138°0), fondait à 118°-122°.

Phényluréthane :

P. F. 140°0-140°2 (Solvant : Benzène)

3-5-dinitrobenzoate :

P. F. 103°6-103°9 (Solvant : Alcool)

La littérature donne pour l'orthoéthylphénol et ses dérivés :

P. E. 209°- 210° (205)

206°5-207°5 (47)

195°- 197° (206)

P. E. 202°- 203° (60)

Liquide (47-205-206)

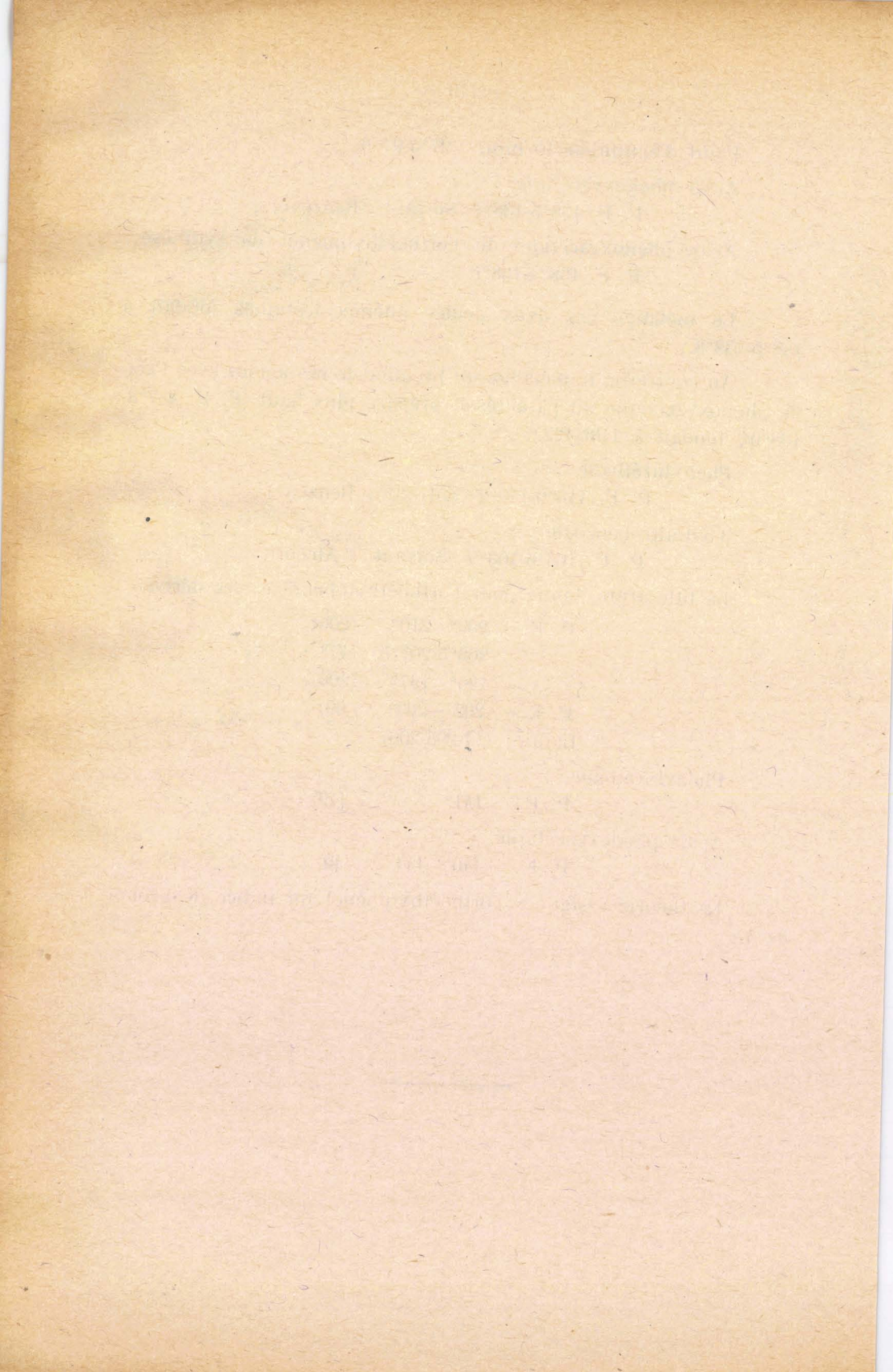
Phényluréthane :

P. F. 141° (49)

Acide phénoxyacétique .

P. F. 140°- 141° (49)

La théorie assigne à l'orthoéthylphénol un indice de brome de 4.



CHAPITRE VII

ÉTUDE DES PHÉNOLS 228°-229°/760 mm.

Cette étude a été abordée en vue de rechercher la présence éventuelle, dans les phénols de Bruay, des individus de point d'ébullition voisin de celui du xylénol 1-3-4 et accompagnant celui-ci à la distillation.

— I —

CHOIX DE LA MATIÈRE PREMIÈRE ET FRACTIONNEMENT

Nous sommes parti, comme matière première, d'une fraction phénolique obtenue à l'installation semi-industrielle et donnant à la distillation :

| | | |
|------|---|--------|
| 5 % | à | 226°80 |
| 50 % | à | 227°40 |
| 95 % | à | 228°50 |

10 kg. de ce produit ont été fractionnés sous vide, au laboratoire, avec une colonne à 20 plateaux.

Après le quatrième tour, nous avons ajouté à cette charge 4 fractions passées de 105° à 109°/10 mm, provenant de divers essais de rectification, dont le poids total atteignait 10.770 g.

Nous avons donné en tout 8 tours de fractionnement.

Le bilan de l'opération a été le suivant :

Poids de la charge : 20.770 g.

| Fractions | Températures | Poids | % de la charge |
|--------------|--------------|------------------|----------------------------|
| 1 | < 90°/10 mm | 310 g. | 1,5 |
| 2 | 90°-100° | 485 | 3,8 |
| 3 | 100°-102° | 500 | 6,2 |
| 4 | 102°-103° | 402 | 8,2 |
| 5 | 103°-104° | 657 (a) | Xylénol 1-3-5 |
| | | 1032 (b) | |
| | | <u>1689</u> | |
| 6 | 104°-105° | 1498 | 16,3 |
| 7 | 105°-106° | 683 | 23,5 |
| 8 | 106°-107° | 1307 | 26,8 |
| 9 | 107°-108° | 5746 (a) | 33,1 |
| 9 | 107°-108° | 1897 (b) | |
| | | <u>7643</u> | |
| 10 | 108°-109° | 7643 | 69,9 |
| 11 | 109°-110° | 1944 | 79,3 |
| 12 | 109°-110° | 901 | 83,6 |
| 13 | 110°-111° | 837 | 87,6 |
| 13 | 111°-112° | 263 (a) | Triméthylphénol 1-2-3-5 |
| | | 704 (b) | |
| | | <u>967</u> | |
| 14 | 112°-113° | 967 | 92,3 |
| 14 | 112°-113° | 391 | 94,2 |
| Résidu | | 378 | 96,0 |
| | | <u>19.935 g.</u> | |
| Perte | | 835 g. | soit 4,0% de la charge |

(a) Produit cristallisé

(b) Produit liquide.

(Voir courbe, figure 31).

Les 3 fractions qui intéressent cette étude, c'est-à-dire les fractions 8, 9 (produit liquide) et 10, donnaient à la distillation :

| | Fraction 8 (103°-107°) | Fraction 9 (107°-108°) | Fraction 10 (108°-109°) |
|--------|---------------------------|---------------------------|----------------------------|
| 5 % à | 227°50 | 228°50 | 228°60 |
| 50 % à | 227°80 | 228°80 | 229°10 |
| 95 % à | 228°20 | 229°10 | 229°50 |

Les fractions 9 et 10, dont les distillations sont presque identiques, ont été réunies et traitées. La fraction 8, dont la distillation est nettement plus basse, a été écartée.

L'ensemble des fractions 9 (produit liquide) et 10, soit au total 3.841 g, a été fractionné de nouveau sous la pression atmosphérique, en utilisant une colonne à 20 plateaux.

Nous avons donné 3 tours de rectification.

Après le second tour nous avons séparé, dans les fractions 227°-228° et 228°-229°, 848 g. d'un produit cristallisé qui, recristallisé dans l'éther de pétrole, fondait à 64°3-64°5. En mélange avec un échantillon de xylénol 1-3-4 du commerce fondant à 65°0-65°3, le point de fusion était 64°5-64°6.

Ce corps est donc le xylénol 1-3-4.

Le bilan du fractionnement sous la pression atmosphérique a été le suivant :

| Fractions | Températures | Poids |
|---------------------------------|--------------|------------------------------|
| 1 | < 227° | 105 g. |
| 2 | 227°-228° | 613 |
| 3 | 228°-229° | 1173 |
| 4 | 229°-230° | 445 |
| 5 | 230°-231° | 130 |
| 6 | 231°-232° | 70 |
| 7 | 232°-233° | 122 |
| Résidu | | 255 |
| | | <hr/> |
| | | 2.913 g. |
| Xylénol 1-3-4 cristallisé | | 848 g. |
| | | <hr/> |
| | | 3.761 g. |
| Perte | | 80 g, soit 2,1% de la charge |

ÉTUDE DE LA FRACTION 228°-229°

La fraction principale 228°-229° (1.173 g.) donnait à la distillation :

5 % à 228°2

50 % à 228°5

95 % à 228°9

$$d_{15}^{15} = 1,0092$$

Nous l'avons traitée par la méthode des extractions successives au moyen de la soude.

Nous avons donné au total 8 tours d'extraction, en utilisant, pour les quatre premiers, des volumes successifs de 1 litre de soude à 2 %, pour les deux suivants, des volumes de 800 cc. et, pour les derniers, des volumes de 600 cc. de soude.

Après le huitième et dernier tour, le bilan de l'opération s'établissait ainsi :

Poids de la charge : 1.173 g.

| Fractions | Poids de phénol | $d \frac{15}{15}$ | P. F. |
|-----------|-----------------|-------------------|-------|
| 1 | 32 g | | 26°7 |
| 2 | 40 | | 23°2 |
| 3 | 44 | 1,0088 | 19°8 |
| 4 | 45 | 1,0047 | 9°2 |
| 5 | 46 | 1,0032 | néant |
| 6 | 45 | 1,0015 | » |
| 7 | 48 | 1,0004 | » |
| 8 | 47 | 0,9997 | » |
| 9 | 46 | 0,9997 | » |
| 10 | 47 | 0,9997 | » |
| 11 | 45 | 1,0002 | » |
| 12 | 44 | 1,0006 | » |
| 13 | 45 | 1,0007 | » |
| 14 | 43 | 1,0018 | » |
| 15 | 41 | 0,9981 | » |

658 g.

Insolubles dans la soude 15 g.

Phénol cristallisé séparé
après le :

| | |
|-----------------|--------|
| 1er tour | 110 g. |
| 2ème tour | 26 g. |
| 3ème tour | 38 g. |
| 4ème tour | 13 g. |
| 5ème tour | 21 g. |
| 7ème tour | 24 g. |

905 g.

Perte..... 268 g, soit 22,8 % de la charge.

Le phénol cristallisé, séparé dans les premières fractions au cours des 7 premiers tours d'extraction, a été recristallisé dans l'éther de pétrole. Il fondait à $64^{\circ}1-64^{\circ}3$.

En mélange avec un échantillon de xylénol 1-3-4 du commerce fondant à $65^{\circ}0-65^{\circ}3$, le point de fusion était $64^{\circ}3-64^{\circ}6$.

Ce produit est donc encore le xylénol 1-3-4.

L'examen des densités des diverses fractions extraites par la soude montre qu'on a affaire à trois produits :

1°) Un phénol à forte acidité et à forte densité, se classant dans les premières fractions. Ce corps a été identifié comme étant le xylénol 1-3-4.

2°) Un phénol à faible acidité et à densité relativement forte, se classant dans les dernières fractions (sauf dans la fraction 15 où s'accumulent des impuretés à faible densité et à très faible acidité).

3°) Un phénol à acidité moyenne et à faible densité, se classant dans les fractions intermédiaires.

Le classement, cependant, n'est pas suffisamment rigoureux pour qu'il ait été possible de séparer réellement ces deux derniers.

Comme les fractions obtenues étaient trop peu abondantes pour qu'on ait pu les traiter séparément ou par groupe de 2 ou 3, nous avons réuni celles portant les numéros 7 à 14 inclus, soit en tout 365 g. présumées ne plus contenir ou seulement des traces de xylénol 1-3-4, et nous les avons transformées en acétates au moyen de l'anhydride acétique. Nous avons obtenu ainsi 465 g. d'acétates, soit un rendement de 97,3 %, calculé sur la base du poids moléculaire 136.

Les acétates ont alors été fractionnés sous la pression de 10 mm. en utilisant une colonne à 14 plateaux.

Après 7 tours, le bilan de l'opération était le suivant :

Poids de la charge : 465 g.

| Fractions | Températures | Poids | % de la charge |
|--------------|---------------|---------------|-------------------------|
| 1 | < 111°5/10 mm | 27 g. | 5,8 |
| 2 | 111°5-112° | 36 | 13,5 |
| 3 | 112° -112°4 | 40 | 22,2 |
| 4 | 112°4-112°6 | 14 | 25,2 |
| 5 | 112°6-113° | 53 | 36,6 |
| 6 | 113° -113°5 | 76 | 52,9 |
| 7 | 113°5-114° | 53 | 64,3 |
| 8 | 114° -114°5 | 41 | 72,1 |
| 9 | 114°5-115° | 19 | 77,2 |
| 10 | 115° -116° | 21 | 81,7 |
| 11 | 116° -116°9 | 16 | 85,2 |
| Résidu | | 17 | |
| | | <u>413 g.</u> | |
| Perte | | 52 g. | soit 11,2% de la charge |

La courbe (figure 32) montre qu'on avait affaire, ou à un produit unique, ou, en réalité, à un mélange de corps à points d'ébullition identiques (fractions 5 à 7 passées de 112°6 à 114°), souillé d'impuretés légères (fractions 1 à 4) et d'impuretés lourdes (fractions 8 à 11).

Les 3 fractions principales n° 5 à 7, considérées comme étant débarrassées de ces impuretés, ont été réunies, soit 182 g, et saponifiées par la soude. On a obtenu 137 g. de phénol régénéré, incristallisable même dans la neige carbonique, soit un rendement de saponification de 97.8 %, calculé sur la base du poids moléculaire 136.

Le phénol régénéré, soit 137 g, a été traité à froid pendant 4 heures par 30 % en poids, soit 41 g, d'acide sulfurique à 96 %. Ensuite, le produit de la réaction a été dilué à l'eau et extrait par le benzène, afin de séparer le phénol non sulfoné. L'extrait benzénique, lavé avec un peu de solution diluée de carbonate de sodium, puis à l'eau, a fourni par distillation 102 g. de phénol qui cristallisait partiellement par refroidissement. Par filtration à 0° sur filtre réfrigéré, on a obtenu 15 g. de produit cristallisé.

Le produit liquide constituant les eaux-mères du phénol cristallisé précédent, soit 87 g, a de nouveau été traité, d'une manière identique, par 40 % en poids d'acide sulfurique à 96 %. La fraction non sulfonée, qui cristallisait à peine par refroidissement, soit 62 g, a encore été traitée, de la même manière, par 40 % en poids d'acide sulfurique à 96 %. Nous avons obtenu finalement 33 g. de phénol non sulfoné, partiellement cristallisable, qui, par filtration à 0° sur filtre réfrigéré, a fourni encore 10 g. de phénol cristallisé identique à celui obtenu plus haut.

A. — ÉTUDE DU PHÉNOL CRISTALLISÉ. —

Identification du paraisopropylphénol. —

Le produit brut fondait à 55°-56°. Recristallisé dans l'essence Fischer < 120°, son point de fusion était 61°0-61°2.

En mélange avec un échantillon synthétique de paraisopropylphénol fondant à 60°5-60°7, le point de fusion était 60°0-60°2.

Température de distillation :

| | | |
|------|---|--------|
| 5 % | à | 229°00 |
| 50 % | à | 229°10 |
| 95 % | à | 229°25 |

Point d'ébullition/10 mm. : 107°2-107°4.

Poids moléculaire par cryoscopie dans le benzène :

| | | | | | |
|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Poids de phénol : | 0g,065 ⁴ | 0g,181 ⁰ | 0g,267 ² | 0g,406 ⁹ | 0g,553 ³ |
| Poids de solvant: | 13g,933 ⁸ | 15g,664 ¹ | 16g,447 ⁴ | 16g,101 ² | 15g,312 ⁴ |
| Concentration : | 0,47 | 1,14 | 1,60 | 2,41 | 3,49 |
| Abais. du P. F.: | 0°170 | 0°405 | 0°555 | 0°850 | 1°150 |
| Poids moléculaire : | 137,8 | 142,4 | 146,1 | 148,4 | 156,8 |

La courbe (figure 33) indique un poids moléculaire vrai voisin de 136.

Indice de brome :

| Poids de phénol | Poids de brome | Brome retrouvé | Brome consommé | Indice de brome | |
|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------|--------|
| 0g,0507 ⁰ | 0g,207 ⁴ | 0g,086 ⁵ | 0g,120 ⁹ | 4,06 | } 4,04 |
| 0g,0507 ⁰ | 0g,311 ¹ | 0g,191 ⁴ | 0g,119 ⁷ | 4,02 | |

Phényluréthane :

P. F. 123°8-124°1 (Solvant : Essence Fischer < 120°)

En mélange avec la phényluréthane du paraisopropylphénol synthétique fondant à 123°6-124°0, le point de fusion était 123°5-124°0.

Acide phénoxyacétique .

P. F. 83°5-83°7 (Solvant : Essence Fischer < 120°)

En mélange avec l'acide phénoxyacétique du paraisopropylphénol synthétique fondant à 83°6-83°8, le point de fusion était 83°0-83°4.

L'acétate est liquide et ne cristallise pas à —15°. Il donne à la distillation :

| | | |
|------|---|--------|
| 5 % | à | 243°45 |
| 50 % | à | 243°60 |
| 95 % | à | 243°70 |

Point d'ébullition/10 mm. : 112°7-112°8

La littérature donne pour le paraisopropylphénol :

| | | |
|----------------------|-------------|------------|
| P. F. | 61° | (207) |
| | 60° | (13) |
| P. E. ^{ms.} | 228°2-229°2 | (207) |
| P. E. | 228° | -229° (13) |

La théorie assigne au paraisopropylphénol un indice de brome de 4.

B. — ÉTUDE DU PHÉNOL SULFONÉ. —

Lés solutions aqueuses provenant des trois sulfonations successives des phénols précédents et contenant les acides sulfoniques à côté d'un excès d'acide sulfurique, ont été concentrées, puis dissociées par entraînement à la vapeur surchauffée. Au fur et à mesure que progressait la dissociation, on élevait peu à peu la température, jusqu'à ce que le distillat n'entraînât plus de phénol. La dissociation, commencée vers 103°, était terminée vers 130°. Le phénol entraîné dans les distillats a été récupéré par extraction au moyen du benzène et distillé.

Finalement on a obtenu :

| Température de dissociation | Poids de phénol |
|-----------------------------|-----------------|
| < 104° | 15 g. |
| 104°-125° | 46 g. |
| > 125° | 7 g. |
| | <hr/> |
| | 68 g. |

Aucune des fractions ne cristallise, même dans la neige carbonique.

Ensuite, le phénol dissocié entre 104° et 125°, soit 46 g, a été rectifié sous la pression de 10 mm. avec une colonne à 7 plateaux.

On a donné un seul tour et obtenu :

| | |
|-------------------|-------|
| < 106° | 5 g. |
| 106°0-106°5 | 20 g. |
| > 106°5 | 4 g. |
| Résidu..... | 6 g. |
| | <hr/> |
| | 35 g. |

Perte 11 g, soit 23,9 % de la charge

L'importance relativement élevée de la perte provient d'une déféctuosité de la colonne utilisée initialement, qui a obligé à interrompre l'opération et à la recommencer avec une autre colonne.

Ensuite, on a procédé, sur la fraction principale 106°0-106°5, aux déterminations suivantes :

Température de distillation :

| | | |
|------|---|--------|
| 5 % | à | 229°00 |
| 50 % | à | 229°85 |
| 95 % | à | 230°75 |

Incrétable dans la neige carbonique.

Poids moléculaire par cryoscopie dans le benzène :

| | | | | | |
|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Poids de phénol : | 0g,095 ⁸ | 0g,162 ⁹ | 0g,235 ⁴ | 0g,331 ³ | 0g,565 ⁸ |
| Poids de solvant: | 16g,103 ⁴ | 15g,757 ³ | 15g,821 ⁸ | 15g,232 ⁵ | 15g,873 ⁷ |
| Concentration : | 0,59 | 1,02 | 1,47 | 2,13 | 3,44 |
| Abais. du P. F.: | 0°215 | 0°365 | 0°525 | 0°745 | 1°190 |
| Poids moléculaire : | 138,1 | 141,3 | 141,4 | 145,7 | 149,5 |

La courbe (figure 33) indique un poids moléculaire vrai voisin de 136, qui est celui d'un triméthylphénol, d'un méthyléthylphénol, d'un propylphénol ou d'un isopropylphénol.

Indice de brome :

Après la mesure de l'indice de brome, nous avons titré par la soude N/10 l'acide formé dans la réaction de bromuration, afin de rechercher la présence éventuelle de liaisons non saturées dans les chaînes latérales.

| Poids de phénol | Poids de brome | Brome retrouvé | Brome consommé | Indice de brome | |
|----------------------|---------------------|-----------------------------|---------------------|-----------------|--------|
| 0g,0504 ⁸ | 0g,206 ⁵ | 0g,085 ¹ | 0g,121 ⁴ | 4,09 | } 4,08 |
| 0g,0504 ⁸ | 0g,258 ³ | 0g,137 ⁷ | 0g,120 ⁶ | 4,07 | |
| HBr formé | | Mol. HBr par mol. de phénol | | | |
| 0 mol, 000770 | | 2,07 | | } 2,02 | |
| 0 mol, 000734 | | 1,98 | | | |

La présence de 2 molécules d'acide bromhydrique par molécule de phénol, pour un indice de brome de 4, prouve qu'il n'existe pas de liaisons éthyléniques dans les chaînes latérales. Par conséquent on doit écarter l'éventualité d'un phénol non saturé en C⁹, de poids moléculaire 134 (méthylvinylphénols, propénylphénols, allylphénols).

Phényluréthane :

P. F. 96°0-96°3 (Solvant : Essence Fischer < 120°)

Acide phénoxyacétique :

P. F. 119°4-119°7 (Solvant : Essence Fischer < 120°)

Parmi les phénols de poids moléculaire 136, qui sont au nombre de 22, 20 sont connus. Leurs constantes physiques, et celles de

leurs dérivés, ne concordent pas avec celles du phénol à identifier. Deux sont inconnus, les méthyléthylphénols 1-2-3 et 1-3-2, auxquels la théorie assigne précisément un indice de brome de 4. Il apparaît donc comme très probable qu'il s'agit de l'un de ceux-ci. Remarquons également que la pente relativement faible de la courbe des poids moléculaires permet de présumer, selon toute vraisemblance, la présence d'un substituant en position ortho. De même, la facilité avec laquelle ce phénol est sulfoné à froid par l'acide sulfurique fait présumer l'absence de substituant en position para.

On pourrait concevoir encore qu'on ait affaire à un phénol saturé de poids moléculaire 134, c'est-à-dire dérivé de l'hydrindène. Or, tous les oxyhydrindènes, qui sont au nombre de 4, sont connus. Nous avons nous-même isolé du goudron de Bruay le 4-oxy et le 5-oxyhydrindène qui existent dans les phénols 240°-260° (Deuxième partie, Chapitre IV). Leurs propriétés, de même que celles de leurs dérivés, ne concordent d'ailleurs en aucune manière avec celles du phénol qui nous occupe. Quant aux isomères 1-oxy et 2-oxyhydrindène, qui sont en réalité des alcools, leurs constantes physiques figurant dans la littérature sont les suivantes, qui sont nettement différentes de celles de notre phénol :

1-oxyhydrindène :

P. F. 54°-54°5 (208)

54° (209)

P. E. 220°, avec élimination d'eau (208)

2-oxyhydrindène :

P. F. 70° (210)

Phényluréthane :

P. F. 130° (210)

En conclusion, on peut dire seulement qu'il existe de très grandes probabilités en faveur de l'un des méthyléthylphénols 1-2-3 ou 1-3-2, sans qu'il ait été possible, jusqu'à présent, d'apporter une preuve formelle à cet égard*.

* L'intervalle de distillation de 1°75 montre que notre phénol n'était pas parfaitement pur. Néanmoins, la facilité avec laquelle ont cristallisé la phényluréthane, de même que l'acide phénoxyacétique (dès la seconde cristallisation, le point de fusion maximum était obtenu), est un indice certain que la teneur en impuretés était relativement très faible.

CHAPITRE VIII

ÉTUDE DES PHÉNOLS 236°0-236°5/760 mm. (110°0-112°5/10 mm)

Cette étude a été abordée en vue de rechercher la présence éventuelle, dans les phénols de Bruay, des individus de point d'ébullition voisin de celui du triméthylphénol 1-2-3-5 et accompagnant celui-ci à la distillation.

— I —

CHOIX DE LA MATIÈRE PREMIÈRE. ET FRACTIONNEMENT

Nous sommes parti, comme matière première, d'une fraction phénolique obtenue à l'installation semi-industrielle et donnant à la distillation :

| | | |
|-------|---|---------|
| 5 % | à | 231°90 |
| 50 % | à | 233°10 |
| 95 % | à | 234°00 |
| P. F. | | 25°-26° |

50 kg de ce produit ont été fractionnés sous vide, au laboratoire, avec une colonne à 20 plateaux.

Nous avons donné, en tout, 5 tours de fractionnement.

Le bilan de l'opération a été le suivant :

Poids de la charge : 50 kg

| Fractions | Températures | Poids | % de la charge | |
|-----------|--------------|-------------------------|------------------------|----------------------------|
| 1 | < 102°/10 mm | 627 g. | 1,3 | |
| 2 | 102°-106° | 1.505 | 4,3 | |
| 3 | 106°-107° | 1.900 | 8,1 | |
| 4 | 107°-108° | 1.500 (a) 3.575 (b) | | Xylénol 1-3-4 |
| | | <u>5.075</u> | 5.075 | 18,2 |
| 5 | 108°-109° | 3.162 | 24,5 | |
| 6 | 109°-110° | 765 | 26,1 | |
| 7 | 110°-111° | 4.897 | 35,9 | |
| 8 | 111°-112° | 4.694 (a) 11.758 (b) | | Triméthylphénol 1-2-3-5 |
| | | <u>16.452</u> | 16.452 | 68,8 |
| 9 | 112°-112°5 | 2.304 | 73,4 | |
| 10 | 112°5-113° | 1.013 | 75,4 | |
| 11 | 113°-114° | 3.200 | 81,8 | |
| 12 | 114°-115° | 2.079 (a) 3.696 (b) | | Méthyléthylphénol 1-3-5 |
| | | <u>5.775</u> | 5.775 | 93,4 |
| Résidu | | 758 | 94,9 | |
| | | <u>47.433 g.</u> | | |
| Perte | | 2.567 g, | soit 5,1% de la charge | |

(a) Produit cristallisé.

(b) Produit liquide.

(Voir courbe, figure 34).

Seuls nous intéressent, pour la présente étude, les phénols dont le point d'ébullition est très voisin de celui du triméthylphénol 1-2-3-5, c'est-à-dire ceux des fractions 7, 8 (produit liquide) et 9, qui donnaient à la distillation :

| | Fraction 7 (110°-111°) | Fraction 8 (111°-112°) | Fraction 9 (112°-112°5) |
|--------|---------------------------|---------------------------|----------------------------|
| 5 % à | 234°00 | 235°15 | 235°55 |
| 50 % à | 234°75 | 235°40 | 235°75 |
| 95 % à | 235°40 | 235°80 | 236°10 |

Ces trois fractions ont été réunies, soit au total 18.959 g, et nous avons donné encore 3 tours de fractionnement sous la pression atmosphérique avec une colonne à 20 plateaux.

Le bilan du fractionnement, sous la pression atmosphérique, a été le suivant :

| Fractions | Températures | Poids |
|--------------|---------------|-------------------------------|
| 1 | < 233°/760 mm | 985 g. |
| 2 | 233° -235° | 741 |
| 3 | 235°- 235°5 | 1.362 |
| 4 | 235°5-236° | 1.430 |
| 5 | 236°- 236°5 | 11.450 |
| 6 | 236°5-237° | 1.461 |
| 7 | 237°- 237°5 | 78 |
| Résidu | | 909 |
| | | <hr/> 18.416 g. |
| Perte | | 543 g, soit 2,9% de la charge |

ÉTUDE DE LA FRACTION N° 1

Lutidine 1-2-4. —

Cette fraction, qui possédait une forte odeur de bases pyridiques, a été redistillée sous la pression atmosphérique avec une colonne Vigreux de 30 cm, et on a recueilli seulement le distillat jusqu'à la température de 220°, soit 200 g, qui ont été de nouveau fractionnés avec une colonne à 7 plateaux. On a obtenu 84 g. de base passée de 159° à 160°. Celle-ci a encore été rectifiée 3 fois sous la pression atmosphérique, avec une très petite colonne à 5 plateaux et a fourni 43 g. de base pure passée de 159°3 à 159°5.

Cette base a été identifiée comme étant la lutidine 1-2-4.

Température de distillation :

| | | |
|------|---|--------|
| 5 % | à | 158°95 |
| 50 % | à | 159°35 |
| 95 % | à | 159°65 |

$$d \frac{15}{15} = 0,9385$$

Le picrate $C_7H_9N + C_6H_2OH(NO_2)_3$ (aiguilles jaunes) a été préparé en mélangeant les quantités correspondantes de base et d'acide picrique. Recristallisé dans l'eau bouillante, il fondait à 182°0-182°5.

Le chloromercurate $C_7H_9N, HCl + 2 HgCl_2 + 1/2 H_2O$ suivant Ladenburg (211), ou $C_7H_9N, HCl + 2 HgCl_2 + H_2O$ suivant Eguchi (212), (aiguilles blanches soyeuses), a été obtenu en mélangeant les quantités correspondantes de base dissoute dans l'acide chlorhydrique dilué et de chlorure mercurique en solution aqueuse concentrée. Recristallisé dans l'eau bouillante, il fondait à 131°0-131°2.

La littérature donne pour la lutidine 1-2-4 :

| | | |
|-------|------------|-------|
| P. E. | 157° | (211) |
| | 159° | (213) |
| | 159°-159°5 | (214) |

P. E. ... 157°83-157°85 (212)

Picrate :

P. F. 179° (215)
182° (216)

Chloromercurate :

P. F. 132° (217)
131°-132° (212)

$d_{4}^{0} = 0,9493$ (218)
 $0,9503$ (211)

$d_{14} = 0,9380$ (214)

$d_{4}^{25} = 0,9271$ (212)

— III —

ÉTUDE DE LA FRACTION N° 5

Extraction fractionnée par la soude. —

Cette fraction, qui est de beaucoup la plus importante, (11.450 g.) donnait à la distillation :

5 % à 235°95

50 % à 236°05

95 % à 236°20

$d_{15}^{15} = 1,0011$

Nous l'avons traitée par la méthode des extractions successives au moyen de la soude.

Nous avons donné, au total, 6 tours d'extractions, en utilisant chaque fois des volumes successifs de 2 l, 500 de soude à 2 %.

Le bilan de l'extraction, après le sixième tour, était le suivant :

Poids de la charge : 11.450 g.

| Fractions | Poids de phénol | $d \frac{15}{15}$ | P. F. |
|-----------|-----------------|-------------------|-------|
| 1 | 142 g. | 0,9994 | néant |
| 2 | 167 | 0,9996 | » |
| 3 | 167 | 0,9996 | » |
| 4 | 188 | 0,9996 | » |
| 5 | 170 | 0,9996 | » |
| 6 | 183 | 1,0018 | 20°6 |
| 7 | 174 | 1,0020 | 20°8 |
| 8 | 185 | 1,0016 | 20°8 |
| 9 | 190 | 1,0014 | 21°0 |
| 10 | 178 | 1,0014 | 17°4 |
| 11 | 185 | 1,0014 | 17°2 |
| 12 | 185 | 1,0014 | 17°0 |
| 13 | 170 | 1,0014 | 16°5 |
| 14 | 188 | 1,0014 | 13°2 |
| 15 | 188 | 1,0014 | 14°5 |
| 16 | 180 | 1,0014 | 14°8 |
| 17 | 180 | 1,0016 | 15°0 |
| 18 | 185 | 1,0017 | 16°2 |
| 19 | 185 | 1,0017 | 18°5 |
| 20 | 190 | 1,0019 | 20°2 |
| 21 | 195 | 1,0015 | 21°8 |
| 22 | 179 | 1,0007 | néant |
| 23 | 195 | 0,9985 | » |
| 24 | 171 | 0,9928 | » |
| 25 | 152 | 0,9892 | » |
| 26 | 141 | 0,9869 | » |
| 27 | 131 | 0,9854 | » |
| 28 | 31 | | |

4.775 g.

Résidu d'extraction 154 g.

Phénol cristallisé séparé
après le :

1er tour 1.964 g.

2ème tour 1.612 g.

4ème tour 1.855 g.

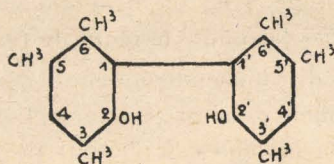
10.360 g.

Perte..... 1.090 g, soit 9,5 % de la charge

Le phénol cristallisé, séparé au cours des extractions successives, est le triméthylphénol 1-2-3-5. Il a été recristallisé dans le benzène. Après deux cristallisations, il fondait à 89°-90°. En mélange avec un échantillon de triméthylphénol 1-2-3-5 fondant à 94°0-94°2, le point de fusion était 91°0-92°0.

A. — ÉTUDE DU RÉSIDU D'EXTRACTION. —

Dipseudocuménol ou 2-2'-dioxy-3-5-6-3'-5'-6'-hexaméthyl-diphényle :



En premier lieu, nous avons examiné le résidu d'extraction qui prenait spontanément en masse à la température ordinaire, après que le benzène eût été chassé.

Recristallisé dans le benzène, le produit fondait à 171°9-172°1.

Point d'ébullition/760 mm. : 351°-352°.

Poids moléculaire par cryoscopie dans le benzène :

| | | | |
|---------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Poids de phénol | 0g,393 ⁹ | 0g,470 ⁵ | 0g,557 ⁵ |
| Poids de solvant : | 18g,784 ⁶ | 18g,099 ⁹ | 17g,667 ⁴ |
| Concentration : | 2,05 | 2,53 | 3,06 |
| Abais. du P. F. : | 0°390 | 0°485 | 0°585 |
| Poids moléculaire : | 268,3 | 267,4 | 269,2 |

Poids moléculaire moyen : 268,0

Poids moléculaire pour C¹⁸H²²O² : 270

Le dipseudocuménol est très difficilement soluble dans les liqueurs alcalines diluées, c'est pourquoi il s'accumule dans les résidus d'extraction. Il est précipité de ses solutions alcalines par les acides, même par l'acide carbonique. C'est donc, réellement, un phénol.

Pour soumettre notre produit à l'épreuve du mélange, nous avons préparé par synthèse un échantillon de dipseudocuménol, par la méthode d'AUWERS (219) :

2 g. de pseudocuménol synthétique (Voir Troisième partie, Chapitre III) ont été dissous dans très peu d'acide acétique cristallisable. On y a introduit goutte à goutte, en agitant, une solution concentrée de 1 g. de bichromate de potassium, dans l'acide acétique. Au bout de quelques minutes, le dipseudocuménol cristallise. On refroidit et on filtre. Le produit, recristallisé dans le benzène, fond à $171^{\circ}7-172^{\circ}0$. En mélange avec le dipseudocuménol isolé dans les résidus d'extraction par la soude, le point de fusion était $171^{\circ}9-172^{\circ}1$.

La structure du dipseudocuménol comme 2-2'-dioxy-3-5-6-3'-5'-6'-hexaméthylidiphényle n'est pas formellement prouvée. Néanmoins, nous pouvons invoquer, à l'appui de cette conception, les arguments suivants :

1°) La soudure de deux molécules phénoliques par oxydation, avec perte de deux atomes d'hydrogène, pour donner un diphénol dérivé du diphényle, a toujours lieu par les atomes de carbone situés en position para ou ortho par rapport à l'hydroxyle phénolique. Ainsi, en soumettant le phénol à l'oxydation anodique en solution sulfurique diluée, FICHTER et BRUNNER (220) ont obtenu à la fois le 4-4'-dioxydiphényle (p. p. diphénol) et le 2-4'-dioxydiphényle (o. p. diphénol). Si la position para est déjà occupée par un substituant, ce qui est le cas du pseudocuménol, la soudure a lieu uniquement par les atomes de carbone situés en position ortho. Ainsi, FICHTER et ACKERMANN (221), en oxydant pareillement le paracrésol, ont obtenu le 6-6'-dioxy-3-3'-diméthylidiphényle.

2°) Nous avons réussi, nous-même, à obtenir, par ailleurs, en laissant s'oxyder à l'air le sel de plomb du xylénol 1-2-4, le 2-2'-dioxy-3-5-3'-5'-tétraméthylidiphényle*, dont la constitution a été établie par BAMBERGER et BRUN (222). Or, le pseudocuménol (triméthylphénol 1-2-4-5) étant dérivé du xylénol 1-2-4 par introduction d'un troisième groupement méthyle en 5, c'est-à-dire en position

* P. F. : $137^{\circ}2-137^{\circ}4$ (Solvant : Ether-Ether de pétrole). Diacétate — P. F. : $109^{\circ}7-109^{\circ}8$ (Solvant : Alcool). Diéther méthylique — P. F. $84^{\circ}6-84^{\circ}9$ (Solvant : Alcool). Di-phényluréthane — P. F. $201^{\circ}1-201^{\circ}3$ (Solvant : Alcool).

méta, on peut s'attendre à le voir réagir d'une manière identique, les substituants situés en position méta n'exerçant pas, en règle générale, d'influence sur l'orientation des réactions de condensation.

La littérature donne pour le dipseudocuménol :

P. F. 170° (223)
173° (224)
172°5-173°5 (225)

La présence du dipseudocuménol, dans les résidus d'extraction par la soude des phénols 236°0-236°5, ne permet d'ailleurs, en aucune manière, de présumer l'existence de ce diphénol dans le goudron de Bruay. Il est évident, en effet, qu'avec un point d'ébullition de 351°, sa présence initiale, dans les phénols rectifiés 236°0-236°5, doit être exclue. Elle ne peut s'expliquer qu'en faisant intervenir une réaction secondaire d'oxydation, en milieu alcalin, par l'oxygène atmosphérique, se produisant au cours des multiples extractions par la soude. Néanmoins, elle est intéressante à noter, parce qu'elle constitue un indice certain de la présence du pseudocuménol dans la fraction étudiée. Effectivement, comme nous le verrons plus loin, nous avons réussi à isoler ce dernier dans les phénols dont l'étude fait l'objet de ce chapitre.

B. — ÉTUDE DES PHÉNOLS CLASSÉS PAR EXTRACTION FRACTIONNÉE AU MOYEN DE LA SOUDE. —

Après 6 tours d'extraction fractionnée par la soude à 2 %, nous avons obtenu 28 fractions phénoliques, classées par ordre d'acidité décroissante. Celles-ci ont été réunies en 3 groupes, dont chacun a fait l'objet d'un traitement distinct, à savoir :

- 1°) Fractions 1 à 5 à forte acidité, faible densité et incristallisables.
- 2°) Fractions 6 à 21 à acidité moyenne, forte densité, et renfermant encore du triméthylphénol 1-2-3-5 apte à cristalliser à basse température.
- 3°) Fractions 22 à 28 à faible acidité, faible densité et incristallisables.

1°) **Traitement des fractions n° 1 à 5.** —

Celles-ci ont été réunies, soit au total 834 g.

L'ensemble donnait à la distillation :

| | | |
|------|---|--------|
| 5 % | à | 233°90 |
| 50 % | à | 234°80 |
| 95 % | à | 235°25 |

Elles ont été estérifiées par l'anhydride acétique et ont fourni 1.061 g. d'acétates, soit un rendement de 97,2 %, calculé sur la base d'un poids moléculaire de 136, puis fractionnées sous la pression de 10 mm. avec une colonne à 18 plateaux.

Après 8 tours, le bilan était le suivant :

| Fractions | Températures | Poids |
|--------------|--------------|--------|
| 1 | < 115°/10 mm | 93 g. |
| 2 | 115°- 116° | 75 |
| 3 | 116°- 116°4 | 161 |
| 4 | 116°4-116°7 | 90 |
| 5 | 116°7-117° | 120 |
| 6 | 117°- 117°5 | 117 |
| 7 | 117°5-118° | 125 |
| 8 | 118°- 118°5 | 68 |
| 9 | 118°5-119°2 | 85 |
| Résidu | | 37 |
| | | 971 g. |

Perte 90 g. soit 8,5% de la charge

Chaque fraction d'acétates a alors été saponifiée par la soude et a donné :

| FRACTIONS | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Poids de phénol | 57 g. | 62 g. | 120 g. | 67 g. | 90 g. | 88 g. | 94 g. | 50 g. | 63 g. |
| Rendement (a) | 80,2% | 108,2% | 97,6% | 97,4% | 98,2% | 98,4% | 98,4% | 96,2% | 97,0% |
| Distillation du phénol | | | | | | | | | |
| 5 % à | 228°40 | 232°90 | 233°85 | 234°30 | 234°50 | 234°75 | 234°70 | 234°70 | 234°75 |
| 50 % à | 229°90 | 233°30 | 234°05 | 234°50 | 234°70 | 234°85 | 234°85 | 234°85 | 235°00 |
| 95 % à | 232°30 | 234°00 | 234°25 | 234°70 | 234°95 | 235°20 | 235°05 | 235°00 | 235°20 |
| P. F. | néant | néant | néant | 1° | 8° | 10° | 14° | 32° | 40° |

(a) Rendement calculé sur la base d'un phénol de poids moléculaire 136.

Les fractions 8 et 9, dont les points de fusion sont respectivement 32° et 40° , ont été refroidies et filtrées. Les cristaux ont été recristallisés dans l'essence Fischer $< 120^{\circ}$. Après une seule cristallisation, ils fondaient à $90^{\circ}0-90^{\circ}5$. En mélange avec un échantillon de triméthylphénol 1-2-3-5 fondant à $94^{\circ}0-94^{\circ}2$, le point de fusion était $93^{\circ}0-93^{\circ}5$. Ce phénol est donc encore le triméthylphénol 1-2-3-5 dont l'acétate possède un point d'ébullition de $119^{\circ}2-119^{\circ}3/10$ mm, et qui tend par conséquent à se concentrer dans les dernières fractions.

La fraction 3, qui est la plus importante et qui ne cristallise pas, même dans la neige carbonique, ne contient donc vraisemblablement plus de triméthylphénol 1-2-3-5, ou seulement des quantités minimales.

Nous en avons préparé la phényluréthane :

P. F. $143^{\circ}5-144^{\circ}0$ (Solvant : Essence Fischer $< 120^{\circ}$)

En mélange avec la phényluréthane du méthyléthylphénol 1-3-5 fondant à $144^{\circ}5-145^{\circ}0$, le point de fusion était $144^{\circ}0-144^{\circ}3$. Le constituant essentiel de la fraction 3 est donc le méthyléthylphénol 1-3-5.

Afin de confirmer cette identification, nous avons saponifié la phényluréthane pour régénérer le phénol. La phényluréthane a été chauffée à l'ébullition à reflux pendant 1 heure avec un excès de soude normale diluée de son volume d'alcool. Ensuite, l'alcool ayant été chassé, la solution a été filtrée et saturée d'acide carbonique. Le phénol précipité a été extrait par le benzène. Après évaporation du solvant, le phénol a cristallisé spontanément. Recristallisé dans l'essence Fischer $< 120^{\circ}$, il fondait à $50^{\circ}5-50^{\circ}7$. En mélange avec un échantillon de méthyléthylphénol 1-3-5 fondant à $51^{\circ}5-51^{\circ}7$, le point de fusion était $51^{\circ}3-51^{\circ}5$.

2°) Traitement des fractions n° 6 à 21. — Pseudocuménol

Toutes ces fractions ont été réunies. Fortement refroidies et filtrées sur filtre réfrigéré, ces fractions, dont le poids total était 2,941 g., ont abandonné encore 303 g. d'un phénol cristallisé qui, recristallisé dans le benzène, fondait à $89^{\circ}-90^{\circ}$. En mélange avec un échantillon de triméthylphénol 1-2-3-5 fondant à $93^{\circ}4-$

93°7, le point de fusion était 92°-93°, c'est-à-dire qu'on avait affaire encore au triméthylphénol 1-2-3-5.

Le produit liquide, soit 2.638 g. a subi encore deux tours d'extraction fractionnée, en utilisant des volumes successifs de 1 l, 500 de soude à 2 %.

A ce moment, le bilan était le suivant :

| N° des fractions | Poids de phénol | d_{15}^{15} | P. F. | N° des fractions | Poids de phénol | d_{15}^{15} | P. F. |
|------------------|-----------------|---------------|-------|------------------|-----------------|---------------|-------|
| 1 | 80 g | 0,9992 | néant | 16 | 90 g | 1,0023 | 17°2 |
| 2 | 92 | 0,9999 | » | 17 | 90 | 1,0021 | 16°8 |
| 3 | 94 | 1,0023 | » | 18 | 95 | 1,0021 | 17°2 |
| 4 | 96 | 1,0047 | 17°2 | 19 | 90 | 1,0021 | 17°6 |
| 5 | 101 | 1,0023 | 18°4 | 20 | 91 | 1,0021 | 19°2 |
| 6 | 96 | 1,0008 | 17°6 | 21 | 90 | 1,0021 | 20°4 |
| 7 | 98 | 1,0009 | 13°7 | 22 | 86 | 1,0021 | 21°5 |
| 8 | 99 | 1,0024 | 17°3 | 23 | 89 | 1,0018 | 22°8 |
| 9 | 98 | 1,0042 | 17°7 | 24 | 90 | 1,0018 | 23°2 |
| 10 | 101 | 1,0042 | 18°6 | 25 | 80 | 1,0018 | 24°5 |
| 11 | 104 | 1,0042 | 18°4 | 26 | 76 | 1,0049 | 24°7 |
| 12 | 95 | 1,0038 | 17°8 | 27-28 | 25 | | néant |
| 13 | 98 | 1,0036 | 17°8 | | <u>2430 g</u> | | |
| 14 | 92 | 1,0029 | 17°4 | Résidu | | | |
| 15 | 94 | 1,0023 | 17°2 | d'extraction | 30 g | | |
| | | | | | <u>2460 g</u> | | |

Perte 178 g soit 6,7% de la charge

Toutes les fractions dont le point de fusion dépassait 20°, c'est-à-dire les fractions portant les n° 21 à 26, ont été réunies et refroidies, puis filtrées sur filtre réfrigéré. On a obtenu ainsi, encore, 180 g. de cristaux qui, recristallisés dans l'essence Fischer < 120°, avaient un point de fusion de 92°5-93°0. En mélange avec un échantillon de triméthylphénol 1-2-3-5 fondant à 93°4-93°7, le point de fusion était 93°0-93°5. Comme précédemment, on a donc toujours affaire au triméthylphénol 1-2-3-5.

Ensuite, toutes les fractions filtrées et non filtrées ont été réunies, soit au total 2.250 g. et estérifiées par l'anhydride acéti-

que. On a obtenu 2.862 g. d'acétates, soit un rendement de 97,2 %, calculé sur la base du poids moléculaire 136.

Après 8 tours de fractionnement sous la pression de 10 mm, on a obtenu le bilan suivant :

| Fractions | Températures | Poids |
|--------------|--------------|----------|
| 1 | < 115°/10 mm | 79 g. |
| 2 | 115°- 115°5 | 142 |
| 3 | 115°5-116° | 236 |
| 4 | 116°- 116°5 | 322 |
| 5 | 116°5-117° | 287 |
| 6 | 117°- 117°5 | 184 |
| 7 | 117°5-118° | 285 |
| 8 | 118°- 118°5 | 227 |
| 9 | 118°5-119° | 320 |
| 10 | 119°- 119°5 | 323 |
| 11 | 119°5-119°8 | 50 |
| Résidu | | 82 |
| | | 2.537 g. |

Perte 325 g, soit 11,4% de la charge

Chaque fraction d'acétates a alors été saponifiée par la soude et a donné :

| FRACTIONS | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| Poids de phénol.. | 104 g | 98 g | 215 g | 189 g | 137 g | 180 g | 161 g | 244 g | 236 g | 40 g |
| Rendement (a) .. | 95,8% | 54,4% | 86,6% | 86,2% | 97,4% | 82,7% | 92,8% | 99,8% | 95,6% | 104,7% |
| | | (b) | | | | | | | | |
| 5 % à | 232°0 | 233°0 | 233°5 | 234°0 | 234°2 | 234°2 | 234°2 | 234°2 | 234°6 | 234°9 |
| 50 % à | 232°6 | 233°5 | 233°9 | 234°3 | 234°4 | 234°4 | 234°5 | 234°7 | 235°0 | 235°1 |
| 95 % à | 233°5 | 234°0 | 234°4 | 234°7 | 235°2 | 235°1 | 235°2 | 235°9 | 235°5 | 235°8 |
| P. F. | néant | néant | néant | néant | néant | 22°4 | 31°8 | 33°1 | 36°4 | 34°2 |

(a) Rendement calculé sur la base d'un phénol de poids moléculaire 136.

(b) Une partie du phénol a été perdue, par suite d'accident matériel.

Les fractions phénoliques 9, 10 et 11, dont les points de fusion sont respectivement 38°1, 36°4 et 34°2, ont été refroidies et filtrées.

Après 6 cristallisations dans l'essence Fischer < 120° et 4 cristallisations dans le mélange benzène—essence Fischer < 120°, on a obtenu de fines aiguilles blanches fondant à 93°0-93°3. En mélange avec un échantillon de triméthylphénol 1-2-3-5 fondant également à 93°0-93°2, le point de fusion restait inchangé.

Les eaux-mères des 6 premières cristallisations ont été réunies et concentrées à petit volume par distillation. Par refroidissement, elles ont abandonné un phénol cristallisé qui a été filtré et purifié par cristallisation dans le mélange benzène—essence Fischer < 120°.

Après 4 cristallisations, on a obtenu de fines aiguilles blanches fondant à 70°2-70°4. En mélange avec un échantillon synthétique de pseudocuménol (triméthylphénol 1-2-4-5) fondant à 70°3-70°4, le point de fusion restait inchangé.

Enfin, les eaux-mères des cristallisations précédentes ont de nouveau été concentrées à petit volume et filtrées, et le phénol cristallisé a été purifié par cristallisation dans le mélange benzène—essence Fischer < 120°.

Après 3 cristallisations, on a encore obtenu le pseudocuménol, P. F. 70°0-70°3.

Température de distillation :

| | | |
|------|---|--------|
| 5 % | à | 236°05 |
| 50 % | à | 236°20 |
| 95 % | à | 236°35 |

Point d'ébullition/10 mm. : 111°2-111°3.

Poids moléculaire par cryoscopie dans le bromure d'éthylène :

| | | | | | |
|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Poids de phénol : | 0g,122 ⁶ | 0g,220 ⁹ | 0g,378 ² | 0g,564 ² | 0g,889 ¹ |
| Poids de solvant: | 38g,753 ³ | 38g,523 ⁵ | 37g,396 ⁵ | 37g,519 ⁴ | 38g,076 ⁴ |
| Concentration : | 0,32 | 0,57 | 1,00 | 1,48 | 2,28 |
| Abais. du P. F.: | 0°270 | 0°475 | 0°815 | 1°195 | 1°805 |
| Poids moléculaire : | 138,3 | 142,4 | 146,4 | 148,5 | 152,7 |

La courbe (figure 18) indique un poids moléculaire vrai voisin de 136.

Indice de brome :

| Poids de phénol | Poids de brome | Brome retrouvé | Brome consommé | Indice de brome |
|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------|
| 0g,0735 ² | 0g,207 ⁴ | 0g,118 ⁷ | 0g,088 ⁷ | 2,05 |
| 0g,0735 ² | 0g,103 ⁷ | 0g,016 ⁰ | 0g,087 ⁷ | 2,03 |

} 2,04

L'acétate cristallise par refroidissement. Recristallisé dans l'essence Fischer < 120°, il fond à 32°7-32°9.

Température de distillation :

5 % à 250°15

50 % à 250°30

95 % à 250°40

Point d'ébullition/10 mm. : 119°4-119°6.

Phényluréthane :

P. F. 110°8-111°0 (Solvant : Essence Fischer < 120°)

Acide phénoxyacétique :

P. F. 131°5-131°7 (Solvant : Essence Fischer < 120°)

La littérature donne pour le pseudocuménol et ses dérivés :

P. F. 67°- 70° (226)

69° (227)

70° (228)

70°5-71°5 (229)

71°- 72° (230)

73° (231)

P. E. 228°-230° (226)

230°-231° (228)

232° (231)

234°-235° (230)

240° (227)

Acide phénoxyacétique :

P. F. 132° (49)

Phényluréthane :

P. F. 111° (49)

La théorie assigne au pseudocuménol un indice de brome de 2.

Les fractions phénoliques 4 et 5, qui sont les fractions principales du groupe des fractions de tête, ne cristallisent pas, même dans la neige carbonique. Elles ont été réunies, soit ensemble 404 g, et traitées par 45 g. d'acide sulfurique à 96 %, d'abord à froid, pendant 2 heures, puis au bain-marie vers 60°, pendant 1 heure. Le produit de la réaction a été dilué à l'eau et extrait par le benzène pour séparer le phénol non sulfoné. La solution d'acide sulfonique a été concentrée, et l'acide dissocié par injection de vapeur surchauffée.

Le phénol non sulfoné a de nouveau été traité, comme précédemment, par 45 g. d'acide sulfurique, et on a séparé, de la même façon, la fraction non attaquée et l'acide sulfonique, qui a été dissocié par injection de vapeur surchauffée.

Un troisième traitement par 45 g, puis un quatrième, un cinquième et un sixième traitement par 30 g. d'acide sulfurique, ont encore été exécutés.

On a obtenu :

Phénol sulfoné régénéré :

| 1 ^{er} trait. | 2 ^{ème} trait. | 3 ^{ème} trait. | 4 ^{ème} trait. | 5 ^{ème} trait. | 6 ^{ème} trait. |
|------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 63 g. | 49 g. | 93 g. | 34 g. | 25 g. | 36 g. |

soit au total :

| | |
|------------------------------------|--------|
| Phénol sulfoné régénéré | 300 g. |
| Phénol résiduaire non sulfoné..... | 49 g. |
| | 349 g. |
| Perte..... | 55 g. |

Le phénol résiduaire non sulfoné cristallisait par refroidissement et fondait à 19°8. Il a été fortement refroidi et filtré sur filtre réfrigéré. On a obtenu un phénol cristallisé qui, recristallisé dans l'essence Fischer < 120°, fondait à 50°9-51°2.

En mélange avec un échantillon de méthyléthylphénol 1-3-5 fondant à 51°5-51°7, le point de fusion était 51°0-51°2.

Ensuite, les phénols sulfonés et régénérés, provenant des trois premiers traitements ci-dessus, ont été réunis, soit au total 205 g, et traités par 30 g. d'acide sulfurique. La partie non sulfonée a été à nouveau traitée d'une manière identique, et un troisième traitement a encore été appliqué au phénol non sulfoné provenant du second traitement.

Finalement, on a obtenu :

| | | | |
|---------------------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | 1 ^{er} trait. | 2 ^{ème} trait. | 3 ^{ème} trait. |
| Phénol sulfoné régénéré | 23 g. (I) | 54 g. (II) | 32 g. (III) |

soit au total :

| | |
|---|--------|
| Phénol sulfoné régénéré | 109 g. |
| Phénol résiduaire non sulfoné | 49 g. |
| | <hr/> |
| | 158 g. |
| Perte | 47 g. |

Chacun de ces 4 produits donnait à la distillation :

| | I | II | III | IV |
|--------|--------|--------|--------|--------|
| 5 % à | 234°15 | 234°75 | 234°30 | 235°20 |
| 50 % à | 234°75 | 235°15 | 234°75 | 235°50 |
| 95 % à | 235°90 | 235°95 | 235°50 | 236°30 |

Enfin, nous avons préparé les phényluréthanes de ces 4 produits. Toutes présentaient le même point de fusion de 144°0-144°5 (Solvant : Essence Fischer < 120°), qui est celui de la phényluréthane du méthyléthylphénol 1-3-5. En mélange avec un échantillon de celle-ci, on n'a observé aucun abaissement du point de fusion.

3°) Traitement des fractions n° 22 à 28. —

Ces fractions, dont le poids total atteignait 1.000 g, ne cristallisaient pas, même dans la neige carbonique. Nous avons continué sur celles-ci le traitement par extraction fractionnée au moyen de la soude, en utilisant des volumes successifs de 1 litre de soude à 2 %. Dès le premier tour, les fractions 1 à 8 cristallisaient avec un maximum de point de fusion (28°2) à la fraction 4. Fortement refroidies et filtrées sur filtre réfrigéré, les fractions 1 à 6 ont abandonné 88 g. d'un phénol cristallisé. Au second tour, les mêmes

fractions ont encore fourni, dans les mêmes conditions, 80 g. de phénol cristallisé. Dans les deux tours suivants, le point de fusion des fractions cristallisables est resté très bas, mais, après le cinquième et dernier tour, dont nous donnons le bilan ci-après, nous avons encore séparé, par réfrigération et filtration, 81 g. de phénol cristallisé dans les fractions n° 2, 3 et 4.

| Fractions | Poids de phénol | d_{15}^{15} | P. F. |
|-----------|-----------------|---------------|-------|
| 1 | 58 g. | 0,9989 | 13°2 |
| 2 | 66 | 0,9989 | 21°6 |
| 3 | 72 | 0,9989 | 25°8 |
| 4 | 74 | 0,9986 | 21°3 |
| 5 | 68 | 0,9964 | 14°6 |
| 6 | 68 | 0,9961 | néant |
| 7 | 69 | 0,9915 | » |
| 8 | 66 | 0,9881 | » |
| 9 | 68 | 0,9871 | » |
| 10 | 71 | 0,9843 | » |
| 11 | 64 | 0,9845 | » |
| 12 | 25 | | » |
| | 769 g. | | |

Phénol cristallisé séparé
après le :

| | |
|-----------------|--------|
| 1er tour | 88 g. |
| 2ème tour | 80 g. |
| | 937 g. |

Perte..... 63 g, soit 6,3 % de la charge.

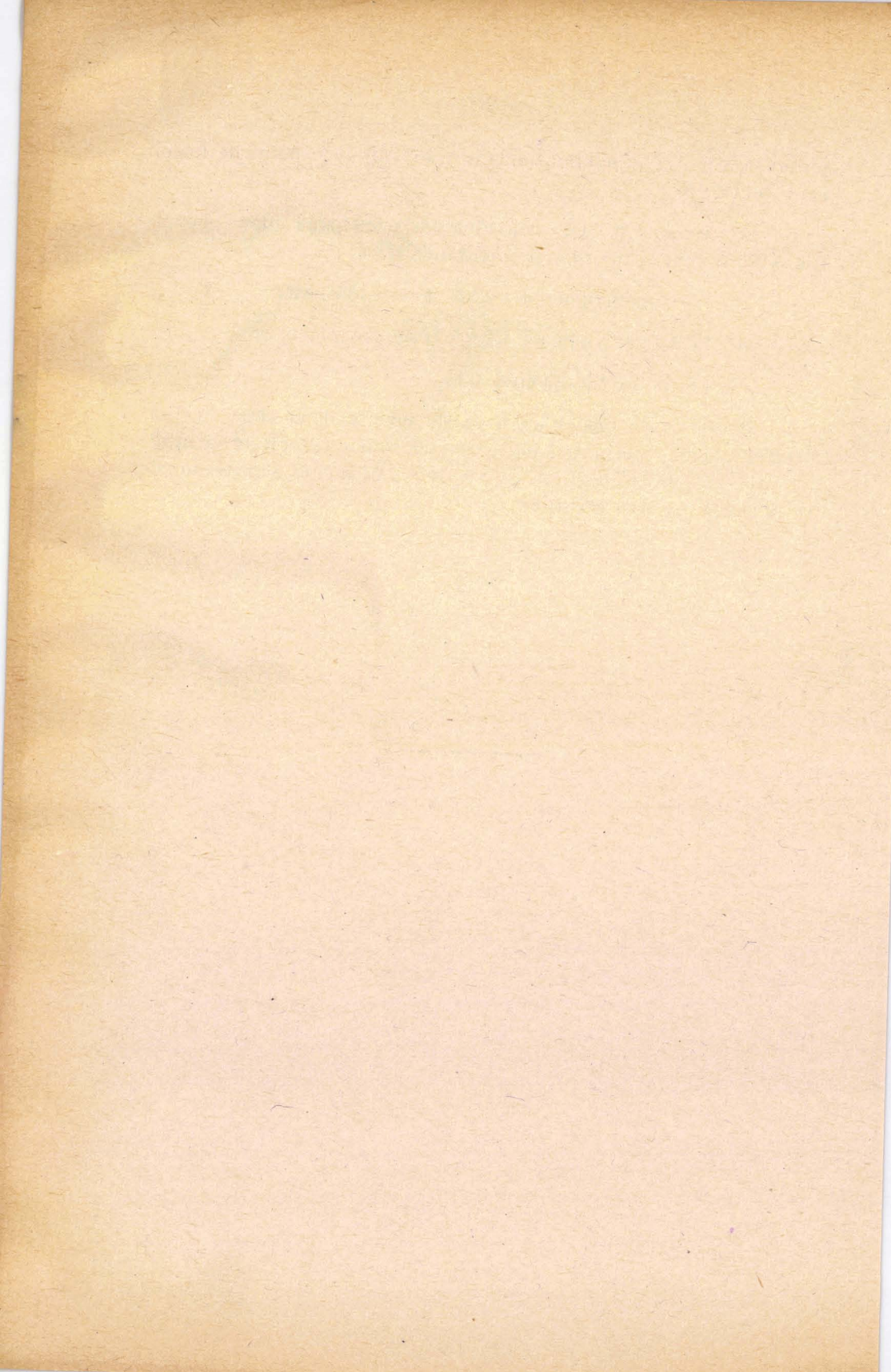
Le phénol cristallisé a été purifié par cristallisations dans l'éther de pétrole, puis dans le benzène. On a obtenu des aiguilles blanches fondant à 70°0-70°2. En mélange avec un échantillon de

pseudocuménol synthétique fondant à $70^{\circ}3-70^{\circ}4$, le point de fusion était $70^{\circ}1-70^{\circ}3$.

En conclusion, les constituants principaux des phénols $236^{\circ}0-236^{\circ}5$ sont, par ordre d'importance :

- Le triméthylphénol 1-2-3-5 (Isopseudocuménol)
- Le triméthylphénol 1-2-4-5 (Pseudocuménol)
- Le méthyléthylphénol 1-3-5.

Il est vraisemblable qu'il existe encore dans cette fraction d'autres phénols inconnus, mais ceux-ci sont en quantité si minime qu'il n'a pas été possible de les isoler, ni même d'en reconnaître la présence avec certitude.



CHAPITRE IX

ÉTUDE DES PHÉNOLS 236°-239°/760 mm. (113°-116°/10 mm.)

Cette étude a été abordée en vue de rechercher la présence éventuelle, dans les phénols du goudron de Bruay, des individus de point d'ébullition voisin de celui du méthyléthylphénol 1-3-5 et accompagnant ce dernier à la distillation.

— I —

CHOIX DE LA MATIÈRE PREMIÈRE ET FRACTIONNEMENT

Nous sommes parti, comme matière première, d'une fraction phénolique obtenue à l'installation semi-industrielle et donnant à la distillation :

| | | |
|------|---|--------|
| 5 % | à | 236°75 |
| 50 % | à | 237°00 |
| 95 % | à | 238°00 |

10 kg de ce produit ont été fractionnés sous vide, au laboratoire, avec une colonne à 20 plateaux.

Après le premier tour, nous avons ajouté à cette charge 3 fractions passées de 113° à 116°, provenant de divers essais de rectification, dont le poids total atteignait 6.261 g.

Nous avons donné, en tout, 10 tours de fractionnement.

Le bilan de l'opération a été le suivant :

Poids de la charge : 16.261 g.

| Fractions | Températures | Poids | % de la charge | |
|-----------|-----------------|------------------|-----------------------|-------------------|
| 1 | 105°-110°/10 mm | 179 g. | 1,1 | |
| 2 | 110°-111° | 1.628 | 11,1 | |
| 3 | 111°-112° | 2.808 | 28,4 | Triméthylphénol |
| 4 | 112°-113° | 290 | 30,2 | 1-2-3-5 |
| 5 | 113°-114° | 989 | 36,2 | |
| 6 | 114°-115° | 7.603 (a) | | Méthyléthylphénol |
| | | 1.468 (b) | | 1-3-5 |
| | | 9.071 | 9,071 | 92,0 |
| 7 | 115°-116° | 579 | 95,6 | |
| Résidu | | 232 | 97,0 | |
| | | <u>15.776 g.</u> | | |
| Perte | | 485 g. | soit 3 % de la charge | |

(a) Produit cristallisé

(b) Produit liquide

(Voir courbe, figure 35).

Les 3 fractions, qui intéressent cette étude, donnaient à la distillation :

| | 113°-114° | 114°-115° | 115°-116° |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 5 % à | 234°50 | 235°50 | 237°90 |
| 50 % à | 235°60 | 236°65 | 238°85 |
| 95 % à | 237°20 | 238°30 | 240°15 |

L'écart important constaté entre le point 5 % et le point 95 % de chacune de ces fractions indique qu'elles renferment en mélange des corps dont les points d'ébullition sont très voisins sous la pression de 10 mm, mais diffèrent notablement sous la pression atmosphérique.

Ces trois fractions ont alors été réunies, soit ensemble 3.036 g, et fractionnées de nouveau sous la pression atmosphérique avec une colonne à 20 plateaux.

On a donné 3 tours de rectification.

Après chacun d'eux, on a séparé, dans les fractions 235°-236° et 236°-237°, un phénol cristallisé qui, purifié par cristallisation dans l'essence Fischer < 120°, fondait à 50°5-51°0 et était identique au méthyléthylphénol 1-3-5 obtenu dans l'étude du xylénol C.

Le bilan du fractionnement sous la pression atmosphérique a été le suivant :

| Fractions | Températures | Poids |
|-------------------------------------|---------------|------------------------------|
| 1 | < 205°/760 mm | 134 g. |
| 2 | 205°-220° | 77 |
| 3 | 220°-235° | 177 |
| 4 | 235°-236° | 220 |
| 5 | 236°-237° | 382 |
| 6 | 237°-238° | 174 |
| 7 | 238°-239° | 305 |
| 8 | > 239° | 420 |
| Résidu | | 340 |
| | | <hr/> 2.229 g. |
| Méthyléthylphénol 1-3-5 cristallisé | | 713 g. |
| | | <hr/> 2.942 g. |
| Perte | | 94 g, soit 3,1% de la charge |

ÉTUDE DE LA FRACTION N° 1

Collidine (triméthylpyridine) 1-2-4-6. —

Cette fraction avait l'odeur caractéristique des bases pyridiques. Elle était passée, lors du fractionnement sous la pression

atmosphérique, aux environs immédiats de 170°, dans sa presque totalité. Rectifiée à nouveau sous la pression atmosphérique avec une colonne à 13 plateaux, elle a fourni 100 g. de base passée à 170°, dont les caractéristiques étaient les suivantes :

Température de distillation :

5 % à 170°40

50 % à 170°80

95 % à 171°60

$d_{15}^{15} = 0,9235$

P. F. — 50°

Picrate $C^8H^{11}N + C^6H^2OH(NO_2)^3$ (Aiguilles jaunes) :

P. F. 157°7-158°0 (Solvant : Eau)

Chloromercurate $C^8H^{11}N, HCl + 2 HgCl_2$ (Aiguilles blanches)

P. F. 157°0-157°2 (Solvant : Eau)

Ces 2 dérivés ont été préparés d'une manière identique à ceux de la lutidine 1-2-4 (Voir Chapitre précédent).

La littérature donne pour la collidine 1-2-4-6 :

P. E.⁷⁰⁰ 171° (232)

P. E. 171°- 172° (233-234)

171° (235)

170°5-171°5 (236)

P. E.^{702,3} 170°47-170°51 (237)

$d_{15} = 0,917$ (233-234)

$d_{20} = 0,917$ (238)

$d_{4}^{25} = 0,9101$ (239)

Picrate :

P. F. 155°-156° (234-240)

155°-156°5 (241)

155° (242)

157° (243)

Chloromercurate :

| | | |
|-------|------------|-------|
| P. F. | 154° | (238) |
| | 155° | (244) |
| | 155°-156° | (245) |
| | 158°-160° | (246) |
| | 155°-155°5 | (236) |
| | 157° | (243) |

— III —

ÉTUDE DES FRACTIONS N° 5, 6 et 7

Méthyl-n-propylphénol 1-2-4. —

Nous avons d'abord fait la distillation des quatre fractions principales :

| | Fraction 4 (235°-236°) | Fraction 5 (236°-237°) | Fraction 6 (237°-238°) | Fraction 7 (238°-239°) |
|---------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 5 % à | 234°60 | 236°00 | 237°00 | 237°80 |
| 50 % à | 235°40 | 236°30 | 237°50 | 238°40 |
| 95 % à | 236°10 | 236°90 | 238°00 | 238°90 |
| d_{15}^{15} | 0,9955 | 0,9964 | 0,9970 | 0,9971 |

La fraction 4, nettement moins serrée et de densité plus faible que les suivantes, a été écartée.

Les trois autres fractions, c'est-à-dire les phénols 236°-239°, soit au total 861 g, ont été réunies et traitées par la méthode des extractions successives au moyen de la soude.

Nous avons donné au total 7 tours d'extraction, en utilisant des volumes successifs de 1 litre de soude à 2 % dans les 3 premiers tours et de 600 cc. dans les tours suivants.

Après le septième tour, le bilan de l'opération était le suivant :

| Fractions | Poids de phénol | d_{15}^{15} | P. F. |
|-----------|-----------------|---------------|-------|
| 1 | 34 g. | 1,0005 | 18°0 |
| 2 | 45 | 1,0005 | 17°3 |
| 3 | 45 | 1,0003 | 15°8 |
| 4 | 42 | 0,9986 | 11°5 |
| 5 | 46 | 0,9981 | 2°5 |
| 6 | 45 | 0,9974 | néant |
| 7 | 44 | 0,9959 | » |
| 8 | 30 | 0,9936 | » |
| 9 | 25 | 0,9896 | » |
| 10 | 28 | 0,9864 | » |
| 11 | 26 | 0,9843 | » |
| 12 | 10 | | » |

420 g.

Phénol cristallisé séparé
après le

| | |
|-----------------|--------|
| 1er tour | 165 g. |
| 3ème tour | 70 g. |
| 5ème tour | 32 g. |

687 g.

Perte..... 174 g, soit 20,2 % de la charge.

Recristallisé dans l'essence Fischer < 120°, le phénol cristallisé, séparé dans les premières fractions, fondait à 49°6-50°3. On avait donc encore affaire comme précédemment au méthyléthylphénol 1-3-5.

Ensuite les fractions 6 à 11 inclus, qui ne renferment plus, ou seulement des traces, de méthyléthylphénol 1-3-5, ont été réunies et estérifiées par l'anhydride acétique. A partir de 198 g. de phénols on a obtenu 243 g. d'acétates, soit un rendement de 95,9 %, calculé sur la base du poids moléculaire 150. Les acétates ont alors été fractionnés sous la pression de 10 mm. en utilisant une colonne à 14 plateaux.

Après 6 tours, le bilan du fractionnement était le suivant :

| Fractions | Températures | Poids |
|--------------|--------------|------------------------------|
| 1 | < 120°/10 mm | 28 g. |
| 2 | 120°-121° | 15 |
| 3 | 121°-122° | 20 |
| 4 | 122°-123° | 36 |
| 5 | 123°-124° | 40 |
| 6 | 124°-125°2 | 65 |
| Résidu | | 25 |
| | | <hr/> 229 g. |
| Perte | | 14 g, soit 5,8% de la charge |

Seule la fraction 6, qui est la fraction principale, a été examinée. Elle donnait à la distillation :

| | | |
|------|---|--------|
| 5 % | à | 256°70 |
| 50 % | à | 256°85 |
| 95 % | à | 257°35 |

Nous l'avons saponifiée par la soude et obtenu ainsi 47 g. de phénol régénéré, soit un rendement de 92,5 %, calculé sur la base du poids moléculaire 150.

Ce phénol, bien que n'étant pas parfaitement pur, a été identifié comme étant le méthyl-n-propylphénol 1-2-4.

Il reste incristallisable, même dans la neige carbonique.

Température de distillation :

| | | |
|------|---|--------|
| 5 % | à | 242°15 |
| 50 % | à | 242°35 |
| 95 % | à | 243°00 |

Point d'ébullition/10 mm. : 114°5-114°6.

$$d_{\frac{15}{15}} = 0,9888$$

Poids moléculaire par cryoscopie dans le benzène :

| | | | | | |
|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Poids de phénol : | 0g,139 ⁵ | 0g,235 ³ | 0g,298 ⁶ | 0g,459 ⁹ | 0g,598 ⁴ |
| Poids de solvant: | 14g,629 ³ | 15g,941 ⁸ | 15g,508 ⁵ | 15g,802 ⁰ | 15g,933 ¹ |
| Concentration : | 0,94 | 1,45 | 1,89 | 2,83 | 3,62 |
| Abais. du P. F.: | 0°315 | 0°480 | 0°625 | 0°920 | 1°175 |
| Poids moléculaire : | 151,1 | 153,4 | 153,7 | 157,9 | 159,5 |

La courbe (figure 36) indique un poids moléculaire vrai voisin de 150.

Indice de brome :

| Poids de phénol | Poids de brome | Brome retrouvé | Brome consommé | Indice de brome |
|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------|
| 0g,0579 ⁶ | 0g,130 ⁶ | 0g,065 ⁴ | 0g,065 ² | 2,11 |
| 0g,0579 ⁶ | 0g,186 ⁶ | 0g,118 ² | 0g,068 ⁴ | 2,21 |
| 0g,0579 ⁶ | 0g,279 ⁹ | 0g,207 ⁷ | 0g,072 ² | 2,34 |

Le méthyl-n-propylphénol 1-2-4 est très sensible aux réactions parasites de substitution. La bromuration doit être exécutée en milieu anhydre et il est nécessaire d'éviter un excès de brome trop considérable.

Phényluréthane :

P. F. 134°9-135°6 (Solvant : Essence Fischer < 120°)

En mélange avec la phényluréthane d'un échantillon de méthyl-n-propylphénol 1-2-4 synthétique, fondant à 135°1-135°8, le point de fusion est resté inchangé.

Acides phénoxyacétiques. —

Nous avons obtenu 2 acides phénoxyacétiques qui ont été séparés grâce à leur différence de solubilité dans l'essence Fischer < 120°.

L'un, qui existe en quantité minime, est très peu soluble dans l'essence. Recristallisé dans le même solvant, il fond à 183°2-183°5. En mélange avec l'acide phénoxyacétique du 4-oxyhydrindène fondant à 181°7-182°0, le point de fusion tombe à 173°-174°. Il s'agit donc d'un acide dérivé d'un phénol inconnu, présent comme impurété dans le méthyl-n-propylphénol 1-2-4 que nous avons isolé.

L'autre acide existe en quantité beaucoup plus importante. Il est également beaucoup plus soluble dans l'essence. C'est l'acide du méthyl-n-propylphénol 1-2-4. On l'obtient en concentrant les eaux-mères de la cristallisation de l'acide précédent. Recristallisé dans le même solvant, il fond à 121°2-121°7. En mélange avec l'acide du méthyl-n-propylphénol 1-2-4 synthétique fondant à 121°1-121°6, le point de fusion est resté inchangé.

Le méthyl-n-propylphénol 1-2-4 n'a pas été, à notre connaissance, décrit jusqu'à présent dans la littérature.

Les constantes du phénol que nous avons préparé synthétiquement étaient les suivantes* :

Température de distillation :

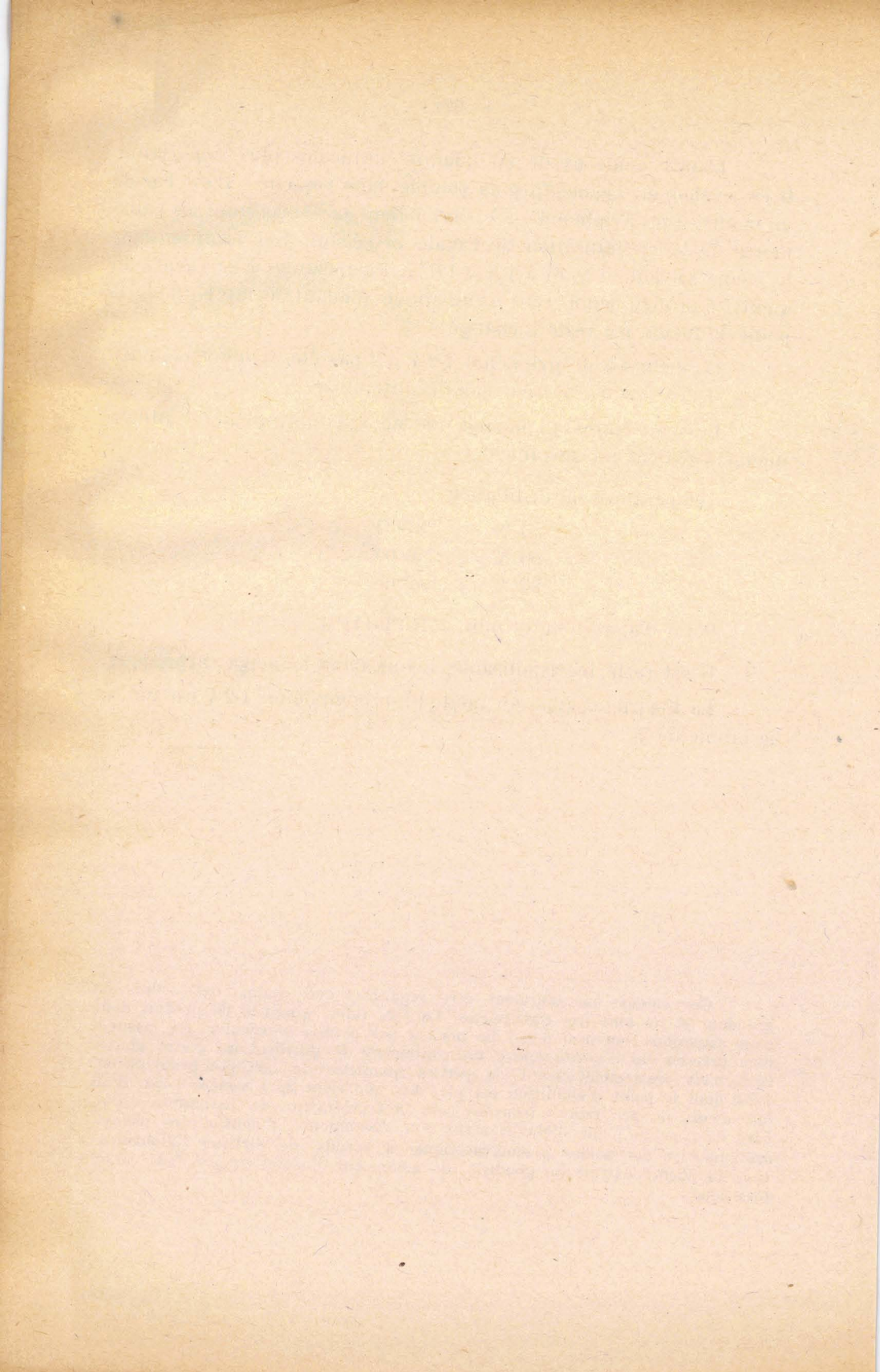
| | | |
|------|---|--------|
| 5 % | à | 237°35 |
| 50 % | à | 240°00 |
| 80 % | à | 242°65 |

Point d'ébullition/10 mm. : 110°9-111°0.

Il est resté incristallisable, même dans la neige carbonique.

La théorie assigne au méthyl-n-propylphénol 1-2-4 un indice de brome de 2.

* Ces valeurs ne sauraient être regardées que comme des ordres de grandeur et ne sont pas rigoureuses. La très faible quantité de produit dont nous disposions (environ 6 g.) ne nous a pas permis d'exécuter des mesures bien précises, ni d'entreprendre un traitement de purification. Notre phénol renfermait vraisemblablement de petites quantités de méthyl-n-propylphénol 1-2-6 dont le point d'ébullition est plus bas que celui de l'isomère 1-2-4, d'où les valeurs un peu faibles trouvées pour la température de distillation orthobare et pour le point d'ébullition/10 mm. Néanmoins, l'identité des phényluréthanes et des acides phénoxyacétiques a permis de certifier l'identification du phénol extrait du goudron, de même que l'odeur qui est très caractéristique.



CHAPITRE X

ÉTUDE DES PHÉNOLS 215°-220°/760 mm.

Cette étude a été abordée en vue de rechercher la présence éventuelle, dans les phénols du goudron de Bruay, des individus de point d'ébullition voisin de celui du xylénol 1-2-3 et accompagnant celui-ci à la distillation.

— I —

CHOIX DE LA MATIÈRE PREMIÈRE ET FRACTIONNEMENT

Nous sommes parti, comme matière première, d'une fraction phénolique obtenue à l'installation semi-industrielle et donnant à la distillation :

| | | |
|------|---|--------|
| 5 % | à | 214°70 |
| 50 % | à | 216°70 |
| 95 % | à | 219°50 |

25 kg de ce produit ont été fractionnés sous vide, au laboratoire, avec une colonne à 18 plateaux. Après chaque tour, la fraction 96°-97°, qui était celle présentant le point de fusion le plus élevé, était refroidie et filtrée. Les cristaux étaient lavés à froid par suffisamment d'essence Fischer < 120° pour les débarrasser complètement des eaux-mères qui les imprégnaient. Le liquide de lavage était alors distillé pour en chasser l'essence, et le résidu phénolique était ajouté aux eaux-mères de la cristallisation, qui étaient rechargées au tour de fractionnement suivant.

Nous avons donné, en tout, 16 tours de fractionnement.

Le bilan de l'opération a été le suivant :

Poids de la charge : 25 kg.

| Fractions | Températures | Poids | % de la charge | |
|--------------|---------------|--------------|------------------|---------------------------------------|
| 1 | 75°-90°/10 mm | 795 g. | 3,2 | |
| 2 | 90°-92° | 805 | 6,4 | |
| 3 | 92°-93° | 6.371 | 31,9 | Xylénol 1-2-4 et Xylénol 1-2-5 |
| 4 | 93°-94° | 325 | 33,2 | |
| 5 | 94°-95° | 167 | 33,9 | |
| 6 | 95°-96° | 178 | 34,6 | |
| 7 | 96°-97° | 6.552 (a) | | Xylénol 1-2-3 et Triméthylphénol |
| | | 245 (b) | | 1-2-4-6 |
| | | <u>6.797</u> | 6.797 | 61,8 |
| 8 | 97°-98° | 222 | 62,6 | |
| 9 | 98°-99° | 199 | 63,4 | |
| 10 | 99°-100° | 5.370 | 84,9 | } Métaéthylphénol } Paraéthylphéno |
| 11 | 100°-100°5 | 2.008 | 92,9 | |
| Résidu | | 542 | 95,1 | |
| | | | <u>23.779 g.</u> | |

Perte 1.221 g, soit 4,9% de la charge

(a) Produit cristallisé.

(b) Produit liquide.

(Voir courbe, figure 49).

— II —

ÉTUDE DU PRODUIT CRISTALLISÉ DE LA FRACTION N° 7

Xylénol 1-2-3 et Triméthylphénol 1-2-4-6 (Mésitol). —

Le phénol cristallisé séparé de la fraction 7, lavé à froid par l'essence Fischer, comme il a été dit plus haut, fondait à 43°6-44°7.

750 g. de ce produit ont été dissous dans 1 litre de benzène et traités par la méthode des extractions successives au moyen de la soude, en utilisant des volumes de 1 litre de soude à 2 %. Il a suffi d'un seul tour pour obtenir une excellente séparation des deux constituants.

Le bilan de l'opération était le suivant :

Poids de la charge : 750 g.

| Fractions | Poids de phénol | Point de fusion |
|-----------|-----------------|-----------------|
| 1 | 43 g. | 60°-61° |
| 2 | 54 | 59°5-60°5 |
| 3 | 57 | 59°5-60°5 |
| 4 | 53 | 59°5-60°5 |
| 5 | 54 | 59°5-60°5 |
| 6 | 54 | 59°-60° |
| 7 | 52 | 57°-58° |
| 8 | 52 | 55°-56° |
| 9 | 52 | 48°-49° |
| 10 | 51 | 35°-36° |
| 11 | 50 | 57°-58° |
| 12 | 43 | 65°-66° |
| 13 | 38 | 68°-69° |
| 14 | 30 | 69°-69°5 |
| 15 | 20 | 69°-69°5 |
| 16 | 10 | 69°-69°5 |
| | 713 g. | |

Perte 37 g, soit 4,9 % de la charge.

La variation des points de fusion montre immédiatement la présence de deux phénols cristallisés. La facilité avec laquelle ces phénols ont été séparés par extraction fractionnée au moyen de la soude, prouve que les degrés d'acidité de ceux-ci diffèrent largement*.

* Rappelons que Boyd (34), ayant mesuré les constantes de dissociation de divers phénols, a montré que le mésitol possède, de beaucoup, la constante la plus basse, soit $0,17 \times 10^{-10}$ (Voir Deuxième Partie — Chapitre I). Il était donc à présumer que ce dernier, s'il existait effectivement dans le mélange traité, serait facilement séparé par extraction alcaline fractionnée, comme constituant à caractère acide le plus faible. L'expérience a pleinement confirmé cette prévision.

A. — FRACTIONS N° 1 à 6. —

Xylénol 1-2-3. —

Ces fractions, dont les points de fusion sont compris entre 59° et 61°, ont été réunies et recristallisées dans l'essence Fischer < 120°.

Après 2 cristallisations, le point de fusion a atteint 72°2-72°7. En mélange avec l'échantillon de xylénol 1-2-3 séparé précédemment des xylénols A et B de premier fractionnement et fondant à 72°8-73°1 (Voir Deuxième Partie, Chapitre II), le point de fusion était 72°4-72°8.

Ainsi qu'il était prévu, ce phénol est donc le xylénol 1-2-3.

B. — FRACTIONS N° 12 à 16. —

Triméthylphénol 1-2-4-6 (Mésitol). —

Ces fractions, dont les points de fusion sont supérieurs à 65°, ont été réunies et recristallisées dans l'essence Fischer < 120°.

Après 2 cristallisations, nous avons obtenu de longues aiguilles blanches fondant à 71°4-71°6. En mélange avec un échantillon synthétique de mésitol fondant à 71°6-71°8, le point de fusion est resté inchangé.

Température de distillation :

| | | |
|------|---|--------|
| 5 % | à | 221°55 |
| 50 % | à | 221°60 |
| 95 % | à | 221°70 |

Point d'ébullition/10 mm. : 96°5-96°6.

Poids moléculaire par cryoscopie dans le bromure d'éthylène :

| | | | | | |
|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Poids de phénol : | 0g,133 ⁷ | 0g,326 ⁵ | 0g,521 ⁴ | 0g,693 ² | 0g,948 ³ |
| Poids de solvant: | 37g,549 ⁶ | 37g,567 ⁰ | 37g,215 ⁶ | 37g,266 ⁷ | 37g,467 ⁸ |
| Concentration : | 0,35 | 0,86 | 1,38 | 1,83 | 2,47 |
| Abais. du P. F.: | 0°300 | 0°720 | 1°130 | 1°495 | 2°010 |
| Poids moléculaire : | 140,0 | 142,4 | 146,3 | 146,8 | 148,6 |

La courbe (figure 18) indique un poids moléculaire vrai voisin de 136.

Indice de brome :

| Poids de phénol | Poids de brome | Brome retrouvé | Brome consommé | Indice de brome | |
|-----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|--------|
| 0g,05527 | 0g,1914 | 0g,1262 | 0g,0652 | 2,01 | } 2,01 |
| 0g,05527 | 0g,2871 | 0g,2220 | 0g,0651 | 2,01 | |

Phényluréthane :

P. F. 140°5-141°0 (Solvant : Essence Fischer < 120°-Benzène)

En mélange avec la phényluréthane du mésitol préparé synthétiquement et fondant à la même température, on n'a observé aucun abaissement du point de fusion.

Acide phénoxyacétique :

P. F. 151°0-151°2 (Solvant : Benzène)

En mélange avec l'acide phénoxyacétique du mésitol préparé synthétiquement et fondant à 151°4-151°6, le point de fusion était 151°1-151°3.

L'acétate est cristallisé à la température ordinaire. Purifié par cristallisation dans l'essence Fischer < 120°, il fond à 26°0-26°3.

Température de distillation :

| | | |
|------|---|--------|
| 5 % | à | 240°20 |
| 50 % | à | 240°30 |
| 95 % | à | 240°45 |

Point d'ébullition/10 mm. : 109°6-109°7.

La littérature donne pour le mésitol et ses dérivés :

| | | |
|--------------------|----------|-----------|
| P. F. | 68° | (271) |
| | 68°-69° | (272-273) |
| | 72°-72°5 | (274) |
| | 69°5 | (275) |
| P. E. ^m | 219°5 | (271) |
| P. E. | 221° | (274) |

Phényluréthane :

P. F. 140°-142° (274)
142° (49)

Acide phénoxyacétique :

P. F. 131°5 (49)*

La théorie assigne au triméthylphénol 1-2-4-6 un indice de brome égal à 0, mais l'indice pratique est, en réalité, égal à 2**.

* Steinkopf et Höpner (49) donnent, pour le point de fusion de l'acide phénoxyacétique du mésoitol, la valeur 131°5. Nous avons trouvé nous-même, pour celui de notre phénol synthétique, 151°4-151°6 et, pour celui du phénol provenant du goudron de Bruay, 151°0-151°2. La donnée des auteurs précédents est donc manifestement inexacte. Il s'agit, sans aucun doute, d'une coquille d'imprimerie.

** Nous avons montré (Voir Deuxième Partie — Chapitre I) que la mesure de l'indice de brome du mésoitol synthétique conduit, en réalité, à la valeur 2, bien que les trois atomes d'hydrogène mobiles de ce phénol, c'est-à-dire ceux situés en positions ortho et para par rapport à l'hydroxyle phénolique, soient remplacés par des radicaux substituants.

TROISIEME PARTIE

SYNTHÈSES DANS LA SÉRIE DES PHÉNOLS SUPÉRIEURS

Dans le cadre de nos études sur les phénols du goudron de Bruay, nous avons été conduit à préparer, par des méthodes synthétiques, un certain nombre de phénols supérieurs, soit pour nous procurer des échantillons destinés à être comparés à certains individus que nous avons isolés au cours de nos recherches, soit pour contrôler les données de la littérature souvent incertaines ou contradictoires, soit enfin pour compléter notre documentation générale.

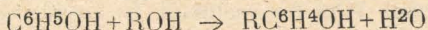
Dans les chapitres qui suivent, nous décrivons les préparations que nous avons faites et nous donnons les constantes physiques essentielles des phénols que nous avons obtenus et de leurs principaux dérivés.

CHAPITRE PREMIER

SYNTHÈSES PAR CONDENSATION DES PHÉNOLS AVEC LES ALCOOLS

ALKYLATION DES PHÉNOLS

Parmi les méthodes nombreuses permettant d'introduire un ou plusieurs substituants dans un noyau phénolique existant, dont beaucoup ont fait l'objet de brevets au cours des dernières années, la plus commode à mettre en œuvre au laboratoire est sans doute la condensation des alcools et des phénols en présence d'un réactif deshydratant, tel que le chlorure de zinc, l'acide phosphorique ou le chlorure de magnésium.



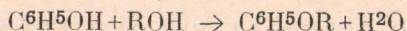
Ainsi ont été préparés le paratertiairebutylphénol (247), le paratertiaireamylphénol (247-248), divers homologues propylés et isopropylés du métacrésol (249)*, le thymol (méthylisopropylphénol 1-3-6) et ses isomères 1-3-2 et 1-3-4 (250), etc...

Dans tous nos essais, nous avons utilisé le chlorure de zinc comme réactif déshydratant. Les règles générales auxquelles est soumise la réaction sont les suivantes :

1°) Les atomes d'hydrogène aptes à être substitués par un groupement alkyl sont ceux situés en position ortho et en position para par rapport à l'hydroxyle phénolique, à l'exclusion de ceux situés en position méta. Cette méthode ne permet donc de préparer que des dérivés ortho ou para-substitués. Si l'un des atomes d'hydrogène mobiles est déjà remplacé par un substituant, la réaction ne peut naturellement avoir lieu sur ce sommet de l'hexagone. Ainsi, en condensant le paracrésol avec un alcool, on obtient seulement un méthylalkylphénol 1-4-6.

Dans aucun cas, nous n'avons observé de migration des radicaux à l'intérieur de la molécule ou entre deux molécules, aussi considérons-nous la méthode comme très sûre, quant à la position des substituants.

2°) En même temps que les phénols substitués dans le noyau, on obtient toujours une certaine quantité d'éther mixte, due à la réaction parasite :

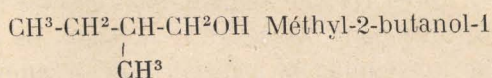
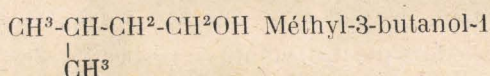


3°) La réaction est d'autant plus rapide et a lieu avec des rendements d'autant plus élevés que le poids moléculaire de l'alcool est plus grand. Avec l'alcool méthylique, l'alkylation échoue et on obtient seulement l'éther mixte. Il semble qu'elle soit liée à la transformation intermédiaire de l'alcool en oléfine.

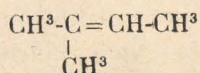
4°) La soudure du radical alkyl au noyau benzénique a toujours lieu par l'atome de carbone non saturé de l'oléfine intermé-

* L'auteur ne précise pas la structure de ces phénols. Il est d'ailleurs évident qu'il n'a pas obtenu des produits purs, mais seulement des mélanges d'isomères. Il ne donne également aucun argument certifiant la présence du radical propyle normal. Dans ces conditions, les constantes des phénols décrits ne sauraient être acceptées comme valables.

diaire, le moins chargé en hydrogène. Ainsi, en faisant réagir l'alcool propylique normal sur le métacrésol, on obtient les mêmes isopropylmétacrésols qu'en faisant réagir l'alcool isopropylique (251). A partir du phénol et de l'alcool isobutylique, on obtient le paratertiairebutylphénol (247)*. A partir du phénol et de l'alcool isoamylique du commerce, on obtient le paratertiaireamyphénol (247)*. On sait, en effet, que la déshydratation de l'alcool amylique de fermentation qui renferme seulement les deux alcools primaires :

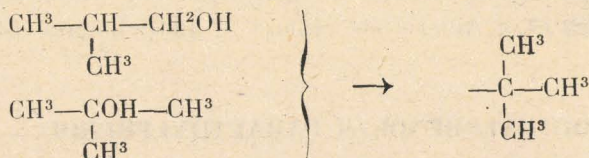
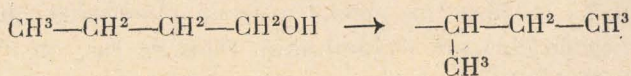


conduit à un mélange de pentènes où prédomine le triméthyléthylène (252) :



Ces phénomènes d'isomérisation des substituants dans l'alkylation des phénols s'expliquent aisément si on admet l'apparition transitoire d'une oléfine. Il s'en suit qu'il est impossible, par cette méthode, d'introduire dans la molécule d'un phénol un radical alkyl en chaîne droite comportant plus de 2 atomes de carbone, même en utilisant des alcools primaires normaux.

Ainsi :



* Au sujet de la structure du paratertiairebutylphénol et du paratertiaireamyphénol, voir (253) et (248-254).

Mode opératoire :

Le mode opératoire que nous avons adopté est le suivant :

On chauffe à reflux, sans agiter, le mélange du phénol, de l'alcool et du chlorure de zinc à la température de l'ébullition à peine commençante. Il est préférable d'opérer en présence d'un léger excès d'alcool, car il y a toujours une perte plus ou moins importante de ce dernier par dégagement d'oléfine. Après un temps variable, le contenu du ballon se sépare en deux couches. La réaction est terminée lorsque les volumes respectifs des deux couches ne varient plus. Après refroidissement, on reprend par l'eau légèrement chlorhydrique pour dissoudre le chlorure de zinc, on additionne la couche phénolique de benzène, on décante et on lave à l'eau, puis on extrait la solution benzénique par la soude concentrée de manière à séparer les phénols des éthers mixtes. La solution sodique des phénates est alors distillée jusqu'à ce que le distillat n'entraîne plus d'insolubles. Après refroidissement, on neutralise par l'acide chlorhydrique, on extrait les phénols par le benzène et on lave à l'eau la couche benzénique. Finalement, on chasse le benzène par distillation et on fractionne les phénols avec une colonne à plateaux.

Les éthers qui restent dans la couche benzénique, après extraction par la soude, peuvent être récupérés en distillant le benzène. Le but de ces préparations étant seulement d'obtenir des échantillons de certains phénols supérieurs, nous n'avons pas étudié les éthers produits simultanément.

Signalons, enfin, une variante de la méthode précédente, consistant à condenser un phénol avec un éther-oxyde dialkylé en présence de chlorure d'aluminium. Dans ce cas, on obtient un phénol dialkylé et on observe la migration des substituants vers les positions 3 et 5. Ainsi a été obtenu le diéthylphénol 1-3-5 (153).

I. — ORTHOÉTHYLPHÉNOL et PARAÉTHYLPHÉNOL. —

Nous avons traité, comme il est indiqué plus haut, en 3 opérations :

Phénol 1128 g. (12 molécules).
 Alcool éthylique absolu.... 607 g. (13,2 molécules)
 Chlorure de zinc sec..... 3000 g.

Après séparation des phénols par la soude, nous avons obtenu :

Phénols anhydres 766 g.
 Insolubles dans la soude .. 523 g.

Les phénols ont alors été fractionnés, sous la pression de 10 mm, avec une colonne à 14 plateaux.

Après 3 tours de fractionnement, le bilan était le suivant :

| Fractions | Températures | Poids | % de la charge | |
|--------------|----------------|---------------|----------------|-----------------------|
| 1 | 72°5-73°/10 mm | 226 g. | 29,5 | Phénol non transformé |
| 2 | 73°- 80° | 10 | 30,8 | |
| 3 | 80°- 86° | 10 | 32,1 | |
| 4 | 86°- 87° | 128 | 48,8 | Orthoéthylphénol |
| 5 | 87°- 88° | 20 | 51,4 | |
| 6 | 88°-100° | 53 | 58,4 | |
| 7 | 100°-100°5 | 117 | 73,6 | Paraéthylphénol |
| 8 | 100°5-101° | 15 | 75,6 | |
| 9 | 101°-110° | 29 | 79,4 | |
| Résidu | | 114 | 94,3 | |
| | | <u>722 g.</u> | | |

Perte 44 g, soit 5,7% de la charge

(Voir courbe, figure 37).

Fraction 4 — Orthoéthylphénol. —

Température de distillation :

5 % à 201°70
 50 % à 204°95
 95 % à 205°40

Point d'ébullition/10 mm. : 86°6-86°7.

$$d_{15}^{15} = 1,0236$$

L'orthoéthylphénol cristallise par refroidissement et fond à — 23°.

Phényluréthane :

Voir Deuxième Partie, Chapitre VI.

Dinitrobenzoate :

Voir Deuxième Partie, Chapitre VI.

Acide phénoxyacétique :

P. F. 138°4-138°6

Fraction 8 — Paraéthylphénol. —

Cette fraction est cristallisée à la température ordinaire. Recristallisé dans l'essence Fischer < 120°, le phénol présente un double point de fusion :

Forme α : 42°05

Forme β : 44°80

Température de distillation :

5 % à 218°40

50 % à 218°50

95 % à 219°20

Point d'ébullition/10 mm. : 100°4-100°5.

Phényluréthane :

Voir Deuxième Partie, Chapitre II.

Acide phénoxyacétique :

Voir Deuxième Partie, Chapitre II.

Dinitrobenzoate :

Voir Deuxième Partie, Chapitre II.

II. - MÉTHYLÉTHYLPHÉNOL 1-2-6 et MÉTHYLÉTHYLPHÉNOL 1-2-4. —

Nous avons traité, en 2 opérations successives :

| | |
|-----------------------------|------------------------|
| Orthocrésol | 864 g. (8 molécules) |
| Alcool éthylique absolu.... | 405 g. (8,8 molécules) |
| Chlorure de zinc sec..... | 1000 g. |

Après séparation des phénols par la soude, nous avons obtenu :

| | |
|-----------------------------|--------|
| Phénols anhydres | 621 g. |
| Insolubles dans la soude .. | 386 g. |

Le fractionnement des phénols, sous la pression de 10 mm, avec une colonne à 14 plateaux, a donné, après 6 tours, le bilan suivant :

| Fractions | Températures | Poids | % de la charge | |
|--------------|--------------|--------|----------------|------------------------------|
| 1 | 77°/10 mm | 272 g. | 43,8 | Orthocrésol non transformé |
| 2 | 77°-89° | 20 | 47,0 | } Méthyléthylphénol 1-2-6 |
| 3 | 89°-90° | 7 | 48,1 | |
| 4 | 90°-91° | 12 | 50,1 | |
| 5 | 91°-92° | 25 | 54,1 | |
| 6 | 92°-95° | 13 | 56,2 | |
| 7 | 95°-103° | 20 | 59,4 | } Méthyléthylphénol 1-2-4 |
| 8 | 103°-104° | 24 | 63,3 | |
| 9 | 104°-105° | 35 | 68,9 | |
| 10 | 105°-106° | 42 | 75,7 | |
| 11 | 106°-107° | 12 | 77,6 | |
| 12 | 107°-110° | 26 | 81,8 | |
| 13 | 110°-120° | 26 | 86,0 | |
| Résidu | | 44 | 93,1 | |

578 g.

Perte 43 g, soit 6,9% de la charge

(Voir courbe, figure 38).

Fraction 5 — Méthyléthylphénol 1-2-6. —

Température de distillation :

5 % à 214°75
50 % à 215°00
95 % à 215°30

Point d'ébullition/10 mm. : 90°7-90°8

Le méthyléthylphénol 1-2-6 cristallise par refroidissement et fond à — 3°4.

$$d_{15}^{15} = 1,0051$$

Phényluréthane :

P. F. 146°3-146°5

Acide phénoxyacétique :

P. F. 82°1-82°4

3-5-Dinitrobenzoate :

P. F. 116°4-116°7*

Fraction 10 — Méthyléthylphénol 1-2-4. —

Incrystallisable, même dans la neige carbonique.

Température de distillation :

5 % à 227°80
50 % à 227°95
95 % à 228°25

Point d'ébullition/10 mm. : 104°5-104°6

$$d_{15}^{15} = 1,0056$$

Phényluréthane :

P. F. 100°7-100°8

* Zaharia (13) donne 137°5-138°0 pour le point de fusion du dinitrobenzoate du méthyléthylphénol 1-2-6. Ayant préparé ce phénol par la même méthode que nous-même, il avait donc obtenu le mélange des deux méthyléthylphénols 1-2-4 et 1-2-6 qu'il ne réussit pas à séparer. Lors de la préparation du dinitrobenzoate, il obtint d'abord un ester impur fondant à 107°-115°, dont le point de fusion, par de nouvelles cristallisations dans l'éther de pétrole, a atteint finalement 137°5-138°0. Il avait donc à ce moment entre les mains le dinitrobenzoate presque pur du méthyléthylphénol 1-2-4 (P. F. 139°7-140°0), et non, comme il le pensait, celui du méthyléthylphénol 1-2-6 (P. F. 116°4-116°7).

Acide phénoxyacétique :
 P. F. 125°7-126°0
 3-5-Dinitrobenzoate :
 P. F. 139°7-140°0

III. - MÉTHYLÉTHYLPHÉNOL 1-3-6 et MÉTHYLÉTHYLPHÉNOL 1-3-4. —

Nous avons traité, en 4 opérations successives :

Métacrésol 864 g. (8 molécules)
 Alcool éthylique absolu.... 405 g. (8,8 molécules)
 Chlorure de zinc sec..... 1600 g.

Après séparation des phénols par la soude, nous avons obtenu :

Phénols anhydres 680 g.
 Insolubles dans la soude .. 364 g.

Le fractionnement des phénols, sous la pression de 10 mm, avec une colonne à 16 plateaux, a donné, après 7 tours, le bilan suivant :

| Fractions | Températures | Poids | % de la charge | |
|--------------|-----------------|--------|----------------|---------------------------|
| 1 | 87°5-88°5/10 mm | 287 g. | 42,2 | Métacrésol non transformé |
| 2 | 88°5-100° | 13 | 44,1 | |
| 3 | 100° -101° | 8 | 45,3 | |
| 4 | 101° -101°5 | 28 | 49,4 | |
| 5 | 101°5-102° | 72 | 60,0 | Méthyléthylphénol 1-3-6 |
| 6 | 102° -115° | 24 | 63,5 | |
| 7 | 115° -116° | 17 | 66,0 | |
| 8 | 116° -117° | 48 | 73,1 | Méthyléthylphénol 1-3-4 |
| 9 | 117° -118° | 22 | 76,3 | |
| 10 | 118° -120° | 13 | 78,2 | |
| 11 | 120° -125° | 7 | 79,3 | |
| Résidu | | 65 | 88,8 | |
| | | <hr/> | | |
| | | 604 g. | | |

Perte 76 g, soit 11,2% de la charge

(Voir courbe, figure 39).

Théoriquement, on pouvait obtenir les trois méthyléthylphénols 1-3-2, 1-3-4 et 1-3-6. L'absence du premier peut s'expliquer par des raisons d'empêchement stérique, les groupements OH et CH³, situés respectivement en 1 et en 3, protégeant la position 2 du choc des molécules d'alcool ou d'éthylène. Cependant, il est intéressant de noter que, dans la condensation du métacrésol avec l'alcool isopropylique, on n'observe, comme nous le verrons plus loin, aucun effet d'empêchement, puisqu'on obtient simultanément les trois méthylisopropylphénols que la théorie permet d'attendre.

Fraction 5 — Méthyléthylphénol 1-3-6. —

Cette fraction est cristallisée à la température ordinaire. Recristallisé dans l'éther de pétrole, le phénol fond à 42°5-42°6.

Température de distillation :

5 % à 225°00

50 % à 225°15

95 % à 225°30

Point d'ébullition/10 mm. : 101°7-101°8.

Phényluréthane :

P. F. 128°0-128°3

Acide phénoxyacétique :

P. F. 95°4-95°7

Fraction 8 — Méthyléthylphénol 1-3-4. —

Cette fraction cristallise par refroidissement. Recristallisé dans l'éther de pétrole, le phénol fond à 26°4.

Température de distillation :

5 % à 240°80

50 % à 240°95

95 % à 241°20

Point d'ébullition/10 mm. : 115°8-115°9.

Phényluréthane :

P. F. 76°4-76°5

Acide phénoxyacétique :

P. F. 131°2-131°4

IV. — MÉTHYLÉTHYLPHÉNOL 1-4-6. —

Nous avons traité, en 4 opérations successives :

| | |
|-----------------------------|------------------------|
| Paracrésol | 864 g. (8 molécules) |
| Alcool éthylique absolu.... | 405 g. (8,8 molécules) |
| Chlorure de zinc sec..... | 2000 g. |

Après séparation des phénols par la soude, nous avons obtenu :

| | |
|-----------------------------|--------|
| Phénols anhydres | 692 g. |
| Insolubles dans la soude .. | 311 g. |

Le fractionnement des phénols, sous la pression de 10 mm, avec une colonne à 20 plateaux, a donné, après 3 tours, le bilan suivant :

| Fractions | Températures | Poids | % de la charge | |
|--------------|---------------|---------------|----------------|---------------------------|
| 1 | 88°-89°/10 mm | 311 g. | 44,9 | Paracrésol non transformé |
| 2 | 89° - 98° | 21 | 48,0 | |
| 3 | 98° - 99° | 7 | 49,0 | |
| 4 | 99° -100° | 10 | 50,4 | |
| 5 | 100° -100°5 | 87 | 63,0 | Méthyléthylphénol 1-4-6 |
| 6 | 100°5-101° | 7 | 64,0 | |
| 7 | 101° -105° | 6 | 64,9 | |
| 8 | 105° -112° | 7 | 65,9 | |
| Résidu | | 174 | 91,0 | |
| | | <u>630 g.</u> | | |

Perte 62 g, soit 9,0% de la charge

(Voir courbe, figure 40).

Fraction 5 — Méthyléthylphénol 1-4-6. —

Cette fraction cristallise par refroidissement. Recristallisé dans l'essence Fischer $< 120^{\circ}$, le phénol fond à $25^{\circ}7$.

Température de distillation :

| | | |
|------|---|-----------------|
| 5 % | à | $222^{\circ}75$ |
| 50 % | à | $222^{\circ}90$ |
| 95 % | à | $223^{\circ}10$ |

Point d'ébullition/10 mm. : $100^{\circ}4-100^{\circ}5$.

Phényluréthane :

P. F. $99^{\circ}7-100^{\circ}0$

Acide phénoxyacétique :

P. F. $133^{\circ}6-133^{\circ}9$

V. — DIMÉTHYLÉTHYLPHÉNOL 1-3-5-6 et DIMÉTHYLÉTHYLPHÉNOL 1-3-5-4. —

Nous avons traité, en 4 opérations successives :

| | |
|-----------------------------|------------------------|
| Xylénol 1-3-5 | 976 g. (8 molécules) |
| Alcool éthylique absolu.... | 405 g. (8,8 molécules) |
| Chlorure de zinc sec..... | 2000 g. |

Après séparation des phénols par la soude, nous avons obtenu :

| | |
|-----------------------------|--------|
| Phénols anhydres | 795 g. |
| Insolubles dans la soude .. | 320 g. |

Le fractionnement des phénols, sous la pression de 10 mm, avec une colonne à 15 plateaux, a donné, après 2 tours, le bilan suivant :

| Fractions | Températures | Poids | P. F. | % de la charge | |
|--------------|-----------------|--------|-------|----------------|---|
| 1 | 103°-103°5/10mm | 369 g. | 60°6 | 46,4 | Xylénol 1-3-5 non transformé |
| 2 | 103°5-106° | 45 | 52°7 | 48,3 | |
| 3 | 106°-114° | 31 | 37°0 | 52,2 | |
| 4 | 114°-115° | 13 | 66°5 | 53,8 | |
| 5 | 115°-116° | 84 | 74°1 | 64,4 | Diméthyléthylphénol 1-3-5-6 |
| 6 | 116°-117° | 16 | 71°2 | 66,4 | |
| 7 | 117°-120° | 13 | 67°0 | 68,1 | |
| 8 | 120°-128° | 23 | 43°4 | 70,3 | |
| 9 | 128°-130° | 10 | 34°2 | 72,2 | |
| 10 | 130°-131° | 8 | 72°0 | 73,2 | |
| 11 | 131°-132° | 36 | 77°7 | 77,7 | Diméthyléthylphénol 1-3-5-4 |
| 12 | 132°-133° | 18 | 77°2 | 80,0 | |
| 13 | 133°-135° | 13 | 71°5 | 81,6 | |
| 14 | 135°-142° | 35 | 25°0 | 86,0 | |
| Résidu | | 59 | | 93,5 | |

743 g.

Perte 52 g, soit 6,5 % de la charge.

La courbe (figure 41), de même que la variation des points de fusion des fractions, montre qu'on a bien obtenu deux diméthyléthylphénols, ainsi que la théorie le faisait prévoir.

Fractions 5 et 6 — Diméthyléthylphénol 1-3-5-6. —

Recristallisé dans l'essence Fischer < 120°, le phénol fond à 80°2-80°4.

Température de distillation :

5 % à 242°90

50 % à 243°05

95 % à 243°25

Point d'ébullition/10 mm. : 115°7-115°8

Phényluréthane :

P. F. 144°2-144°5

Acide phénoxyacétique :

P. F. 162°0-162°3

Fractions 11 et 12 — Diméthyléthylphénol 1-3-5-4. —

Recristallisé dans l'essence Fischer < 120°, le phénol fond à 90°5-90°8.

Température de distillation :

5 % à 259°50

50 % à 259°55

95 % à 259°65

Point d'ébullition/10 mm. : 131°9-132°0.

Phényluréthane :

P. F. 125°9-126°2

Acide phénoxyacétique :

P. F. 134°9-135°2

VI. -- ORTHOISOPROPYLPHÉNOL et PARAISOPROPYLPHÉNOL. --

Nous avons traité, en 3 opérations successives :

Phénol 564 g. (6 molécules)

Alcool isopropylique 396 g. (6,6 molécules)

Chlorure de zinc sec..... 1500 g.

Après séparation des phénols par la soude, nous avons obtenu :

Phénols anhydres 591 g.

Insolubles dans la soude .. 180 g.

Le fractionnement des phénols, sous la pression de 10 mm, avec une colonne à 16 plateaux, a donné, après 2 tours, le bilan suivant :

| Fractions | Températures | Poids | % de la charge | |
|--------------|----------------|--------|----------------|------------------------------|
| 1 | 72°5-73°/10 mm | 139 g. | 23,5 | Phénol non transformé |
| 2 | 73° - 85° | 14 | 25,9 | |
| 3 | 85° - 88° | 8 | 27,5 | |
| 4 | 88° - 93°3 | 26 | 31,7 | |
| 5 | 93°3- 93°5 | 78 | 44,8 | Orthoisopropylphénol |
| 6 | 93°5- 95° | 37 | 51,1 | |
| 7 | 95° -107° | 42 | 58,2 | |
| 8 | 107° -108° | 57 | 67,9 | Paraisopropylphénol |
| 9 | 108° -111° | 31 | 73,1 | |
| 10 | 111° -122° | 35 | 79,0 | |
| Résidu | | 88 | 93,9 | |

555 g.

Perte 36 g, soit 6,1% de la charge

(Voir courbe, figure 42).

Fraction 5 — Orthoisopropylphénol. —

Fortement refroidi, le phénol prend en masse et fond ensuite à 16°2.

$$d_{15}^{15} = 1,0000 \text{ (surfusion)}$$

Température de distillation :

5 % à 214°75

50 % à 215°05

95 % à 215°10

Point d'ébullition/10 mm. : 93°7-93°8.

Phényluréthane :

P. F. 105°0-105°2

Acide phénoxyacétique :

P. F. 132°2-132°5

Fraction 8 — Paraisopropylphénol. —

Cette fraction est cristallisée à la température ordinaire. Recristallisé dans le benzène, le phénol fond à 60°5-60°7.

Température de distillation :

5 % à 229°15

50 % à 229°20

95 % à 229°30

Point d'ébullition/10 mm. : 107°2-107°3

Phényluréthane :

P. F. 123°6-124°0

Acide phénoxyacétique :

P. F. 83°6-83°8

VII. — MÉTHYLISOPROPYLPHÉNOL 1-2-6 ET MÉTHYLISOPROPYLPHÉNOL 1-2-4. —

Nous avons traité, en 2 opérations successives :

| | |
|----------------------------|------------------------|
| Orthocrésol | 864 g. (8 molécules) |
| Alcool isopropylique | 528 g. (8,8 molécules) |
| Chlorure de zinc sec..... | 2000 g. |

Après séparation des phénols par la soude, nous avons obtenu :

| | |
|-----------------------------|--------|
| Phénols anhydres | 710 g. |
| Insolubles dans la soude .. | 435 g. |

Le fractionnement des phénols, sous la pression de 10 mm, avec une colonne à 14 plateaux, a donné, après 4 tours, le bilan suivant :

| Fractions | Températures | Poids | % de la charge | |
|--------------|---------------|--------|----------------|-----------------------------|
| 1 | 77°-78°/10 mm | 210 g. | 29,6 | Orthocrésol non transformé |
| 2 | 78°- 80° | 10 | 31,0 | |
| 3 | 80°- 95° | 16 | 33,2 | |
| 4 | 95°- 99° | 38 | 38,6 | |
| 5 | 99°-100° | 106 | 53,5 | Méthylisopropylphénol 1-2-6 |
| 6 | 100°-101° | 19 | 56,2 | |
| 7 | 101°-110° | 15 | 58,3 | |
| 8 | 110°-111° | 25 | 61,8 | |
| 9 | 111°-112° | 125 | 79,4 | Méthylisopropylphénol 1-2-4 |
| 10 | 112°-113° | 25 | 83,0 | |
| 11 | 113°-116° | 29 | 87,0 | |
| Résidu | | 52 | 94,4 | |
| | | 670 g. | | |

Perte 40 g, soit 5,6% de la charge
 (Voir courbe, figure 43).

Fraction 5 — Méthylisopropylphénol 1-2-6. —

Température de distillation :

5 % à 224°60
 50 % à 224°85
 95 % à 225°25

Point d'ébullition/10 mm. : 99°4-99°5.

Refroidi dans la neige carbonique, le méthylisopropylphénol 1-2-6 prend en masse et fond ensuite à —20°.

$$d_{15}^{15} = 0,9839$$

Phényluréthane :

P. F. 156°0-156°4

Acide phénoxyacétique :

P. F. 85°2-85°6

Fraction 9 — Méthylisopropylphénol 1-2-4. —

Température de distillation :

5 % à 236°05
50 % à 236°40
95 % à 236°80

Point d'ébullition/10 mm. : 111°3-111°5.

Incristallisable, dans la neige carbonique.

$$d_{15}^{15} = 0,9887$$

Phényluréthane :

P. F. 131°3-131°6

Acide phénoxyacétique :

P. F. 101°6-101°8

VIII. — METHYLISOPROPYLPHÉNOL 1-3-2, METHYLISOPROPYLPHÉNOL 1-3-6 (Thymol) et METHYLISOPROPYPHÉNOL 1-3-4.

Nous avons traité, en 4 opérations successives :

Métacrésol 864 g. (8 molécules)
Alcool isopropylique 528 g. (8,8 molécules)
Chlorure de zinc sec. 2000 g.

Après séparation des phénols par la soude, nous avons obtenu :

Phénols anhydres 716 g.
Insolubles dans la soude .. 438 g.

Par suite de la proximité des points d'ébullition des isomères 1-3-2 (104°7-104°8/10 mm.) et 1-3-6 (108°9-109°0/10 mm.), la séparation par simple fractionnement aurait été très pénible. Elle a été

grandement facilitée en refroidissant fortement les fractions obtenues à chaque tour et en séparant les cristaux formés, les eaux-mères étant ensuite remises en rectification.

Après 4 tours de fractionnement, sous la pression de 10 mm, avec une colonne à 14 plateaux, le bilan de l'opération était le suivant :

| Fractions | Températures | Poids | % de la charge | |
|--------------|-----------------|-------------------|------------------------|--|
| 1 | 87°5-88°5/10 mm | 238 g. | 33,2 | Métacrésol non transformé |
| 2 | 88°5-104° | 10 | 34,6 | |
| 3 | 104°-106° | 60 (a) 7 (b) | | Méthylisopropyl- phénol 1-3-2 |
| | | <hr/> 67 | 67 | 44,0 |
| 4 | 106°-107° | 12 | 45,7 | |
| 5 | 107°-109° | 139 (a) 7 (b) | | Méthylisopropyl- phénol 1-3-6 |
| | | <hr/> 146 | 146 | 66,1 |
| 6 | 109°-115° | 9 | 67,3 | |
| 7 | 115°-123° | 10 | 68,7 | |
| 8 | 123°-128° | 116 (a) 11 (b) | | Méthylisopropyl- phénol 1-3-4 |
| | | <hr/> 127 | 127 | 86,5 |
| Résidu | | 49 | 93,3 | |
| | | <hr/> 668 g. | | |
| Perte | | 48 g, | soit 6,7% de la charge | |

(a) Produit cristallisé.

(b) Produit liquide.

(Voir courbe, figure 44).

Fraction 3. — Méthylisopropylphénol 1-3-2. —

Recristallisé dans l'essence Fischer < 120°, ce phénol fond à 70°3-70°6.

Température de distillation :

5 % à 230°30
50 % à 230°60
95 % à 230°80

Point d'ébullition/10 mm. : 104°7-104°8.

Phényluréthane :

P. F. 126°3-126°5

Acide phénoxyacétique :

P. F. 147°8-148°0

Fraction 5. — Méthylisopropylphénol 1-3-6 (Thymol). —

Recristallisé dans l'essence Fischer < 120°, le thymol fond à 50°2-50°5.

Température de distillation :

5 % à 233°35
50 % à 233°85
95 % à 233°95

Point d'ébullition/10 mm. : 108°9-109°0.

Phényluréthane :

P. F. 107°4-107°6

Acide phénoxyacétique :

P. F. 149°3-149°6

Fraction 8. — Méthylisopropylphénol 1-3-4. —

Recristallisé dans l'essence Fischer < 120°, ce phénol fond à 112°9-113°2.

Température de distillation :

5 % à 248°35
50 % à 248°45
95 % à 248°55

Point d'ébullition/10 mm. : 124°1-124°2.

Phényluréthane :

P. F. 82°3-82°5

Acide phénoxyacétique :

P. F. 126°9-127°1

IX. — MÉTHYLISOPROPYLPHÉNOL 1-4-6. —

Nous avons traité, en 2 opérations successives :

Paracrésol 432 g. (4 molécules)
 Alcool isopropylique 264 g. (4,4 molécules)
 Chlorure de zinc sec..... 1000 g.

Après séparation des phénols par la soude, nous avons obtenu :

Phénols anhydres 372 g.
 Insolubles dans la soude.. 197 g.

Le fractionnement des phénols, sous la pression de 10 mm, avec une colonne à 14 plateaux, a donné, après 4 tours, le bilan suivant :

| Fractions | Températures | Poids | % de la charge | |
|--------------|---------------|-------------------|----------------|-------------------------------------|
| 1 | 88°-89°/10 mm | 103 g. | 27,7 | Paracrésol non transformé |
| 2 | 89°-105° | 13 | 31,2 | |
| 3 | 105°-106° | 21 | 36,8 | |
| 4 | 106°-107° | 107 (a) 16 (b) | | Méthylisopropyl-phénol 1-4-6 |
| | | <hr/> 123 | 69,9 | |
| 5 | 107°-108° | 5 | 71,2 | |
| 6 | 108°-122° | 17 | 75,8 | |
| Résidu | | 44 | 87,6 | |
| | | <hr/> 326 g. | | |

Perte 46 g. soit 12,4% de la charge

(a) Produit cristallisé.

(b) Produit liquide.

(Voir courbe, figure 45).

Fraction 4. — Méthylisopropylphénol 1-4-6. —

Récristallisé dans l'essence Fischer $< 120^{\circ}$, le méthylisopropylphénol 1-4-6 fond à $31^{\circ}9-32^{\circ}0$.

Température de distillation :

5 % à $229^{\circ}75$

50 % à $230^{\circ}15$

95 % à $230^{\circ}35$

Point d'ébullition/10 mm. : $106^{\circ}7-106^{\circ}8$.

Phényluréthane :

P. F. $96^{\circ}7-96^{\circ}9$

Acide phénoxyacétique :

P. F. $135^{\circ}3-135^{\circ}5$

X. — DIÉTHYLPHÉNOL 1-2-4. —

Dans toutes les préparations précédentes, nous avons toujours obtenu une quantité plus ou moins importante d'un résidu de distillation à point d'ébullition élevé contenant des phénols ayant fixé deux ou plusieurs radicaux substituants, par suite d'une réaction secondaire aux dépens du phénol monosubstitué formé initialement.

L'introduction de deux substituants dans la molécule du phénol est donc possible, et il suffit, en principe, d'opérer en présence d'un certain excès d'alcool pour que le produit de la réaction contienne, en majorité, le ou les dialkylphénols théoriquement possibles.

Cependant, dans la pratique, cette manière d'opérer se heurte à certaines difficultés. L'utilisation d'un gros excès d'alcool provoque la formation d'une certaine quantité d'éther, dont la présence abaisse la température d'ébullition du mélange et ralentit ou même annule la vitesse de réaction. De même, la formation d'une quantité d'eau plus importante réduit le pouvoir deshydratant du chlorure de zinc et agit dans le même sens.

Pour éviter cet inconvénient, nous avons préféré opérer la condensation en deux temps successifs. Dans une première phase, nous avons utilisé un excès d'alcool peu considérable et obtenu principalement les dérivés monosubstitués. Après fractionnement sommaire, ceux-ci ont été traités une seconde fois par l'alcool et le chlorure de zinc, et ont fourni le diéthylphénol 1-2-4.

Nous avons traité en 3 opérations successives :

| | |
|-----------------------------|-------------------------|
| Phénol | 1128 g. (12 molécules) |
| Alcool éthylique absolu.... | 607 g. (13,2 molécules) |
| Chlorure de zinc sec..... | 3000 g. |

Après séparation des phénols par la soude, nous avons obtenu :

| | |
|-----------------------------|--------|
| Phénols anhydres | 828 g. |
| Insolubles dans la soude .. | 392 g. |

Les phénols ont alors été fractionnés sommairement, sous la pression de 10 mm, avec une colonne à 14 plateaux.

Nous avons obtenu :

| | | |
|------------------|--------|--------------------------|
| <75°/10 mm..... | 208 g. | Phénol non transformé |
| 75°-110° | 491 g. | Ortho et Paraéthylphénol |
| Résidu > 110° .. | 110 g. | |
| | <hr/> | |
| | 809 g. | |
| Perte | 19 g. | |

La fraction 75°-110°, qui est constituée essentiellement par un mélange d'ortho et de paraéthylphénol, a de nouveau été additionnée de 278 g. d'alcool éthylique (soit 1,5 molécule d'alcool par molécule d'éthylphénol) et de 1.000 g. de chlorure de zinc sec et traitée comme précédemment.

Après séparation des phénols par la soude, nous avons obtenu :

| | |
|-----------------------------|--------|
| Phénols anhydres | 330 g. |
| Insolubles dans la soude .. | 211 g. |

Les phénols anhydres ont été réunis au résidu > 110° du premier traitement, et l'ensemble, soit 440 g, a été fractionné, sous la pression de 10 mm, avec une colonne à 14 plateaux.

Après 4 tours de fractionnement, le bilan était le suivant :

| Fractions | Températures | Poids | % de la charge | |
|--------------|---------------|-------|----------------|----------------------------|
| 1 | 73°-85°/10 mm | 28 g. | 6,4 | |
| 2 | 85°-86° | 4 | 7,3 | |
| 3 | 86°-87° | 52 | 19,1 | Orthoéthylphénol |
| 4 | 87°-89° | 11 | 21,6 | |
| 5 | 89°-95° | 9 | 23,6 | |
| 6 | 95°-99° | 29 | 30,2 | |
| 7 | 99°-100° | 61 | 44,1 | Paraéthylphénol |
| 8 | 100°-101° | 7 | 45,7 | |
| 9 | 101°-111° | 29 | 52,3 | |
| 10 | 111°-112° | 74 | 69,1 | Diéthylphénol 1-2-4 |
| 11 | 112°-113° | 26 | 75,0 | |
| 12 | 113°-114° | 19 | 79,3 | |
| 13 | 114°-122° | 19 | 83,6 | |
| Résidu | | 51 | 95,2 | |

419 g.

Perte 21 g, soit 4,8% de la charge

(Voir courbe, figure 46).

Théoriquement, on pouvait s'attendre à obtenir, à côté du diéthylphénol 1-2-4, une certaine quantité de diéthylphénol 1-2-6. L'examen de la courbe de fractionnement montre qu'il n'en a pas été ainsi. Ceci n'est pas surprenant. En effet, d'une part, le paraéthylphénol peut donner, par alkylation, uniquement le diéthylphénol 1-2-4. D'autre part, dans l'orthoéthylphénol, la présence d'un premier substituant en position ortho oriente l'introduction d'un second substituant principalement vers la position para. Ainsi, en condensant l'orthocrésol avec l'alcool éthylique, on obtient beaucoup plus d'isomère 1-2-4 que d'isomère 1-2-6 (Voir courbe, figure 38). Dans le cas présent, si le diéthylphénol 1-2-6 a pris naissance dans la condensation, il a été formé en quantité si faible qu'il est passé complètement inaperçu lors du fractionnement.

Fraction 10. — Diéthylphénol 1-2-4. —

Température de distillation :

5 % à 236°80

50 % à 237°35

95 % à 237°70

Point d'ébullition/10 mm. : 111°5-111°6.

Incrustalisable dans la neige carbonique.

$$d_{15}^{15} = 0,9875$$

Phényluréthane :

P. F. 96°5-97°0

Acide phénoxyacétique :

P. F. 104°7-105°2

XI. — DIÉTHYLPHÉNOL 1-3-5. —

Le diéthylphénol 1-3-5 a été préparé en condensant le phénol avec l'éther diéthylique, en présence de chlorure d'aluminium, suivant les indications de JANNASCH et RATHJEN (153).

100 g. de phénol et 100 g. d'éther diéthylique sont placés dans un ballon et additionnés peu à peu, en refroidissant, de 400 g. de chlorure d'aluminium. Le mélange est alors chauffé à reflux au bain d'huile. Vers 145°, se produit une vive réaction. On retire le bain d'huile et la température monte encore jusque vers 180°. Après refroidissement, on décompose par l'eau glacée avec précaution, on décante en présence de benzène pour faciliter la séparation des couches, on lave à l'eau chlorhydrique, puis à l'eau pure, et on distille. Le produit passe de 225° à 260° environ. Par refroidissement, toutes les fractions cristallisent. On filtre et on essore les cristaux. Recristallisé dans l'éther de pétrole, le diéthylphénol 1-3-5 fond à 75°7-76°2.

Température de distillation :

5 % à 249°15

50 % à 249°35

95 % à 249°55

Point d'ébullition/10 mm. : 124°9-125°0.

Phényluréthane :

(Voir Deuxième Partie — Chapitre IV)

Acide phénoxyacétique :

(Voir Deuxième Partie — Chapitre IV)

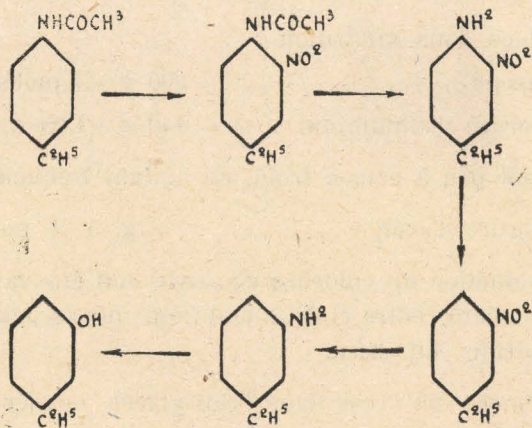
CHAPITRE II

SYNTHÈSES PAR DIAZOTATION DES AMINES AROMATIQUES ET HYDROLYSE DES SELS DE DIAZONIUM

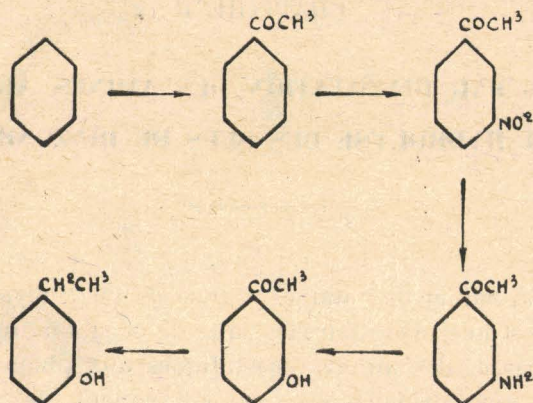
La diazotation des amines, suivie de l'hydrolyse des sels de diazonium, est une opération classique de la chimie organique, qui permet de passer des amines aromatiques aux phénols correspondants. Nous nous dispenserons, par conséquent, de tout commentaire général sur cette réaction.

I. — MÉTAÉTHYLPHÉNOL. —

La synthèse du métaéthylphénol a été réalisée par BÉHAL et CHOAY (60) à partir de la paraéthylacétanilide :



Nous avons, nous-même, fait la synthèse de ce phénol au départ du benzène, par une méthode, à notre connaissance, entièrement nouvelle :



A. — Acétophénone. —

L'acétophénone a été préparée par la méthode de FRIEDEL et CRAFT, en condensant le benzène et le chlorure d'acétyle en présence de chlorure d'aluminium.

Le mode opératoire que nous avons appliqué était une modification de celui de BOUVEAULT (255) :

On place dans un ballon :

| | |
|---------------------------|------------------------|
| Benzène | 390 g. (5 molécules) |
| Chlorure d'aluminium | 140 g. (1,05 molécule) |

et on introduit peu à peu, à froid, en agitant fréquemment :

| | |
|--------------------------|----------------------|
| Chlorure d'acétyle | 78 g, 5 (1 molécule) |
|--------------------------|----------------------|

L'introduction du chlorure d'acétyle doit être faite très lentement, en attendant, entre chaque addition, que le dégagement d'acide chlorhydrique ait cessé.

Finalement, on verse dans l'eau glacée, on décante, on lave et on distille.

Le benzène ayant été chassé, on obtient :

| | | |
|------------------|--------|------------|
| 200°- 200°9..... | 3 g. | |
| 200°9-201°6..... | 82 g. | P. F. 19°5 |
| 201°6-207° | 11 g. | P. F. 19°2 |
| Résidu | 8 g. | |
| | <hr/> | |
| | 104 g. | |

Rendement (en produit de P. F. > 19°2) : 77,5 %.

B. — Métanitroacétophénone. —

L'acétophénone a été nitrée par la méthode suivante qui se rapproche beaucoup de celle de RUPE, BRAUN et ZEMBRUSKI (256) :

On dissout 60 g. (1/2 molécule) d'acétophénone dans 300 g. d'acide sulfurique à 99-100 % et on refroidit dans un mélange de glace et de sel. On ajoute alors très lentement, et par petites portions, un mélange de 55 g. d'acide nitrique à 70 % et de 165 g. d'acide sulfurique pur, en agitant fréquemment et en renouvelant le mélange réfrigérant aussi souvent qu'il le faut pour que la température ne s'élève pas au-dessus de — 10°. Après repos d'une heure, on verse sur la glace. Il se sépare une masse plastique jaune qu'on essore longuement sur filtre de BÜCHNER et qui durcit peu à peu, en laissant filtrer une huile rouge. Le liquide filtré (couche aqueuse et huile) est agité avec de l'éther, puis du benzène, pour extraire les produits solubles. L'extrait est lavé à la soude diluée, puis avec un peu d'eau. On chasse le solvant au bain-marie sous vide. Il reste un résidu de métanitroacétophénone qui cristallise par refroidissement.

On a obtenu ainsi :

| | |
|--|---------|
| Métanitroacétophénone essorée | 65 g. |
| Métanitroacétophénone récupérée par extraction | 9 g, 5 |
| | <hr/> |
| | 74 g, 5 |

Rendement : 90,3 %.

Recristallisée dans l'alcool méthylique, la métanitroacétophénone se présente sous l'aspect de fines aiguilles blanc jaunâtre.

P. F. 76°0-76°5.

C. — Métaaminoacétophénone. —

Pour réduire la méτανitroacétophénone, nous avons utilisé le fer et l'acide chlorhydrique :

Dans un ballon muni d'un dispositif d'agitation on place 60 g. de méτανitroacétophénone et 300 cc. d'acide chlorhydrique à 1 %. On chauffe au bain-marie et on ajoute peu à peu 56 g. de fer en poudre. Quand l'addition est terminée, on chauffe encore 2 heures au bain-marie, on alcalinise par l'ammoniaque et on filtre. Le solide noir qui reste sur le filtre est constitué par un mélange d'hydrate de fer, de fer en excès et de métaaminoacétophénone. On le sèche à l'étuve à 70° et on l'extrait au Soxhlet par le benzène. Ensuite, on évapore le benzène. D'autre part, on extrait par l'éther les eaux de filtration pour récupérer l'aminoacétophénone dissoute, puis on évapore le solvant.

Au total, on a obtenu :

| | |
|-----------------------------------|--------|
| Métaaminoacétophénone brute | 46 g. |
| Rendement | 93,7 % |

Recristallisée dans l'alcool dilué, la métaaminoacétophénone se présente sous l'aspect de cristaux jaune foncé, très fins, d'apparence prismatique. P. F. 95°3-95°8.

D. — Métaoxyacétophénone. —

27 g. de métaaminoacétophénone sont dissous dans 200 g. d'acide sulfurique à 20 % et refroidis au-dessous de 0°. Ensuite, on ajoute lentement, en agitant, 14 g. de nitrite de sodium dissous dans 50 cc. d'eau. Après repos de quelques minutes à 0°, on fait couler rapidement la solution dans 250 cc. d'eau bouillante. Le dégagement d'azote est instantané. Par refroidissement, le produit se sépare en partie sous forme d'une masse dure noire, en partie sous forme de fines aiguilles blanches.

Le produit brut a été filtré. D'autre part, on a extrait les eaux de filtration par l'acétate d'éthyle et on a évaporé le solvant.

Au total on a obtenu :

Métaoxyacétophénone brute 25 g.
Rendement 94,9 %

Recristallisée dans l'acétate d'éthyle, la métaoxyacétophénone se présente sous l'aspect de fines aiguilles blanches.

P. F. 94°1-94°5.

E. — Métaéthylphénol. —

La métaoxyacétophénone a été hydrogénée en métaéthylphénol par la méthode de CLEMMENSEN (257).

CLEMMENSEN a montré, en effet, qu'il est possible de transformer, par hydrogénation, le groupe carbonyle CO des cétones et des aldéhydes en groupe méthylène CH². On obtient ainsi les hydrocarbures correspondants.

La méthode consiste à chauffer l'aldéhyde ou la cétone à l'ébullition à reflux, en présence de zinc amalgamé et d'acide chlorhydrique. Ainsi, l'acétophénone fournit l'éthylbenzène, la benzaldéhyde, le toluène, etc...

Etendant l'application de sa méthode aux oxyaldéhydes et aux oxycétones aromatiques, CLEMMENSEN a montré que seul le groupe carbonyle subissait l'hydrogénation, l'hydroxyle phénolique n'étant pas attaqué dans ces conditions. Il a obtenu ainsi un certain nombre de phénols supérieurs, tels que le paraéthylphénol, le para-n-propylphénol, les trois crésols et de nombreux polyphénols substitués.

Dans la suite, de nombreux chercheurs ont appliqué la méthode de CLEMMENSEN à la synthèse d'un grand nombre de phénols substitués, à partir des oxycétones correspondantes (258-259-260-261-17 etc...). En général, les rendements qu'ils annoncent sont excellents. CLEMMENSEN a fréquemment atteint le rendement théorique.

Au contraire, dans l'hydrogénation de la métaoxyacétophénone, nous n'avons obtenu que des rendements en phénol très médiocres. Nous retrouvions, en fin d'opération, la plus grande partie

de notre produit sous forme d'une résine noire, dure et cassante à froid, fluide à chaud, de laquelle nous ne sommes parvenu à extraire ni métaéthylphénol, ni cétone non transformée.

Il est vrai qu'en règle générale, la méthode de CLEMMENSEN a été appliquée presque toujours à des corps dans lesquels le groupe carbonyle était situé en position ortho ou en position para par rapport à l'hydroxyle phénolique. Dans les rares cas où il était situé en position méta, les rendements annoncés sont beaucoup moins bons. MORGAN et PETTET (259), en hydrogénant la 1-oxy-2-méthyl-5-acétophénone, n'ont obtenu le méthyléthylphénol 1-2-5 qu'avec un rendement de 51,5 %. De même, CLEMMENSEN (262) a hydrogéné les trois oxybenzaldéhydes et a obtenu les trois crésols avec des rendements respectifs de 70 % pour l'isomère ortho, 40 % pour l'isomère méta et 95 % pour l'isomère para.

Dans un premier essai, nous avons opéré strictement suivant les prescriptions de CLEMMENSEN pour la préparation du paraéthylphénol (263), c'est-à-dire que nous avons chauffé à l'ébullition à reflux 25 g. de métaoxyacétophénone, en présence de 100 g. de zinc amalgamé et de 500 cc. d'acide chlorhydrique dilué (1 volume d'acide concentré + 2 volumes d'eau). Nous avons obtenu seulement 2 g, 5 de métaéthylphénol, soit un rendement de 11,2 %.

Dans un second essai, nous avons réussi à améliorer quelque peu ce résultat en dirigeant le reflux du condenseur vers un petit décanteur contenant une couche supérieure de benzène. La couche inférieure aqueuse retournait continuellement dans le ballon, mais le phénol, entraîné dans les vapeurs par la distillation à reflux, était retenu par le benzène et soustrait ainsi, au fur et à mesure de sa formation, à l'influence du milieu réactionnel. Après distillation du benzène, nous avons obtenu 5 g. de métaéthylphénol, soit un rendement de 22,3 %.

Le métaéthylphénol (7 g, 5) a été distillé et dissous dans un excès de soude à 20 %. La solution sodique a été lavée plusieurs fois au benzène pour écarter les impuretés non phénoliques éventuelles, puis acidifiée par l'acide chlorhydrique. Le phénol a été extrait par le benzène et, après que le solvant eut été chassé, il a été distillé à nouveau. Nous avons obtenu ainsi 5 g. de métaéthylphénol pur.

Température de distillation :

5 % à 218°85
50 % à 219°00
90 % à 219°55

Point d'ébullition/10 mm. : 100°6-100°7.

P. F. : — 4°3

Phényluréthane :

P. F. 137°4-137°8 (Solvant : Benzène)

Acide phénoxyacétique :

(Voir Deuxième Partie — Chapitre II)

Dinitrobenzoate :

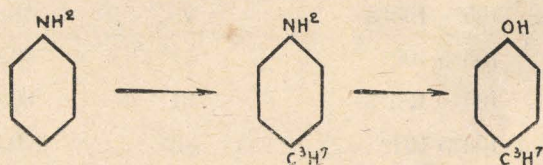
(Voir Deuxième Partie — Chapitre II)

Trinitrométaéthylphénol :

(Voir Deuxième Partie — Chapitre II)

II. — PARA-n-PROPYLPHÉNOL. —

Nous avons préparé le para-n-propylphénol, au départ de l'aniline, par la méthode de Louis (264) :



A. — Para-n-propylaniline. —

On chauffe à l'autoclave à 260°-270° pendant 7 heures, en agitant :

| | |
|----------------------------|----------------------|
| Aniline | 279 g. (3 molécules) |
| Alcool propylique normal.. | 180 g. (3 molécules) |
| Chlorure de zinc sec..... | 408 g. (3 molécules) |

Après refroidissement, on dissout la masse dans l'acide chlorhydrique dilué. On sépare l'huile insoluble qu'on lave de nouveau

par l'acide chlorhydrique dilué et chaud, et on sature la solution acide par l'ammoniaque gazeux. L'hydrate de zinc, qui précipite d'abord, se redissout rapidement dans un excès d'ammoniaque et la base brute se sépare. On la décante, on extrait la solution aqueuse par le benzène, on chasse le solvant et on distille la base brute. Nous avons obtenu ainsi 337 g. de base passée de 190° à 245°, qui ont été fractionnés, sous la pression de 10 mm, avec une colonne à 14 plateaux (3 tours).

Le bilan du fractionnement était le suivant :

| Fractions | Températures | Poids | % de la charge | |
|--------------|---------------|---------------|------------------------|--------------------------------|
| 1 | 69°-70°/10 mm | 65 g. | 19,5 | Aniline non transformée |
| 2 | 70°- 100° | 28 | 27,6 | |
| 3 | 100°- 101° | 5 | 29,1 | |
| 4 | 101°- 102° | 9 | 31,8 | |
| 5 | 102°- 103° | 9 | 34,4 | |
| 6 | 103°- 104° | 8 | 36,8 | |
| 7 | 104°- 105° | 13 | 40,7 | |
| 8 | 105°- 105°5 | 25 | 48,1 | } Parapropylaniline |
| 9 | 105°5-106° | 41 | 60,2 | |
| 10 | 106°- 106°5 | 31 | 69,4 | |
| 11 | 106°5-107° | 3 | 70,3 | |
| 12 | 107°- 110° | 13 | 74,2 | |
| Résidu | | 69 | 94,7 | |
| | | <u>319 g.</u> | | |
| Perte | | 18 g. | soit 5,3% de la charge | |

(Voir courbe, figure 47).

La légère inflexion de la courbe, dans la zone des températures 100° à 105°, est vraisemblablement due à la présence d'une petite quantité d'orthopropylaniline, dont le point d'ébullition est situé un peu en-dessous de celui de l'isomère para.

Les trois fractions passées de 105° à 106°5 ont été réunies et rectifiées de nouveau avec la même colonne. Finalement, nous avons obtenu 62 g. de parapropylaniline passée de 105°5 à 106°0/10 mm.

Température de distillation :

5 % à 234°00

50 % à 234°45

95 % à 234°85

$d_{15}^{15} = 0,9547$

B. — Para-n-propylphénol. —

62 g. de parapropylaniline ont été dissous dans 120 cc. d'acide chlorhydrique concentré, étendu de 330 cc. d'eau, et diazotés à 0°, en ajoutant une solution concentrée de nitrite de soude jusqu'à réaction au papier iodo-amidoné. Ensuite, on a introduit peu à peu la solution du diazoïque dans un ballon contenant 500 cc. d'acide sulfurique à 40 % bouillant, en même temps qu'on entraînait le phénol au fur et à mesure de sa formation par un courant de vapeur. Le distillat a été extrait au benzène. Après avoir chassé le solvant, il restait 58 g. de résidu qui a fourni à la distillation 52 g. de phénol brut passé de 228° à 240°, mais en majeure partie vers 230°, soit un rendement de 83,2 %, calculé sur la base de la parapropylaniline mise en œuvre.

Le phénol brut distillé, soit 52 g., a finalement été rectifié sous la pression de 10 mm. avec une colonne à 14 plateaux.

Après 2 tours, on a obtenu le bilan suivant :

| | |
|------------------|-------|
| <110°/10 mm..... | 4 g. |
| 110°-111° | 3 g. |
| 111°-111°5 | 4 g. |
| 111°5-112° | 26 g. |
| Résidu..... | 11 g. |
| | 48 g. |
| Perte | 4 g. |

Les constantes du para-n-propylphénol sont les suivantes :

Température de distillation :

5 % à 233°15
50 % à 233°55
95 % à 233°80

Point d'ébullition/10 mm. : 111°5-111°6.

P. F. 21°

Phényluréthane :

P. F. 127°7-127°9 (Solvant : Essence Fischer < 120°)

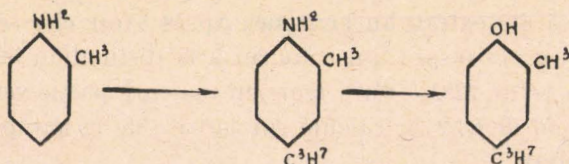
Acide phénoxyacétique :

P. F. 89°2-89°4 (Solvant : Essence Fischer < 120°)

III. — MÉTHYL-n-PROPYLPHÉNOL 1-2-4. —

Ce phénol, à notre connaissance, n'est pas décrit dans la littérature.

Nous en avons fait la synthèse au départ de l'orthotoluidine :



A. — Para-n-propylorthotoluidine. —

Nous avons préparé cette base en condensant l'orthotoluidine avec l'alcool propylique normal à l'autoclave, en présence de chlorure de zinc. Le mode opératoire était calqué exactement sur celui de la préparation de la paraprotylaniline. (Voir ci-dessus, II, A).

Nous avons traité :

| | |
|----------------------------|----------------------|
| Orthotoluidine..... | 214 g. (2 molécules) |
| Alcool propylique normal.. | 120 g. (2 molécules) |
| Chlorure de zinc sec..... | 272 g. (2 molécules) |

et avons obtenu 127 g. de bases brutes qui ont été fractionnées, d'abord sous vide avec une colonne à 14 plateaux (3 tours), puis sous la pression atmosphérique avec une colonne à 5 plateaux (3 tours).

Le bilan final du fractionnement a été le suivant :

| Fractions | Températures | Poids | % de la charge | |
|--------------|------------------|--------------|----------------|---------------------------------------|
| 1 | 200°-201°/760 mm | 16 g. | 12,6 | Orthotoluidine non transformée |
| 2 | 201°-203° | 3 | 15,0 | |
| 3 | 203°-210° | 6 | 19,7 | |
| 4 | 210°-240° | 9 | 26,8 | |
| 5 | 240°-243° | 4 | 29,9 | |
| 6 | 243°-244° | 23 | 48,0 | Parapropylortho-toluidine |
| 7 | 244°-245° | 2 | 49,6 | |
| 8 | 245°-247° | 2 | 51,2 | |
| 9 | 247°-260° | 12 | 60,6 | |
| Résidu | | 14 | 71,7 | |
| | | <u>91 g.</u> | | |
| Perte | | 36 g | soit 28,3% | de la charge |

(Voir courbe, figure 48).

La parapropylorthotoluidine, qui constitue la fraction 6 (243°-244°), donnait à la distillation :

5 % à 243°40

50 % à 245°20

95 % à 246°70

$d_{15}^{15} = 0,9493$

L'intervalle de distillation de la base prouve que celle-ci est encore impure. D'une part, la faible quantité de produit dont nous disposons (par suite de l'impossibilité de nous réapprovisionner en alcool propylique normal) n'a pas permis d'utiliser convenablement la puissance de nos colonnes à plateaux ; d'autre part, il est possi-

ble que la condensation de la base et de l'alcool ait donné naissance accessoirement, à une petite quantité d'orthopropylorthotoluidine dont le point d'ébullition est vraisemblablement voisin de celui de l'isomère propylé en para.

B. — Méthyl-n-propylphénol 1-2-4. —

La base ci-dessus (23 g.) a été diazotée de la même manière que la paraprotylamine. (Voir ci-dessus, II, B).

Nous avons obtenu 17 g. de phénol brut, soit un rendement de 73,4 %, calculé sur la base de la paraprotylorthotoluidine mise en œuvre. Il a été purifié sommairement en le distillant avec une petite colonne à 3 plateaux. Après qu'on eut écarté 3 g. de phénol de tête et laissé dans l'appareil un résidu goudronneux de 6 g., nous avons obtenu 6 g. 5 de phénol donnant à la distillation :

5 % à 237°35

50 % à 240°00

80 % à 242°65*

Point d'ébullition/10 mm. : 110°9-111°0**.

Ce phénol est resté incristallisable dans la neige carbonique.

Phénylurthane :

P. F. 135°1-135°8 (Solvant : Essence Fischer > 120°)

Acide phénoxyacétique :

P. F. 121°1-121°6 (Solvant : Essence Fischer > 120°)

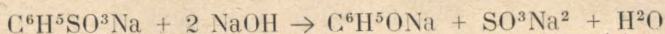
* Nous avons dû arrêter la distillation au point 80 %, le thermomètre étant, au delà de cette température, fortement affecté par le phénomène de surchauffe. En outre, nous avons observé, déjà au point 80 %, des symptômes apparents de décomposition, dus sans doute à la présence d'impuretés (oxydes d'azote) que nous n'avons pu éliminer convenablement, en raison de la très faible quantité de produit dont nous disposions.

** La valeur du point d'ébullition/10 mm. est sans doute entachée d'une erreur par défaut. Nous ne disposions, en effet, pour cet essai, que d'environ 4 g. de phénol redistillé, ce qui n'est pas tout à fait suffisant pour garantir convenablement notre appareil de mesure des points d'ébullition sous vide.

CHAPITRE III

SYNTHÈSES PAR FUSION DES SELS ALCALINS DES ACIDES SULFONIQUES AVEC LES ALCALIS CAUSTIQUES

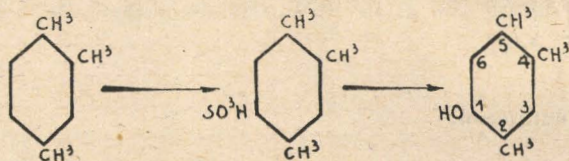
La fusion des sels alcalins des acides sulfoniques avec les alcalis caustiques conduit aux phénols. Cette réaction est à la base d'une méthode industrielle de synthèse du phénol :



C'est une réaction classique de la chimie organique, dont la technique figure dans tous les traités-didactiques.

Disons seulement qu'au laboratoire on utilise généralement la potasse de préférence à la soude, cette dernière donnant plus facilement lieu à des réactions parasites d'oxydation.

I. — TRIMÉTHYLPHÉNOL 1-2-4-5 (Pseudocuménol). —



Nous sommes parti, comme matière première, d'un échantillon de triméthylbenzène 1-2-4 (Pseudocumène) que nous avons isolé par fractionnement des hydrocarbures extraits du goudron de Bruay.

Température de distillation :

| | | |
|------|---|--------|
| 5 % | à | 169°15 |
| 50 % | à | 169°25 |
| 95 % | à | 169°70 |

$$d_{15}^{15} = 0,8551$$

La valeur trouvée pour la densité est un peu plus faible que celles figurant dans la littérature, qui sont toutes voisines de 0,880. Ceci est l'indice que notre produit renfermait, comme impuretés, une certaine quantité d'hydrocarbures aliphatiques ou naphténiques. Effectivement, lors de la sulfonation, nous avons remarqué la présence d'une faible couche surnageante, insoluble dans l'acide sulfurique.

A. — 1-2-4 Triméthylbenzène-5-sulfonate de potassium. —

Le pseudocumène a été sulfoné par l'acide sulfurique à 99-100 %. Dans une molécule de carbure, soit 120 g, on a introduit peu à peu, en agitant, 2 molécules d'acide sulfurique. La température s'est élevée à 40°. On a maintenu le mélange à cette température pendant 2 heures, au bain-marie, puis on a chauffé à 80°-90° pendant 1/2 heure. Par refroidissement, l'acide sulfonique cristallisait. A la surface, on remarquait la présence d'une petite quantité d'hydrocarbures qui ne présentaient plus l'odeur caractéristique des hydrocarbures aromatiques. L'acide a été filtré et recristallisé dans l'acide sulfurique à 50 %, puis dissous dans l'eau tiède et neutralisé par la potasse caustique en solution à 20 %. Par refroidissement, une partie du sel potassique cristallisait. Après filtration, les eaux-mères ont été évaporées au bain-marie. **Au total**, nous avons obtenu 220 g. de sulfonate de potassium, soit un rendement de 85,9 %*.

B. — Pseudocuménol. —

Le sulfonate de potassium a été fondu à 320°-330° avec le double de son poids de potasse caustique dans un creuset de nickel. Après refroidissement, la masse a été reprise par l'eau. La solution filtrée a été saturée par l'acide carbonique. Le phénol libéré n'a pas tardé à cristalliser et a été filtré. Poids : 44 g. Les eaux-mères ont été extraites par le benzène. Après distillation du solvant, on a obtenu encore 10 g. de phénol brut, c'est-à-dire au total 54 g., soit un rendement de 46,2 % calculé à partir du sulfo-

* Le pseudocumènesulfonate de potassium cristallise avec une molécule d'eau (265).

nale de potassium, ou de 39,7 % calculé à partir du pseudocumène initial (compte non tenu des hydrocarbures non sulfonables qu'il renfermait).

Recristallisé dans l'essence Fischer < 120°, le pseudocuménol se présente sous l'aspect de petites aiguilles blanches fondant à 70°3-70°4.

Température de distillation :

5 % à 236°00

50 % à 236°15

95 % à 236°20

Point d'ébullition/10 mm. : 411°4-411°5.

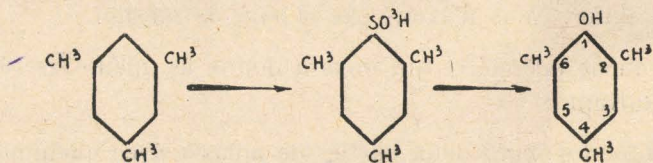
Phényluréthane :

(Voir Deuxième Partie — Chapitre VIII).

Acide phénoxyacétique :

(Voir Deuxième Partie — Chapitre VIII).

II. — TRIMÉTHYLPHÉNOL 1-2-4-6 (Mésitol). —



Nous sommes parti, comme matière première, d'un échantillon de triméthylbenzène 1-3-5 (Mésitylène) d'origine synthétique.

Température de distillation :

5 % à 164°80

50 % à 165°65

95 % à 167°50

$d_{15}^{15} = 0,8618$

A. — 1-3-5-Triméthylbenzène-6-sulfonate de potassium. —

Le mésitylène a été sulfoné par l'acide sulfurique à 99-100 %. Dans une demi-molécule de carbure, soit 60 g., on a introduit peu à peu, en agitant, 1 molécule d'acide sulfurique. Après avoir maintenu le mélange au bain-marie à 40° pendant 2 heures, on a chauffé 1 heure à 80-90°. Par refroidissement, l'acide sulfonique cristallisait. Il a été filtré et les cristaux lavés par l'acide sulfurique à 50%.

L'acide a alors été dissous dans l'eau tiède et neutralisé par la potasse caustique en solution à 20 %. La solution a été concentrée et le sel de potassium cristallisant par refroidissement a été séparé par filtration. Les eaux-mères ont ensuite été évaporées à sec au bain-marie. Au total nous avons obtenu 130 g. de sulfonate de potassium, soit un rendement de 101,6 %*.

B. — Mésitol. —

Le sulfonate de potassium a été fondu à 350°-370° avec le double de son poids de potasse caustique. Les conditions de la fusion alcaline doivent être strictement contrôlées. Dans un premier essai, exécuté suivant les prescriptions de JACOBSEN (267), nous avons mélangé le sulfonate de potassium avec le triple de son poids de potasse caustique broyée et nous avons chauffé rapidement à 300°-320° sans agiter. Nous n'avons pas obtenu de mésitol.

Le mode opératoire qui nous a donné les meilleurs résultats a été le suivant :

On fond d'abord deux parties de potasse avec quelques gouttes d'eau dans un creuset de nickel et, lorsque la température a atteint 300°-320°, on y introduit rapidement, par portions successives, une partie de sulfonate de potassium sans agiter le mélange. On laisse la température s'élever jusqu'à 370°. Dès que cette température est atteinte, on cesse de chauffer. Après refroidissement, on reprend par l'eau, on filtre et on sature la solution par l'acide carbonique. Le phénol se sépare à l'état cristallisé. On filtre, on

* Le mésitylènesulfonate de potassium cristallise avec une molécule d'eau (266). Le sel que nous avons obtenu renfermait sans doute un peu de sulfate de potassium.

dissout les cristaux dans le benzène, on lave à l'eau la solution benzénique et on chasse le solvant.

A partir de 110 g. de sulfonate de potassium, nous avons obtenu 21 g. de phénol, soit un rendement de 36,0 % calculé à partir du sel potassique, ou de 36,6 % calculé à partir du mésitylène initial.

Le mésitol a été purifié par distillation et par cristallisation dans l'essence Fischer $< 120^{\circ}$. Il se présente sous la forme de longue aiguilles blanches soyeuses, fondant à $71^{\circ}6-71^{\circ}8$.

Température de distillation :

| | | |
|------|---|-----------------|
| 5 % | à | $220^{\circ}90$ |
| 50 % | à | $221^{\circ}05$ |
| 95 % | à | $221^{\circ}15$ |

Point d'ébullition/10 mm. : $96^{\circ}4-96^{\circ}5$.

Phényluréthane :

P. F. $140^{\circ}5-141^{\circ}0$

Acide phénoxyacétique :

P. F. $151^{\circ}4-151^{\circ}6^*$

III. — METHYLÉTHYLPHÉNOL 1-2-5. —

La synthèse du méthyléthylphénol 1-2-5 a été réalisée pour la première fois par BAYRAC (268). En sulfonant le paraéthyltoluène, il a obtenu deux acides sulfoniques qu'il réussit à séparer grâce à la différence de solubilité dans l'eau de leurs sels barytiques. L'un de ces acides, qui existe en quantité très largement prépondérante (96 %), a conduit par fusion avec la potasse à un phénol α pour lequel BAYRAC donne P. E._{756'6} : $225^{\circ}5-226^{\circ}5$. L'autre acide (4 %) a conduit à un phénol β pour lequel BAYRAC donne P. E._{759'4} : $219^{\circ}8-220^{\circ}8$.

* Steinkopf et Höpner (49) donnent pour les dérivés du mésitol :
Phényluréthane : P. F. 142° — Acide phénoxyacétique : P. F. $131^{\circ}5$

Cette dernière valeur est manifestement erronée. Il s'agit sans aucun doute d'une coquille d'imprimerie.

La théorie indique qu'à partir du paraéthyltoluène on peut obtenir deux phénols seulement : le méthyléthylphénol 1-2-5 et le méthyléthylphénol 1-3-6, mais BAYRAC n'a produit aucun argument susceptible d'établir la structure de l'un ou de l'autre des phénols qu'il avait préparés.

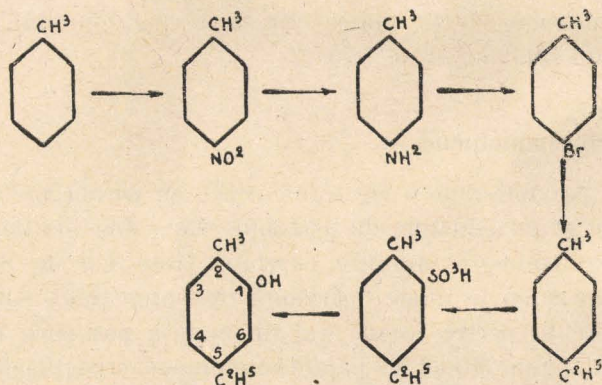
Plus tard, MORGAN et PETTET (259) ont réussi également la synthèse du méthyléthylphénol 1-2-5 à partir de la paraméthylacétophénone en passant par la 3-nitro-4-méthylacétophénone dont la structure est considérée comme certaine. Après réduction du groupe nitro, diazotation et hydrogénation du groupe carboxyle, ils ont obtenu un phénol pour lequel ils donnent P. E. 224° et qu'ils prouvent être identique, aux impuretés près, au phénol α de BAYRAC dont la structure 1-2-5 se trouvait ainsi établie. Il en résultait donc qu'inversement le phénol β de BAYRAC répondait à la structure 1-3-6.

D'autre part, ayant nous-même isolé dans le goudron de Bruay le méthyléthylphénol 1-2-4 (Deuxième Partie, Chapitre II), et également préparé ce dernier par alkylation de l'orthocrésol (Troisième Partie, Chapitre I), nous avons trouvé, comme température d'ébullition, 227°65-227°95 pour le phénol du goudron et 227°80-228°25 pour le phénol de synthèse.

Or, d'une manière générale, dans les phénols supérieurs, le déplacement d'un substituant de la position méta vers la position para ne modifie pas sensiblement le point d'ébullition, à la condition, cependant, qu'aucun autre substituant ne se trouve jamais en position vicinale par rapport au premier. Ainsi le métaocrésol et le paraocrésol, le métaéthylphénol et le paraéthylphénol, le xylénol 1-2-4 et le xylénol 1-2-5 possèdent deux à deux des points d'ébullition pratiquement identiques. En conséquence, nous nous attendions à trouver également des points d'ébullition pratiquement identiques pour les méthyléthylphénols 1-2-4 et 1-2-5, c'est-à-dire, pour ce dernier, une valeur comprise entre 227° et 228°. Il nous a donc paru à priori que les valeurs données par BAYRAC et surtout par MORGAN et PETTET devaient être entachées d'erreur par défaut.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons préparé un échantillon de méthyléthylphénol 1-2-5 par la méthode de BAYRAC. Néan-

moins, étant donné que nous avons déjà préparé par ailleurs (Troisième Partie, Chapitre I) le méthyléthylphénol 1-3-6 (Phénol β de BAYRAC) et qu'il était sans intérêt pour nous de l'obtenir à nouveau, nous avons simplifié la méthode de BAYRAC, en ce sens que nous n'avons pas cherché à séparer les deux acides sulfoniques, comptant sur le fractionnement des phénols bruts pour éliminer dans les fractions de tête, et sans l'isoler à l'état pur, l'isomère 1-3-3 qui n'existe d'ailleurs, comme l'a montré BAYRAC, qu'en proportion minime.



A. — Paranitrotoluène. —

On introduit peu à peu 250 g. de toluène dans 400 g. d'acide nitrique $d = 1,49$. On obtient ainsi un mélange d'ortho et de paranitrotoluène, avec un peu de dinitrotoluènes. Le produit de nitration a été versé dans l'eau et lavé par la soude diluée, puis par l'eau. Ensuite, les dérivés mononitrés, de même que le toluène non transformé, ont été entraînés par la vapeur, de manière à les séparer des dérivés dinitrés, puis fractionnés sous vide avec une colonne à plateaux. A partir de 1.500 g. de toluène nous avons ainsi obtenu :

| | | |
|-------------------------|--------|--------------|
| Orthonitrotoluène | 656 g. | |
| Paranitrotoluène | 254 g. | (P. F. 47°2) |
| Dinitrotoluènes | 36 g. | |

Il ne se forme pas, ou seulement des traces, de dérivé méta.

B. — Paratoluidine. —

Dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux et d'un dispositif d'agitation on place 137 g. de paranitrotoluène, soit une molécule, 30 cc. d'eau et 5 cc. d'acide chlorhydrique concentré. On chauffe au bain-marie en agitant et on ajoute peu à peu 137 g. de fer en poudre. Lorsque l'odeur du produit nitré a disparu, on ajoute un peu de soude pour libérer la base fixée par l'acide chlorhydrique et on entraîne la paratoluidine par la vapeur d'eau. La base cristallise dans le distillat: A partir d'une molécule de paranitrotoluène nous avons obtenu 84 g. de paratoluidine fondant à 42°, soit un rendement de 78,5 %.

C. — Parabromotoluène. —

La paratoluidine a été transformée en parabromotoluène par diazotation et introduction du diazoïque dans une solution bromhydrique bouillante de bromure cuivreux (Réaction de SANDMEYER). Nous avons suivi le mode opératoire classique (269), sauf pour la purification du dérivé bromé qui ne nous a pas paru nécessaire. Le distillat, dans lequel le parabromotoluène cristallisait en grande partie, a été extrait par le benzène, et le solvant chassé par distillation. Par refroidissement, le dérivé bromé prenait en masse. A partir d'une molécule de paratoluidine on a obtenu 145 g. de parabromotoluène brut, soit un rendement de 84,8 %. Pour le purifier, nous l'avons longuement essoré sur filtre de BÜCHNER et obtenu 107 g. de parabromotoluène fondant à 25°5, c'est-à-dire pratiquement pur.

D. — Paraéthyltoluène. —

Nous avons préparé le paraéthyltoluène par la méthode de FITTIG et TOLLENS, en nous conformant aux indications de BAYRAC (268).

Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant on place :

| | |
|--------------------------|---------|
| Benzène sec..... | 320 cc. |
| Sodium en morceaux | 48 g. |

et on introduit peu à peu le mélange de :

| | |
|----------------------------|--------|
| Parabromotoluène | 120 g. |
| Iodure d'éthyle | 136 g. |

La réaction se produit d'elle-même, sans chauffage extérieur, et est terminée après 2 heures environ. Le contenu du ballon est filtré et fractionné sous la pression atmosphérique avec une colonne à 7 plateaux. Contrairement à l'observation de BAYRAC, nous n'avons pas retrouvé de parabromotoluène non transformé, mais seulement un résidu $> 200^\circ$ que nous n'avons pas examiné, et qui renferme vraisemblablement le p.p.'-ditolyl, formé par la duplication du radical paratolyl.

Au total, à partir de 495 g. de parabromotoluène, nous avons, après 2 tours de fractionnement, obtenu 122 g. de paraéthyltoluène passé à la rectification de 161° à $163^\circ 5$, soit un rendement de 34,7 %, calculé sur la base du parabromotoluène mis en œuvre, contre 21,1% seulement, annoncé par BAYRAC.

Les constantes de notre produit étaient les suivantes :

Température de distillation :

| | | |
|------|---|----------------|
| 5 % | à | $162^\circ 20$ |
| 50 % | à | $162^\circ 25$ |
| 95 % | à | $162^\circ 45$ |

$$d_{15}^{15} = 0.8696$$

E. — Paraéthyltoluène-sulfonate de potassium. —

On place dans un ballon équipé d'un dispositif d'agitation et surmonté d'un réfrigérant ascendant 122 g. de paraéthyltoluène, soit 1,017 molécule, et on introduit peu à peu à froid, en agitant, 2,034 molécules d'acide sulfurique à 99-100 %. Ensuite, on chauffe pendant 4 heures au bain-marie bouillant, sans cesser d'agiter. Après refroidissement, on verse le liquide sirupeux homogène dans 2 litres d'eau froide, puis on ajoute, par petites portions, un peu plus de carbo-

nate de baryum qu'il n'en faut pour précipiter la totalité de l'acide sulfurique résiduaire. On filtre et lave le précipité de sulfate de baryum, et à la solution filtrée on ajoute très lentement, avec un tube effilé, de l'acide sulfurique à 10 %, jusqu'à ce que quelques gouttes du liquide clair surnageant, introduites dans un tube à essais contenant de l'acide sulfurique dilué, ne provoquent plus la formation d'aucun précipité. A ce moment, la solution ne renferme ni acide sulfurique, ni baryum, mais seulement les acides sulfoniques à l'état libre. On filtre de nouveau pour séparer le sulfate de baryum, on neutralise exactement la solution par la potasse caustique en présence de bleu de bromophénol et on concentre à petit volume. Les sels de potassium cristallisent par refroidissement. On les filtre et on évapore les eaux-mères au bain-marie. Au total, nous avons obtenu 274 g. de sels de potassium, soit un rendement global de 98,3 %, si on admet que ceux-ci cristallisent avec 2 molécules d'eau.

F. — Méthyléthylphénol 1-2-5. —

Dans un creuset de nickel on fond 2 parties de potasse caustique avec quelques gouttes d'eau et on ajoute, par petites portions, une partie de sulfonate de potassium. On continue à chauffer jusqu'à 350°, température à laquelle le contenu du creuset devient homogène. Après refroidissement, on reprend par l'eau, on filtre et on sature d'acide carbonique. Le phénol qui se sépare est extrait par le benzène. Après avoir chassé le benzène, nous avons obtenu 82 g. de phénol brut, soit un rendement de 60,3 % calculé à partir du sulfonate de potassium, présumé renfermer deux molécules d'eau, ou de 59,3 % calculé à partir du paraéthyltoluène.

D'après BAYRAC, ce phénol brut est constitué par un mélange renfermant 96 % de méthyléthylphénol 1-2-5 et 4 % de méthyléthylphénol 1-3-6. Ce dernier nous est connu. Nous l'avons préparé en condensant l'alcool éthylique et le méta-crésol en présence de chlorure de zinc. (Voir Troisième Partie, Chapitre I). Son point d'ébullition/10 mm. est 101°7-101°8.

Pour purifier le méthyléthylphénol 1-2-5, nous l'avons rectifié sous la pression de 10 mm. avec une colonne à 14 plateaux.

Après 4 tours de fractionnement, le bilan était le suivant :

| | |
|-------------------|-------|
| <100°/10 mm..... | 3 g. |
| 100°-102° | 5 g. |
| 102°-103° | 9 g. |
| 103°-103°5 | 17 g. |
| 103°5-104°2 | 25 g. |
| Résidu | 10 g. |
| | <hr/> |
| | 69 g. |
| Perte | 13 g. |

On note effectivement, à la rectification, la présence de fractions légères relativement importantes (17 g. passés au-dessous de 103°), dues évidemment à l'existence du méthyléthylphénol 1-3-6. Etant donné que notre phénol brut devait renfermer seulement 4 %, soit 3 g, 3, de cette impureté, il n'était pratiquement pas possible d'isoler le méthyléthylphénol 1-3-6 à l'état pur. Celui-ci se trouve donc dilué dans un fort excès d'isomère 1-2-5. D'ailleurs, pour les raisons exposées plus haut, nous n'avons pas cherché à isoler le méthyléthylphénol 1-3-6 déjà connu, et avons étudié seulement le phénol passé de 103°0 à 104°2, constituant le méthyléthylphénol 1-2-5.

Température de distillation :

| | |
|--------|--------|
| 5 % à | 226°95 |
| 50 % à | 227°20 |
| 95 % à | 227°45 |

Point d'ébullition/10 mm. : 103°5-103°6.

P. F. + 8°

Phényluréthane :

P. F. 100°8-101°1 (Solvant : Essence Fischer < 120°)

Acide phénoxyacétique :

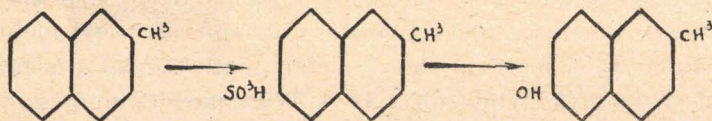
P. F. 92°3-92°6 (Solvant : Essence Fischer < 120°)

Ainsi, l'hypothèse énoncée plus haut, à savoir que la température d'ébullition du méthyléthylphénol 1-2-5 sous la pression atmosphérique devait être très voisine de celle du méthyléthylphénol 1-2-4, c'est-à-dire de l'ordre de 227° à 228°, et par conséquent plus élevée que les valeurs annoncées par BAYRAC et surtout par MORGAN et PETTET, se trouve pleinement vérifiée.

IV. — 6-MÉTHYL-2-NAPHTOL. —

Nous avons entrepris la synthèse de ce méthylnaphtol afin de le comparer à celui que nous avons séparé des huiles II (Deuxième Partie, Chapitre V).

La méthode utilisée était celle DZIEWONSKI, SCHGENOWNA et WALDMANN (270).



A. — 2-Méthylnaphtaline-6-sulfonate de sodium. —

Nous sommes parti, comme matière première, d'un échantillon de β -méthylnaphtaline que nous avons isolé par fractionnement des hydrocarbures extraits du goudron de Bruay. Il fondait à 33°.

150 g. de β -méthylnaphtaline ont été sulfonés à 90°-100° par 112 cc. d'acide sulfurique concentré ($d = 1,84$). La durée de l'opération a été de 6 heures, en agitant continuellement. Après refroidissement, on a versé la solution homogène dans 3 volumes de solution saturée froide de chlorure de sodium. Le sel de sodium de l'acide 2-méthylnaphtaline-6-sulfonique, peu soluble dans la solution de chlorure de sodium, précipite immédiatement. On filtre bien froid et on sèche à l'étuve. Nous avons obtenu ainsi 353 g. de sulfonate entraînant beaucoup de chlorure et de sulfate de sodium. La présence de ces impuretés n'étant pas gênante pour la fusion alcaline, nous n'avons pas cherché à les écarter.

B. — 6-Méthyl-2-naphtol. —

On fond dans un creuset de nickel 5 parties de potasse caustique avec très peu d'eau et on ajoute peu à peu, à la température de 280°, en agitant, 1 partie de sulfonate de sodium. On laisse réagir pendant 1/4 d'heure à 280°-300°. Après refroidissement, on reprend par l'eau, on sature d'acide carbonique, on extrait le naphtol par le benzène, on chasse le solvant et finalement on distille le naphtol. Nous avons obtenu ainsi, à partir de 100 g. de sulfonate sec, 30 g. de naphtol brut, soit un rendement de 63,5 % calculé à partir de la β -méthylnaphtaline initiale.

Le 6-méthyl-2-naphtol brut fondait à 102°-104°. Recristallisé dans le benzène, le point de fusion a atteint 127°2-127°5.

Le picrate $C^{10}H^6CH^3OH + C^6H^2OH(NO^2)^3$ a été préparé en mélangeant les proportions théoriques de méthylnaphtol et d'acide picrique et en faisant cristalliser dans le benzène.

Aiguilles rouge orangé :

P. F. 138°0-138°5

Le benzoate a été préparé en dissolvant 1 g. de méthylnaphtol dans 25 cc. de soude à 20 % et en agitant la solution pendant 1/2 heure avec 1 g. 3 de chlorure de benzoïle, d'abord à froid, puis à la température du bain-marie bouillant. Après refroidissement, on a filtré le benzoate cristallisé et on a fait recristalliser dans l'alcool ; petites aiguilles blanches :

P. F. 130°5-130°8

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

La valorisation des phénols supérieurs, dont l'abondance exceptionnelle et la complexité caractérisent les goudrons primaires, a posé, dans un passé récent, des problèmes techniques et commerciaux qui ont paru d'autant plus délicats à résoudre que leurs constituants restaient pour la plupart totalement inconnus et qu'on ignorait presque tout de leurs propriétés physiques et chimiques.

Cette situation n'a pas tardé à attirer l'attention des chimistes de recherches et, depuis une vingtaine d'années, de nombreuses études ont été publiées, dont les auteurs s'étaient proposé d'identifier les individus chimiques constituant la partie phénolique du goudron primaire. Néanmoins, les connaissances acquises restaient encore fragmentaires, et la généralisation des résultats de ces travaux apparaissait d'autant plus aléatoire que la composition des goudrons dépend, au premier chef, de la nature des houilles traitées et des méthodes de carbonisation employées.

Dès les premières semaines de la guerre de 1939, le problème s'étant posé d'accroître à Bruay la production des phénols nécessaires à la fabrication des matières plastiques, nous avons abordé l'étude des homologues supérieurs des crésols, en vue de rechercher et d'isoler ceux d'entre eux convenant à ces fabrications. Dans la suite, au cours des années d'occupation, nous avons poursuivi nos recherches en leur imprimant le caractère d'une spéculation purement scientifique, comptant d'ailleurs que les renseignements qui ne manqueraient pas d'en être tirés pourraient ultérieurement des applications pratiques, lors de la reprise industrielle escomptée après la cessation des hostilités.

Les méthodes de séparation que nous avons mises en œuvre pour isoler les phénols supérieurs sont :

1°) **LA RECTIFICATION SOUS VIDE** (10 mm. de mercure), en utilisant des colonnes à plateaux de laboratoire construites par nous-même, dont la puissance est tout à fait comparable à celle des colonnes industrielles.

Les distillations ayant toujours lieu sous pression constante, les coupages étaient faits en se basant sur la température lue en tête de colonne. Les fractions ainsi obtenues étaient ensuite repassées, conformément aux règles classiques de la distillation fractionnée, jusqu'à ce qu'une nouvelle repasse n'en modifiât plus qu'insensiblement l'importance et la composition.

Le fractionnement a pu être grandement facilité et son efficacité accrue, lorsque le mélange initial contenait un ou plusieurs phénols cristallisables, ce qui est fréquemment le cas des phénols supérieurs, et qu'il était possible de concentrer suffisamment ceux-ci dans les fractions correspondant à leur point d'ébullition, pour qu'il en résulte une cristallisation partielle. Il suffisait alors de refroidir et de filtrer ces fractions, en essorant soigneusement les cristaux, puis de replacer les eaux-mères à la place qu'occupait la fraction filtrée dans la série des fractions successives. Après la repasse suivante, on observait, en général, une nouvelle cristallisation et on continuait ainsi le fractionnement par tours et filtrations successifs, jusqu'à ce qu'une dernière repasse ne provoquât plus aucune cristallisation.

2°) **LE FRACTIONNEMENT DES ACÉTATES.** —

Cette méthode nous a permis de séparer certains couples de phénols dont les points d'ébullition sont identiques, mais qui donnent naissance, par estérification au moyen de l'anhydride acétique, à des acétates dont les points d'ébullition, quoique généralement très voisins, diffèrent pourtant assez pour que la séparation soit possible, à condition d'utiliser des colonnes très puissantes et de faire un nombre de repasses suffisant. La saponification alcaline des fractions d'acétates permettait ensuite de régénérer les phénols à l'état libre.

3°) L'EXTRACTION FRACTIONNÉE PAR LA SOUDE. —

Cette méthode nous a permis, également, de scinder certains mélanges de phénols inséparables par simple rectification. Elle fait appel, aux différences existant entre les constantes de dissociation des phénols, c'est-à-dire entre leurs degrés d'acidité respectifs, un phénol dont l'acidité est relativement forte étant capable de déplacer plus ou moins complètement de ses sels un phénol dont l'acidité est plus faible.

La technique choisie pour la mise en application pratique de ce principe était comparable en tous points à celle de la rectification fractionnée, avec séparation des phénols cristallisables et repasses successives des fractions, ce qui avait pour conséquence d'en accroître beaucoup l'efficacité.

4°) L'ACTION DE CERTAINS RÉACTIFS CHIMIQUES, TELS QUE LE CHLORE OU L'ACIDE SULFURIQUE. —

Ceux-ci réagissent, en effet, sur les phénols en donnant principalement les dérivés parasubstitués, à côté d'une quantité beaucoup plus faible de dérivés orthosubstitués. En aucun cas, on n'obtient de dérivés métabstitués. Par conséquent, si on traite par l'un de ces réactifs un mélange de deux phénols dont l'un porte un substituant en position para et l'autre n'en porte pas, on peut s'attendre à ce que ce dernier soit attaqué sélectivement. L'expérience ayant confirmé ce point de vue, il a été possible d'isoler ainsi certains phénols substitués en position para.

5°) LA CRISTALLISATION FRACTIONNÉE DANS LES SOLVANTS. —

Cette méthode, qui est d'un emploi courant en chimie organique, s'applique à la résolution des mélanges binaires cristallisés, tels que les eutectiques, à la condition que les solubilités des constituants dans les solvants soient nettement différentes, ce qui est généralement le cas lorsque les points de fusion sont suffisamment éloignés.

En appliquant successivement une ou plusieurs des méthodes précédentes, nous avons réussi à isoler dans la partie phénolique du goudron de Bruay, en plus du phénol ordinaire et des trois crésols dont l'extraction fait depuis longtemps l'objet de procédés industriels, 25 phénols supérieurs, dont 18 appartiennent à la série du benzène, 4 à la série de l'hydrindène et 3 à la série du naphthalène. Parmi ceux-ci, les 8 suivants n'avaient pas encore, à notre connaissance, été isolés ou identifiés dans aucun goudron de houille :

Méthyléthylphénol 1-2-4

Paraisopropylphénol

Triméthylphénol 1-2-4-5

Diéthylphénol 1-3-5

*Méthyl-n-propylphénol 1-2-4

*6-méthyl-4-oxyhydrindène

6-méthyl-5-oxyhydrindène

* **7-méthyl-2-naphtol

Les constantes physiques essentielles de tous ces phénols et de leurs principaux dérivés figurent au tableau récapitulatif qui est donné en annexe.

Enfin, nous avons également séparé, à un état qui paraît voisin de la pureté, un phénol liquide (Température de distillation : 229°00 230°75 ; Poids moléculaire voisin de 136 ; Indice de brome : 4 ; Phényluréthane P. F. 96°0 ; Acide phénoxyacétique P. F. 119°4) que nous n'avons pas réussi à identifier, mais de sérieuses présomptions nous permettent de croire qu'il s'agit de l'un des deux méthyléthylphénols 1-2-3 ou 1-3-2 qui sont encore inconnus.

Pour identifier chacun des phénols que nous avons isolés et purifiés, nous avons procédé aux déterminations suivantes :

* Ces trois phénols n'étaient pas connus jusqu'à présent, du moins n'en avons nous trouvé aucune mention dans la littérature.

** En ce qui concerne l'identité de ce naphtol, un doute est encore permis, sa structure n'ayant pas été prouvée d'une manière indiscutable.

Point de fusion
Température de distillation orthobare
Point d'ébullition/10 mm.
Poids moléculaire
Indice de brome
Densité
Point de fusion de la phényluréthane
Point de fusion de l'acide phénoxyacétique
Point de fusion de l'acétate
Sa température de distillation orthobare
Son point d'ébullition/10 mm.

Nous avons mesuré les poids moléculaires des phénols par cryoscopie dans le benzène ou dans le bromure d'éthylène.

Les phénols ne suivent pas la loi de *BLAGDEN*, c'est-à-dire que, même en solution étendue, l'abaissement du point de congélation du dissolvant n'est pas proportionnel à la concentration. On observe, en effet, des phénomènes d'association moléculaire, et l'abaissement réel est toujours inférieur à l'abaissement théorique, ce qui entraîne des erreurs par excès, souvent très importantes, dans le calcul des poids moléculaires. Nous avons cependant réussi à mesurer les poids moléculaires exacts en observant que le degré d'association et, par suite, l'erreur commise sont d'autant plus faibles que la solution est plus diluée. Nous avons, pour chaque phénol, procédé à une série de mesures en opérant à des concentrations différentes et porté sur un diagramme les poids moléculaires trouvés en fonction des concentrations. L'ordonnée à l'origine de la courbe ainsi tracée représente donc le poids moléculaire pour une dilution infinie, c'est-à-dire le poids moléculaire vrai.

A concentration égale, le degré d'association moléculaire n'est pas le même pour tous les phénols. Si on compare entre elles les courbes relatives aux différents isomères de position que nous avons étudiés, on observe que, d'une manière très générale, ceux d'entre eux qui ne portent aucun substituant en position ortho s'écartent beaucoup plus de la loi de *BLAGDEN* que leurs isomères

orthosubstitués qui, eux-mêmes, s'en écartent plus que ceux dont les deux positions ortho sont occupées par des substituants. La comparaison entre la courbe cryoscopique d'un phénol à identifier et celles d'un ou plusieurs isomères de structure connue, est donc de nature à fournir, le cas échéant, d'utiles présomptions sur la position des substituants dans la molécule.

Un autre critère important de l'identification des phénols est la mesure de l'indice de brome. Le brome réagit par substitution sur le phénol ordinaire en donnant le dérivé trihalogéné en 2-4-6, c'est-à-dire que seuls prennent part à la réaction les atomes d'hydrogène situés en position ortho et para, à l'exclusion de ceux situés en position méta. La molécule de phénol consomme donc 6 atomes de brome et il apparaît simultanément 3 molécules d'acide bromhydrique.

Dans le cas des phénols substitués, la réaction est tout à fait analogue ; mais, si un des atomes d'hydrogène mobiles est déjà remplacé par un substituant, la réaction ne peut avoir lieu sur ce sommet de l'hexagone. La molécule d'un tel phénol ne consomme donc que 4 atomes de brome. De même, si deux atomes d'hydrogène mobiles sont déjà remplacés par des substituants, le troisième encore présent entre seul en réaction et la molécule de ce phénol consomme seulement deux atomes de brome. Les atomes d'hydrogène situés en position méta étant inertes vis-à-vis du brome, leur remplacement par des substituants est sans influence sur l'aptitude des atomes d'hydrogène mobiles à entrer en réaction.

Nous avons désigné sous le nom d'indice de brome le nombre d'atomes d'halogène consommés par molécule d'un phénol quelconque. Sa connaissance est également de nature à fournir des indications précieuses sur la position des substituants dans la molécule.

Le mésitol (triméthylphénol 1-2-4-6) se comporte, par rapport au brome, d'une manière particulière. Les trois atomes d'hydrogène mobiles de ce phénol étant remplacés par des groupes méthyle, l'expérience a montré que l'un des atomes d'hydrogène si-

tués en position méta acquiert, de ce fait, une mobilité suffisante pour être substituable par le brome. L'indice de brome du mésitol est donc égal à 2.

Les phénols de la série de l'hydrindène se comportent vis-à-vis du brome comme les phénols proprement dits dérivés des homologues du benzène, le noyau pentagonal saturé jouant le même rôle que deux chaînes latérales vicinales.

Nous avons étendu l'application de l'indice de brome à l'étude des naphthols et montré que dans l'isomère α les atomes d'hydrogène mobiles sont ceux situés en 2 et 4, et dans l'isomère β celui situé en 1. L'indice de brome du premier est donc égal à 4, celui du second est égal à 2.

Au cours de nos recherches sur les phénols du goudron de Bruay, nous avons montré que les fractions à point d'ébullition élevé contenaient des quantités très importantes (atteignant 13 % dans les phénols 240°-260°) de corps non phénoliques réfractaires aux procédés de purification usités dans l'industrie, et nous avons élaboré une méthode permettant de séparer quantitativement les dites impuretés.

Parmi celles-ci, nous avons isolé et identifié des bases

- La lutidine 1-2-4
- La collidine 1-2-4-6
- La quinoléine
- L' α -méthylquinoléine

et des corps neutres :

- L'acénaphène
 - L'oxyde de diphénylène
 - Le fluorène
-

Enfin, dans le cadre de nos recherches, nous avons été conduit à préparer, par des méthodes synthétiques, un certain nombre de phénols supérieurs, soit pour nous procurer des échantillons

destinés à être comparés à certains individus que nous avons isolés en provenance du goudron, soit pour contrôler les données de la littérature, souvent incertaines ou contradictoires, soit enfin pour compléter notre documentation générale. L'une des méthodes que nous avons appliquées comportait l'introduction de radicaux supplémentaires dans les molécules de phénols existants (alkylation des phénols au moyen des alcools en présence de chlorure de zinc), les autres l'introduction de la fonction phénol dans des molécules diverses (diazotation des amines aromatiques ou sulfonation des hydrocarbures, suivie de la fusion alcaline des acides sulfoniques).

Les constantes physiques essentielles de ceux des phénols que nous avons ainsi préparés et que nous n'avons pas trouvés dans le goudron de Bruay, de même que celles de leurs principaux dérivés, figurent également au tableau récapitulatif donné en annexe.

BIBLIOGRAPHIE

— ABREVIATIONS —

- A — Liebigs Annalen der Chemie
Abh. Kohle — Gesammelte Abhandlungen zur Kenntniss der Kohle
Ang. Chem. — Zeitschrift für Angewandte Chemie
Am. Chem. Soc. — Journal of the American Chemical Society
A. Ch. Ph. — Annales de Chimie et de Physique
B — Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft
Chem. Soc. — Journal of the Chemical Society
C. R. — Comptes Rendus de l'Académie des Sciences
Gazz. — Gazzeta Chimica Italiana
J. S. C. I. — Journal of the Society of Chemical Industry
O. N. C. L. — Annales de l'Office National des Combustibles
Liquides
Phys. Chem. — Zeitschrift für Physikalische Chemie
Prak. Chem. — Journal für Praktische Chemie
Soc. Chim. — Bulletin de la Société Chimique de France
Soc. Russe — Journal de la Société Russe de Physique et de Chimie
-

- 1 RUNGE — Annalen der Physik und Chemie, 31, 75 et 32, 308 (1834).
- 2 SCHULZE — B, 20, 410 (1887)
- 3 SCHULZE — A, 227, 150 (1885)
- 4 GLUUD et BREUER — Abh. Kohle, 2, 236 (1917).
- 5 FISCHER et BREUER — Abh. Kohle, 3, 89 (1918).
- 6 WEINDEL — Brennstoff Chemie, 3, 245 (1922).
- 7 AVENARIUS — Ang. Chem., 36, 165 (1923).

- 8 SCHÜTZ — B, 56, 167 (1923).
- 9 SCHÜTZ, BUSCHMANN et WISSEBACH — B, 56, 1969 (1923).
- 10 FROMM et ECKARD — B, 56, 951 (1923).
- 11 WEINDEL — Brennstoff Chemie, 6, 217 et 234 (1925).
- 12 VAVON et ZAHARIA — O. N. C. L., 3, 541 (1928).
- 13 ZAHARIA — Thèse de doctorat, Nancy (1928).
- 14 STEINKOPF et HÖPNER — Prak Chem., 113, 137 (1926).
- 15 BRÜCKNER — Ang. Chem., 41, 1043 et 1062 (1928).
- 16 VAVON et PAIRA — O. N. C. L., 4, 997 (1929).
- 17 PAIRA — Thèse de doctorat, Nancy (1929).
- 18 SCHULZ et MENGELE — Ang. Chem., 43, 277 (1930).
- 19 KRUBER et SCHMITT — B, 64, 2270 (1931).
- 20 MORGAN et PETTET — Brevet anglais n° 397.148 (1932).
- 21 MORGAN et PETTET — J. S. C. I., 54, 19 T (1935).
- 22 HARDOUIN — O. N. C. L., 10, 55 (1935).
- 23 RAPPOPORT, VASILIEVA et JIRNOVA — Khimia Tverdovo Topliva,
U. R. S. S., 6, 634 (1935).
- 24 KRUBER — B, 69, 107 (1936).
- 25 TREFNY — Oel und Kohle, 38, 767 (1942).
- 26 KRUBER — B, 69, 246 (1936).
- 27 KRUBER et SCHMIEDEN — B, 72, 653 (1939).
- 28 KRUBER et MARX — B, 73, 1175 (1940).
- 29 KAHLES — B, 75, 1313 (1942).
- 30 ADGE et KAHLES — Oel und Kohle, 40, 1 (1944).
- 31 FRANQUIN — Thèse de doctorat, Nancy (1932).
- 32 MORGAN et SOULE — Chemical and Metallurgical Engineering,
26, 923 (1922).
- 33 KAHLBAUM — Phys. Chem., 26, 604 (1898).
- 34 BOYD — Chem. Soc., 107, 1538 (1915).
- 35 HOFFMANN-LA ROCHE et CIE — Brevet français n° 439.643 (1912).
- 36 DAWSON et MOUNTFORD — Chem. Soc., 113, 923 et 935 (1918).
- 37 SWIETOSLAWSKI — Soc. Chim., [4], 48, 1563 (1931).
- 38 RAOULT — A. Ch. Ph., [6], 2, 75 et 80 (1884).
- 39 KOPPESCHAAR — Zeitschrift für Analytische Chemie, 15, 234
(1876).
- 40 MESSINGER et VORTMANN — B, 23, 2753 (1890).
- 41 JACOBSEN — A, 195, 270 (1879).

- 42 NIEDERL (J), NIEDERL (V), SHAPIRO et MAC GREAL — *Am. Chem. Soc.*, 59, 1114 (1937).
- 43 RASCHIG — *Ang. Chem.*, 13, 759 (1900).
- 44 JACOBSEN — *B*, 11, 27 (1878).
- 45 NÖLTING, WITT et FOREL — *B*, 18, 2665 (1885).
- 46 WALLACH — *A*, 397, 191 (1913).
- 47 BÉHAL et CHOAY — *C. R.*, 118, 1211 (1894) et *Soc. Chim.*, [3], 11, 209 (1894).
- 48 WURTZ — *A*, 147, 373 (1868).
- 49 STEINKOPF et HÖPNER — *Prak Chem.*, 113, 141 (1926).
- 50 JACOBSEN — *B*, 11, 28 (1878).
- 51 JACOBSEN — *B*, 11, 24 (1878).
- 52 JACOBSEN — *B*, 18, 3464 (1885).
- 53 JACOBSEN — *B*, 11, 25 (1878).
- 54 MÖSCHNER — *B*, 33, 742 (1900).
- 55 TÖHL — *B*, 18, 2562 (1885).
- 56 NÖLTING et FOREL — *B*, 18, 2673 (1885).
- 57 KNECHT et HIBBERT — *B*, 37, 3478 (1904).
- 58 BLANKSMA — *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 20, 422 (1901).
- 59 SEMPOTOWSKI — *B*, 22, 2674 (1889).
- 60 BÉHAL et CHOAY — *C. R.*, 118, 422 (1894).
- 61 SEMPOTOWSKI — *B*, 22, 2665 (1889).
- 62 CLEMMENSEN — *B*, 47, 53 (1914).
- 63 FITTIG et KIESOW — *A*, 156, 251 (1889).
- 64 BEILSTEIN et KUHLBERG — *A*, 156, 211 (1889).
- 65 TÖHL — *B*, 18, 362 (1885).
- 66 NÖLTING et FOREL — *B*, 18, 2679 (1885).
- 67 CARLINFANTI et GERMAIN — *Atti della Reale Accademia dei Lincei*, [5], 19 II, 239, (1910).
- 68 ARMSTRONG et WILSON — *Chemical News*, 83, 46 (1901).
- 69 CLEMMENSEN — *B*, 47, 54 (1914).
- 70 v AUWERS et MAUSS — *A*, 460, 272 (1928).
- 71 MORGAN et PETTET — *J. S. C. I.*, 54, 23 T (1935).
- 72 JACOBSEN — *B*, 17, 161 (1884).
- 73 EDLER — *B*, 18, 630 (1885).
- 74 v AUWERS et SAURWEIN — *B*, 55, 2388 (1922).

- 75 MORGAN et PETTET — J. S. C. I., 54, 21 T (1935).
- 76 JACOBSEN — B, 19, 1219 (1886).
- 77 KRUBER et SCHMITT — B, 64, 2275 (1931).
- 78 MORGAN et PETTET — Chem. Soc., 421 (1934).
- 79 KRUBER et SCHMITT — B, 64, 2276 (1931).
- 80 KRUBER et SCHMITT — B, 64, 2277 (1931).
- 81 YOUNG — Chem. Soc., 55, 484 (1889).
- 82 PERKIN — Chem. Soc., 69, 1248 (1896).
- 83 TIMMERMANS — Chemisches Zentralblatt, II, 1015 (1911).
- 84 JANTZEN — Dechema Monographie, 48, 135 (1932).
- 85 ALTSCHUL et v. SCHNEIDER — Phys. Chem., 16, 24 (1895).
- 86 SKRAUP — Monatshefte für Chemie, 2, 145 (1881).
- 87 WALDEN — Phys. Chem., 59, 401 (1907).
- 88 THOLE — Phys. Chem., 74, 685 (1910).
- 89 PERKIN — Chem. Soc., 69, 1214 (1896).
- 90 DECKER — B, 36, 2571 (1903).
- 91 VANZETTI et GAZZABIN — Gazz., 46, I, 149 (1916).
- 92 HOOGEWERFF et VAN DORP — Recueil des Travaux Chimiques
des Pays-Bas, 1, 14 (1882).
- 93 KRAKAU — Soc. Russe, 17, 365 (1885).
- 94 LELLMANN et ALT — A, 237, 323 (1887).
- 95 DOEBNER et v. MILLER — B, 14, 2816 (1881).
- 96 SKRAUP — Monatshefte für Chemie, 2, 139 (1881).
- 97 WALLACH et WÜSTEN — B, 16, 2008 (1883).
- 98 PICTET et BUNZL — B, 22, 1848 (1889).
- 99 HELLER et SOURLIS — B, 41, 2701 (1908).
- 100 CIAMICIAN et SILBER — B, 38, 3816 (1905).
- 101 HELLER et SOURLIS — B, 41, 2702 (1908).
- 102 DOEBNER et v. MILLER — B, 16, 2468 (1883).
- 103 QUINCKE — B, 21, 1455 (1888).
- 104 BEHR et VAN DORP — A, 172, 265 (1874).
- 105 SCHÖNBERG — B, 54, 2839 (1921).
- 106 MEYER et TANZEN — B, 46, 3193 (1913).
- 107 QUINCKE — B, 20, 610 (1887).
- 108 v. AUWERS et FRÜHLING — A, 422, 200 (1921).
- 109 JEFREMOW — Soc. Russe, 50, 429 (1918) et 59, 376 (1927).
- 110 JEFREMOW — Soc. Russe, 50, 397 (1918).

- 111 BARIL et HAUBER — Am. Chem. Soc., 53, 1087 (1931).
- 112 QUINCKE — B, 20, 611 (1887).
- 113 ROWE et DAVIES — Chem. Soc., 117, 1346 (1920).
- 114 GRAEBE et BRIONES — A, 327, 80 (1903).
- 115 JANDRIER — C. R., 104, 1858 (1887).
- 116 BORSCHÉ et BOTHE — B, 41, 1940 (1908).
- 117 v. NIEDERHAÜSERN — B, 15, 1121 (1882).
- 118 HOFFMEISTER — A, 159, 211 (1874).
- 119 GRAEBE et ULLMANN — B, 29, 1877 (1896).
- 120 KREYSLER — B, 18, 1720 (1885).
- 121 KLINKHARDT — Prak. Chem., [2], 25, 44 (1901).
- 122 GOLDSCHMIEDT — Monatshefte für Chemie, 4, 127 (1883).
- 123 SABATIER et MAILHE — C. R., 151, 493 (1910).
- 124 GALEWSKY — A, 264, 189 (1891).
- 125 KRAEMER et WEISSGERBER — B, 34, 1663 (1901).
- 126 GOLDSCHMIEDT et v. SCHMIDT — Monatshefte für Chemie, 2, 14
(1881).
- 127 BORSCHÉ et BOTHE — B, 41, 1941 (1908).
- 128 DIELS — B, 34, 1759 (1901).
- 129 DELACRE — Soc. Chim., [3], 27, 878 (1902).
- 130 WEISSGERBER — B, 34, 1660 (1901).
- 131 FISCHER et SCHMIDT — B, 27, 2788 (1894).
- 132 BERTHELOT — A. Ch. Ph., [4], 12, 223 (1867).
- 133 CAPPER et MARSH — Chem. Soc., 724 (1926).
- 134 MORTIMER et MURPHY — Industrial and Engineering Chemistry,
15, 1141 (1923).
- 135 ZÉLINSKY, TITZ et GAWERDOWSKAJA — B, 59, 2591 (1926).
- 136 BARBIER — A. Ch. Ph., [5], 7, 487 (1876).
- 137 FITTIG et SCHMITZ — A, 193, 136 (1878).
- 138 STRASBURGER — B, 17, 408 (1884).
- 139 MOORE et HUNTRESS — Am. Chem. Soc., 49, 2621 (1927).
- 140 LOEVENICH et LOESER — Prak. Chem., [2], 116, 326 (1927).
- 141 GOTH — B, 61, 1460 (1928).
- 142 LINDNER, SCHMITT et ZAUNBAUER — Monatshefte für Chemie, 72,
216-22 (1939).
- 143 KRUBER et SCHMIEDEN — B, 72, 655 (1939).
- 144 MOSCHNER — B, 34, 1258 (1901).

- 145 KAHLES — B, 75, 1315 (1942).
146 v. AUWERS et SAURWEIN — B, 55, 2374 et 2382 (1922).
147 KRUBER et MARX — B, 73, 1177 (1940).
148 v. AUWERS et WIENERS — B, 58, 2817 (1925).
149 v. AUWERS et WIENERS — B, 58, 2818 (1925).
150 MOSCHNER — B, 33, 739 (1900).
151 NEUNHOEFFER — B, 68, 1780 (1935).
152 KRUBER et MARX — B, 73, 1176 (1940).
153 JANNASCH et RATHJEN — B, 32, 2392 (1899).
154 v. AUWERS et MAUSS — A, 460, 277 (1928).
154 bis FIESER et LATHROP — Am. Chem. Soc., 58, 2050 (1936).
155 SCHAEFFER — A, 152, 281 (1869).
156 KENDALL — Am. Chem. Soc., 36, 1238 (1914).
157 KENDALL — Am. Chem. Soc., 38, 1316 (1916).
158 MARCHETTI — Gazz., 12, 503 (1882).
159 FICHTER et GAGEUR — B, 39, 3337 (1906).
160 SCHAEFFER — A, 152, 282 (1869).
161 MAIKOPAR — Soc. Russe, 1, 124 (1869).
162 KURILOW — Phys. Chem., 23, 674 (1897).
163 MARCHETTI — Gazz., 12, 504 (1882).
164 FITTIG et LIEBMANN — A, 255, 263 (1889).
165 LESSER — A, 402, 8 (1914).
166 CALDWELL et THOMPSON — Am. Chem. Soc., 61, 2354 (1939).
167 VESELY et PAC — Collec. des Trav. Chim. de Tchéco-Slovaquie,
2, 47, (1930).
168 VESELY et KAP — Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas, 44, 360
(1925).
169 FITTING et LIEBMANN — A, 255, 272 (1889).
170 LESSER — A, 402, 24 (1914).
171 FIESER et BRADSHER — Am. Chem. Soc., 61, 417 (1939).
172 STEIGER — Helvetica Chimica Acta, 13, 173 (1930).
173 ELBS et CHRIST — Prak. Chem., 106, 17 (1923).
174 VESELY et STURSA — Collec. des Trav. Chim. de Tchéco-Slo-
vaquie, 3, 328 (1931).
175 VESELY, STURSA, OLEJNICEK — Collec. des Trav. Chim. de Tché-
co-Slovaquie, 1, 493 (1929).
176 FIESER et DUNN — Am. Chem. Soc., 58, 575 (1936).

- 177 RUZIKA et MÖRGELI — *Helvetica Chimica Acta*, 19, 377 (1936).
- 178 DZIEWONSKI et WULFFSOHN — *Bulletin International de l'Académie Polonaise des Sciences et des Lettres*, A, 143 (1929).
- 179 KROLIPFEIFFER et SCHAEFER — B, 56, 625 (1923).
- 180 HÖCHSTER FARBWERKE — *Brevet allemand n° 161*, 450.
- 181 BETTI et MUNDICI — *Gazz.*, 36, II, 675 (1906).
- 182 FRIES et HÜBNER — B, 39, 442 (1906).
- 183 HEY et JACKSON — *Chem. Soc.*, 1783 (1936).
- 184 DZIEWONSKI et DRAGAN — *Bulletin International de l'Académie Polonaise des Sciences et des Lettres*, A, 398 (1934).
- 185 WINDAUS et SCHIELE — B, 56, 848 (1923).
- 186 IRVIN et HORNER — *Am. Chem. Soc.*, 60, 676 (1938).
- 187 IPATIEFF et DOLGOFF — *Soc. Chim.*, 45, 956 (1929).
- 188 BARGELLINI et SILVESTRI — *Gazz.*, 37, II, 412 (1907).
- 189 BETTI et MUNDICI — *Gazz.*, 36, II, 658 (1906).
- 190 COOK et LAWRENCE — *Chem. Soc.*, 817 (1937).
- 191 VESELY et STURSA — *Collec. des Trav. Chim. de Tchéco-Slovaquie*, 6, 137 (1934).
- 192 DZIEWONSKI et OTTO — *Bulletin International de l'Académie Polonaise des Sciences et des Lettres*, A, 201 (1935).
- 193 FIESER, HARTWELL et SELIGMAN — *Am. Chem. Soc.*, 58, 1223 (1936).
- 194 DZIEWONSKI, SCHOENOWNA et WALDMANN — B, 58, 1214 (1925).
- 195 DZIEWONSKI et KOWALEZYK — *Bulletin International de l'Académie Polonaise des Sciences et des Lettres*, A, 559 (1935).
- 196 VESELY et STURSA — *Collec. des Trav. Chim. de Tchéco-Slovaquie*, 5, 170 (1933).
- 197 HAWORTH et SHELDRIK — *Chem. Soc.*, 1950 (1934).
- 198 DARZENS et LEVY — *C. R.*, 200, 469 (1935).
- 199 JACOBSEN — B, 21, 2829 (1888).
- 200 NÖLTING et PICK — B, 21, 3154 (1888).
- 201 GATTERMANN — A, 357, 327 (1907).
- 202 MORGAN et PETTET — *J. S. C. I.*, 54, 24 T (1935) — (Intervention du Dr. H. G. SHATWELL).
- 203 OGLIALORO et FORTE — *Gazz.*, 20, 508 (1890).
- 204 GABRIEL — B, 14, 923 (1881).
- 205 SEMPOTOWSKI — B, 22, 2672 (1889).

- 206 STOERMER et KAHLERT — B, 35, 1631 (1902).
207 PATERNO et SPICA — Gazz., 6, 535 (1867).
208 WISLICENUS et KÖNIG — A, 275, 350 (1893).
209 WEISSGERBER — B, 44, 1445 (1911).
210 HÜCKEL, SACHS, YANTSCHULEWITSCH et NEDERL — A, 518, 155
(1935).
211 LADENBURG et ROTH — B, 18, 914 (1885).
212 EGUCHI — Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2, 182
(1927).
213 IHLDER — Ang. Chem., 17, 524 (1904).
214 GARRETT et SMYTHE — Chem. Soc., 81, 452 (1902).
215 LADENBURG — A, 247, 37 (1888).
216 EGUCHI — Bulletin of the Chemical Society of Japan, 3, 241
(1928).
217 LADENBURG — A, 247, 35 (1888).
218 LADENBURG — A, 247, 36 (1888).
219 AUWERS — B, 17, 2982 (1884).
220 FICHTER et BRUNNER — Soc. Chim., [4], 19, 286 (1916).
221 FICHTER et ACKERMANN — Helvetica Chimica Acta, 2, 597 (1919).
222 BAMBERGER et BRUN — B, 40, 1952 (1907).
223 AUWERS — B, 29, 1105 (1896).
224 HOFMANN — B, 17, 1918 (1884).
225 BAMBERGER — B, 36, 2038 (1903).
226 LIEBERMANN et KOSTANECKI — B, 17, 885 (1884).
227 REUTER — B, 11, 29 (1878).
228 AUWERS et MARWEDEL — B, 28, 2902 (1895).
229 BAMBERGER et BLANGEY — A, 384, 307 (1911).
230 WALLACH et HEUSLER — A, 243, 234 (1888).
231 AUWERS — B, 17, 2976 (1884).
232 GARRETT et SMYTHE — Chem. Soc., 83, 764 (1903).
233 HANTZSCH — A, 215, 33 (1882).
234 MOHLER — B, 21, 1014 (1888).
235 ECKERT — Monatshefte für Chemie, 38, 237 (1917).
236 GRISCHKEWITSCH, TROCHIMOWSKI et PAWLOWSKAJA — Soc. Russe,
45, 943 (1913).
237 EGUCHI — Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2, 183
(1927).

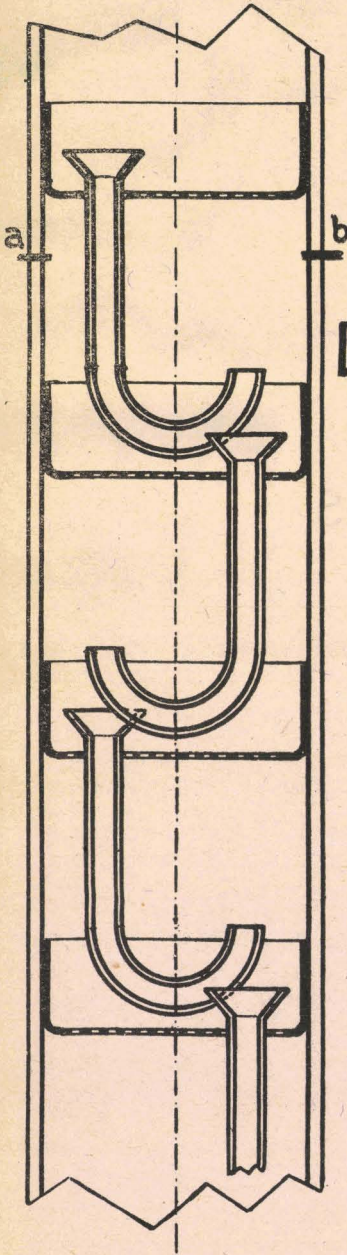
- 238 GARRETT et SMYTHE — Chem. Soc., 81, 455 (1902).
- 239 EGUCHI — Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2, 184 (1927).
- 240 DÜRKOPF — B, 21, 2715 (1888).
- 241 BAEYER et PICCARD — A, 384, 217 (1911).
- 242 PICTET et STEHELIN — C. R., 162, 876 (1916).
- 243 EGUCHI — Bulletin of the Chemical Society of Japan, 3, 242 (1928).
- 244 MOHLER — B, 21, 4011 (1888).
- 245 DÜRKOPF — B, 21, 2714 (1888).
- 246 IHLER — Ang. Chem., 17, 525 (1904).
- 247 LIEBMAN — B, 14, 1842 (1881) et 15, 150 (1882).
- 248 FISCHER et GRÜTZNER — B, 26, 1646 (1893).
- 249 MAZZARA — Gazz., 12, 332 et 505 (1882).
- 250 TCHITCHIBABINE — Annales de Chimie, 17, 316 (1942).
- 251 BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK — Brevet allemand n° 379.952.
- 252 GRIGNARD — Traité de Chimie Organique, Tome III, p. 48.
- 253 SENKOWSKI — B, 23, 2418 (1890) et 24, 2974 (1891).
- 254 ANSCHÜTZ et BECKERHOFF — B, 28, 407 (1895).
- 255 BOUVEAULT — Soc. Chim., [3], 17, 1020 (1897).
- 256 RUPE, BRAUN et v. ZEMBRUSKI — B, 34, 3522 (1901).
- 257 CLEMMENSEN — B, 46, 1837 (1913), et 47, 51 (1914).
- 258 HILL et GRAF — Am. Chem. Soc., 37, 1839 (1915).
- 259 MORGAN et PETTET — Chem. Soc., 420 (1934).
- 260 v. AUWERS, BUNDERMANN et WIENERS — A, 447, 162 (1926).
- 261 v. AUWERS et MAUSS — A, 460, 240 (1928).
- 262 CLEMMENSEN — B, 47, 60 et 61 (1914).
- 263 CLEMMENSEN — B, 47, 53 (1914).
- 264 LOUIS — B, 16, 105 (1883).
- 265 KELBE et PATHE — B, 19, 1547 (1886).
- 266 JACOBSEN — A, 146, 97 (1868).
- 267 JACOBSEN — A, 206, 200 (1881).
- 268 BAYRAC — Soc. Chim., [3], 13, 889 (1895).
- 269 ORGANIC SYNTHESSES, 5, 21 (New York 1925) — Voir aussi :
Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, t. V, 1^{er} supplément, p. 154 (4^e Edit.).
- 270 DZIEWONSKI, SCHOENOWNA et WALDMANN — B, 58, 1212 (1925).

- 271 JACOBSEN — A, 195, 269 (1879).
272 BIEDERMANN et LEDOUX — B, 8, 250 (1875)
273 NAUTA et WUIS — Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas, 57,
41 (1938).
274 BOYD — Chem. Soc., 107, 1542 (1915).
275 PORTER et THURBER — Am. Chem. Soc., 43, 1194 (1921).
-

FIGURES



Vue s' f



COLONNE DE RECTIFICATION

DÉTAIL DES PLATEAUX

Coupe s' a-b

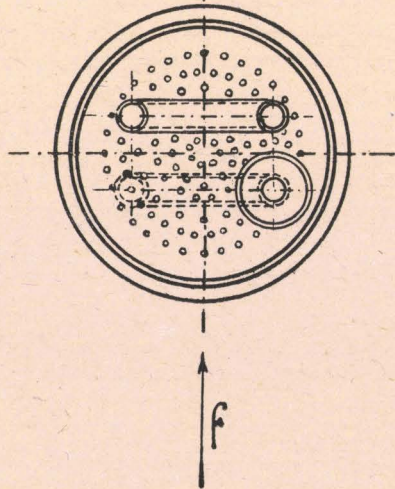
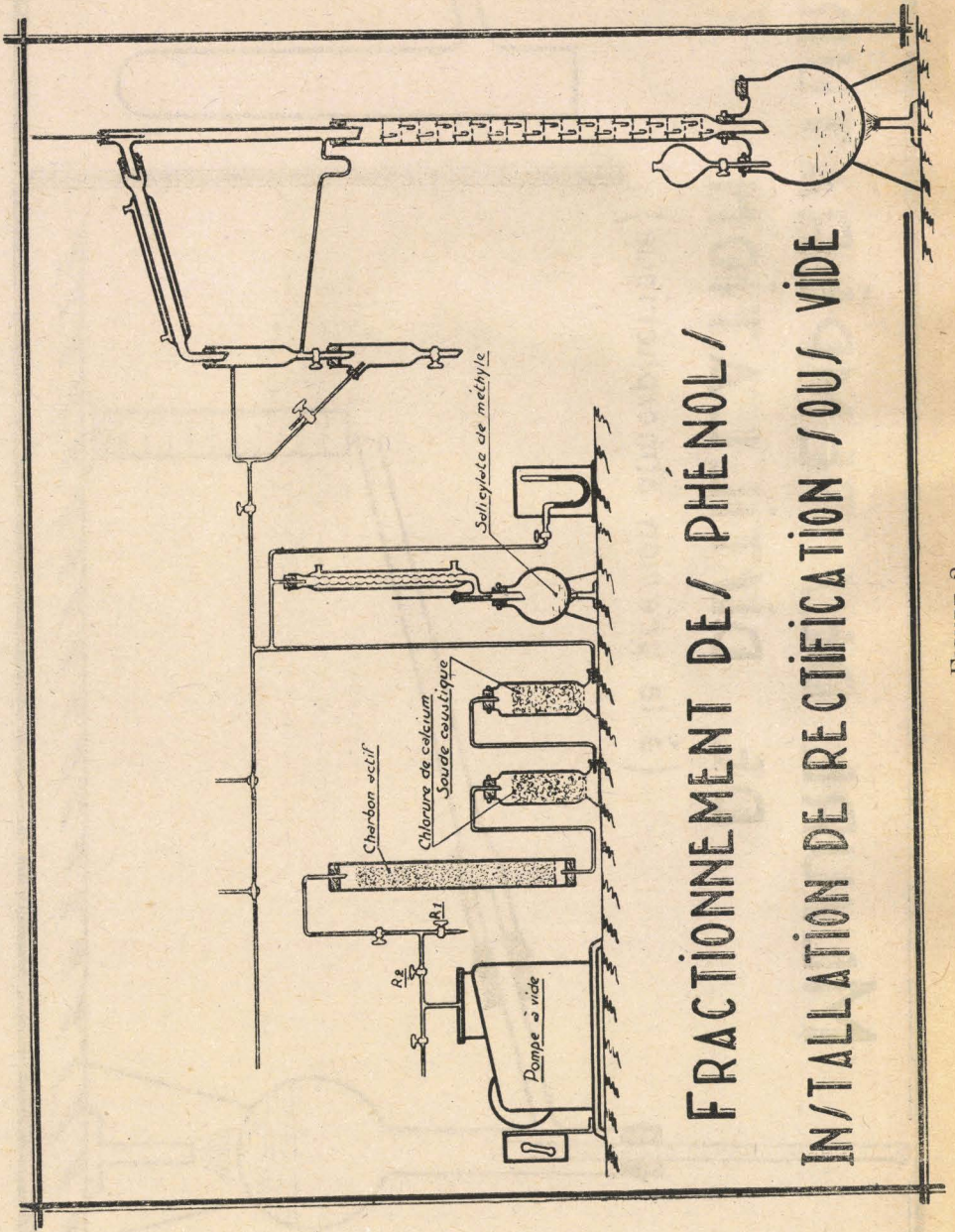


FIGURE 1



FRACTIONNEMENT DES PHÉNOLS
INSTALLATION DE RÉTIFICATION SOUS VIDE

FIGURE 2

ME/URE DE/ TEMPÉ/ATURE/ DE D/ILLATION

(à la pression atmosphérique)

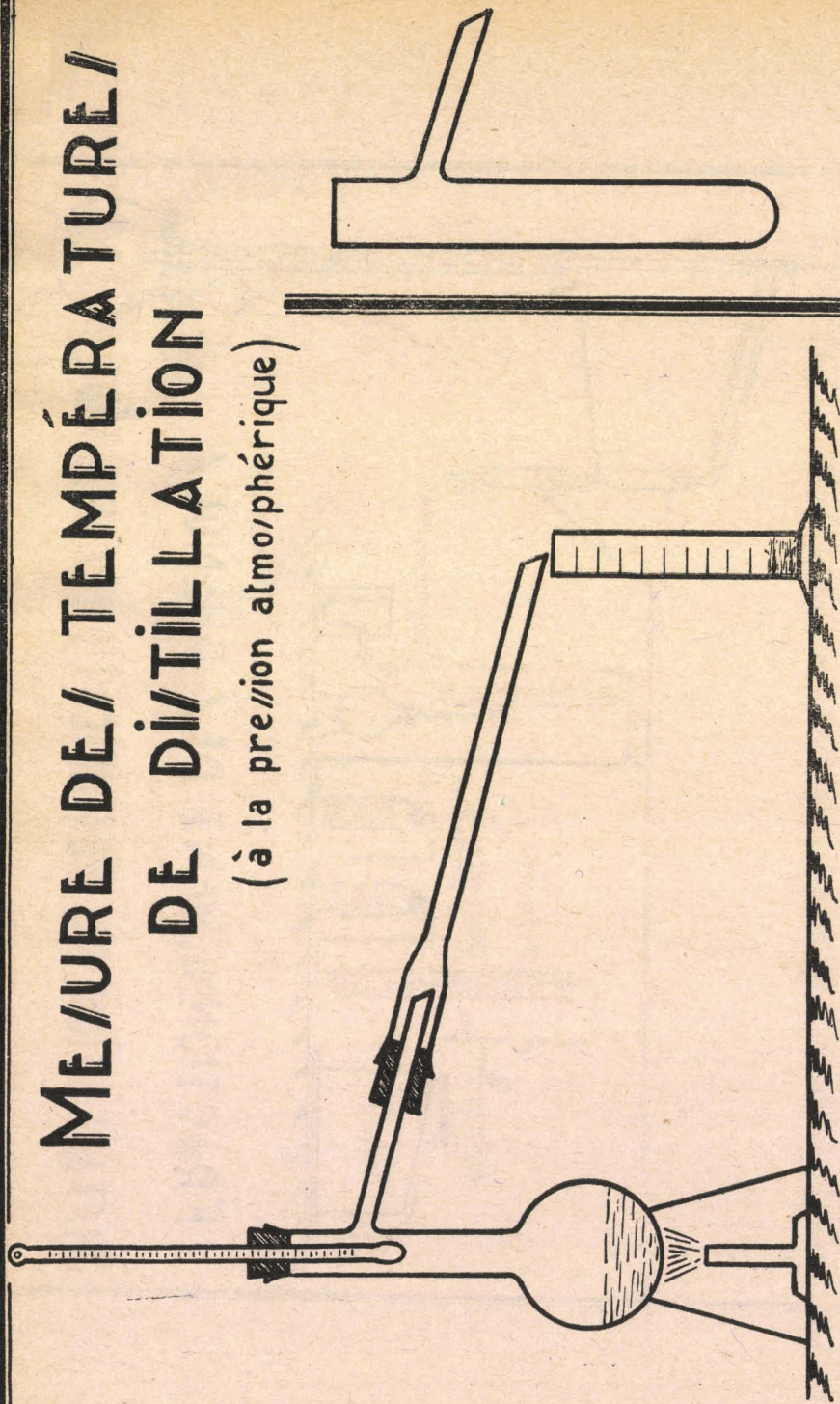


FIGURE 3

FIGURE 4

ME/URE DE/ POINT/ D'ÉBULLITION /OU/ VIDE

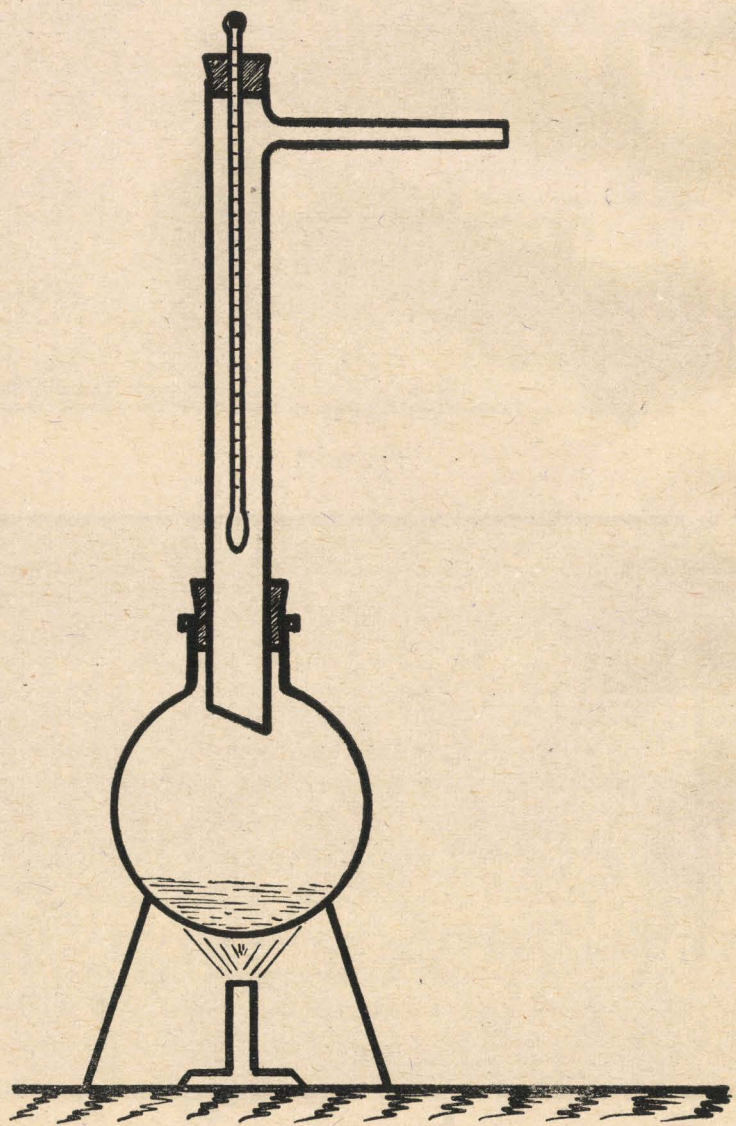


FIGURE 5

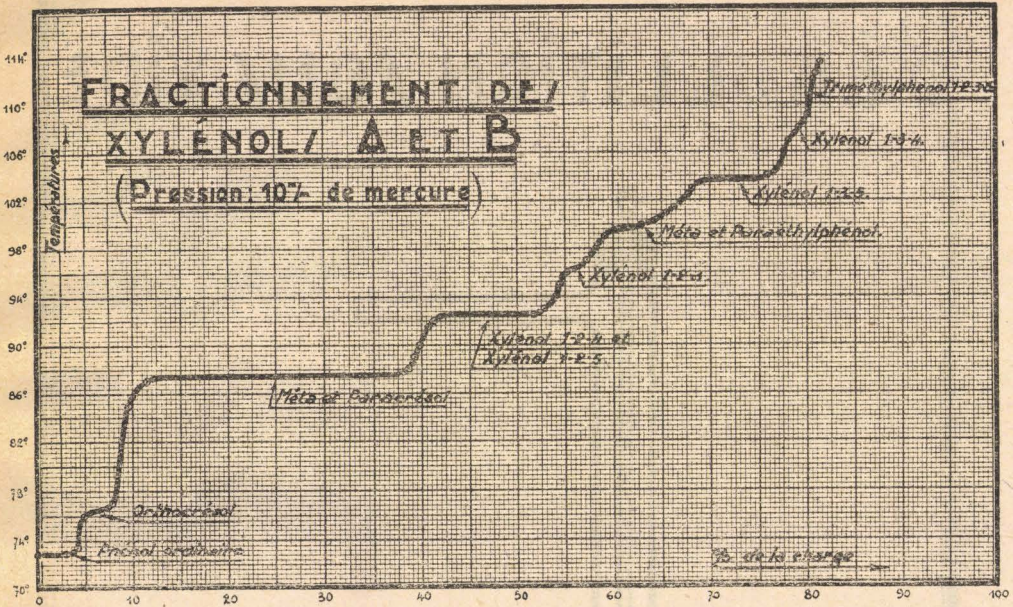


FIGURE 6

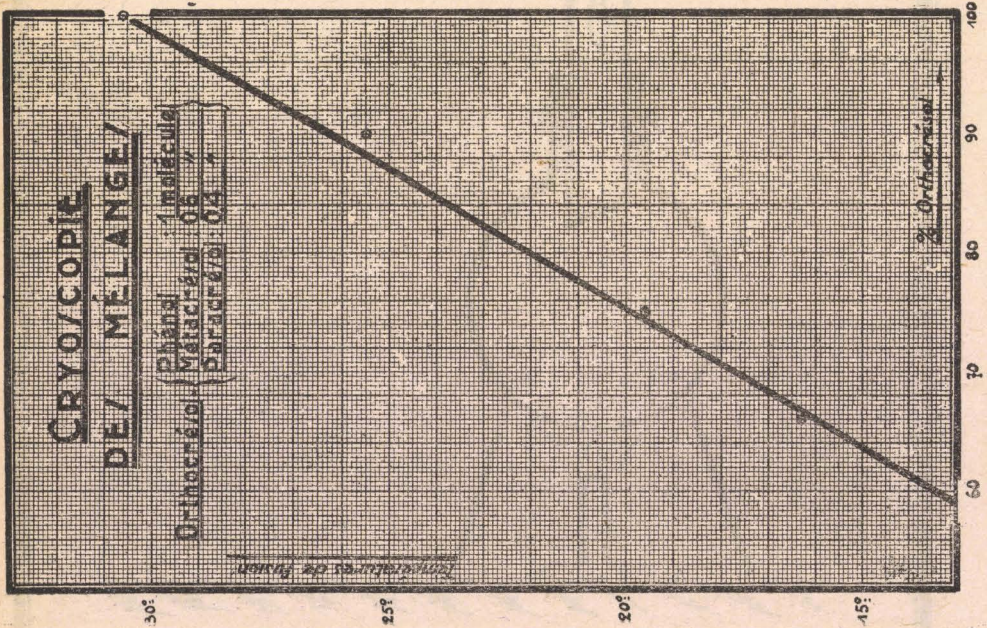


FIGURE 7

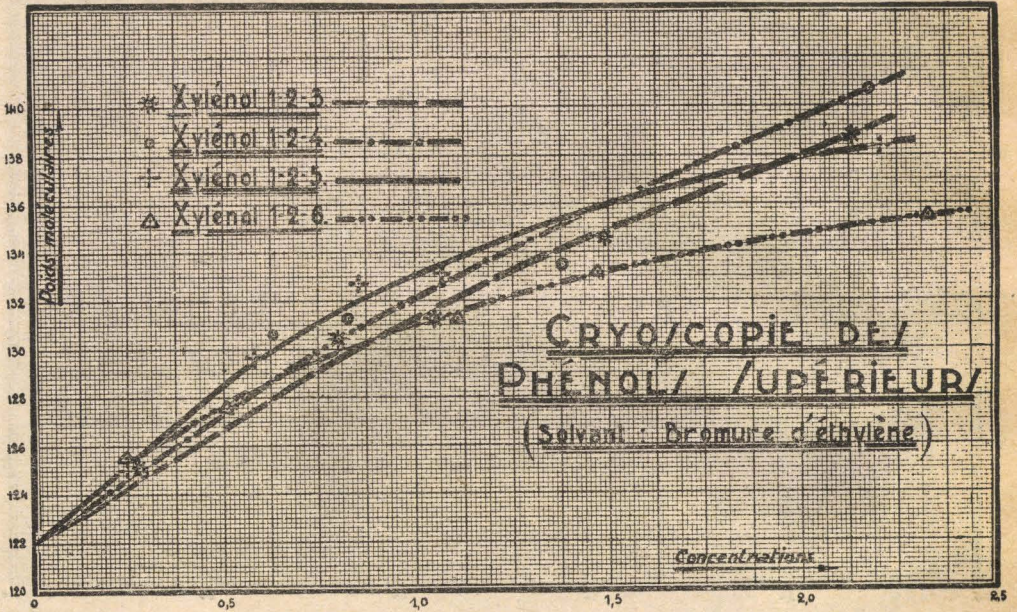


FIGURE 8

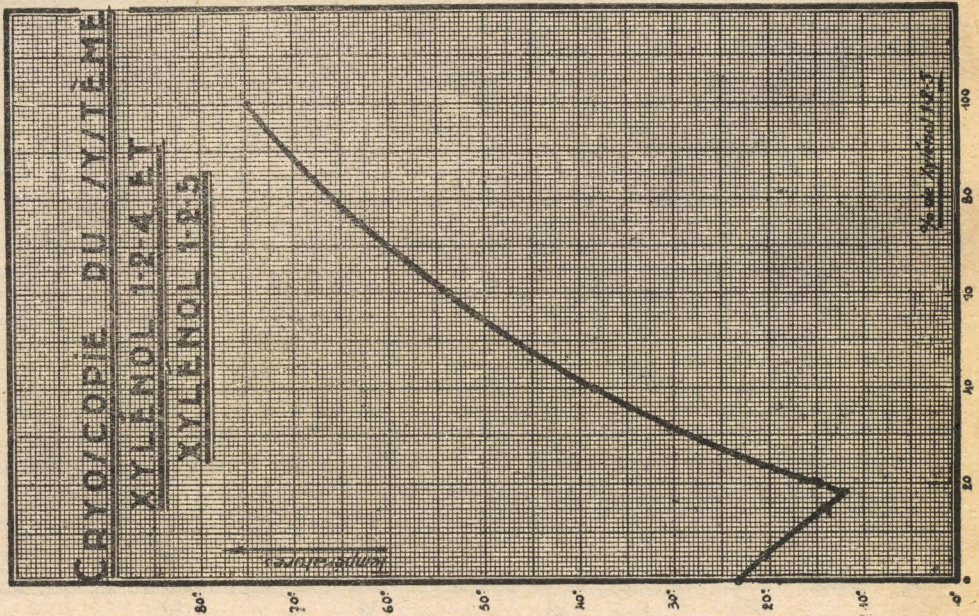


FIGURE 9

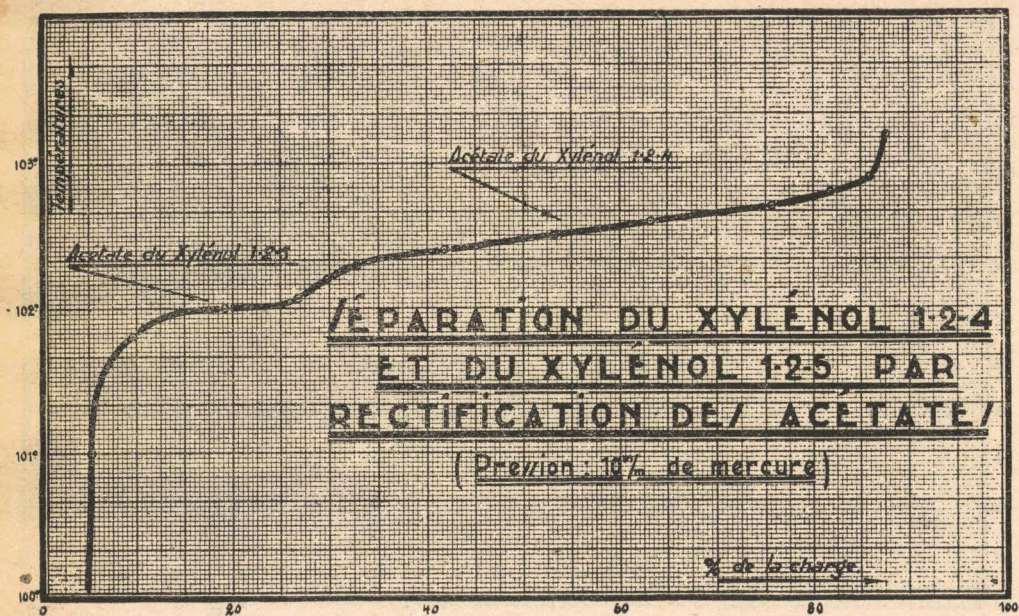


FIGURE 10

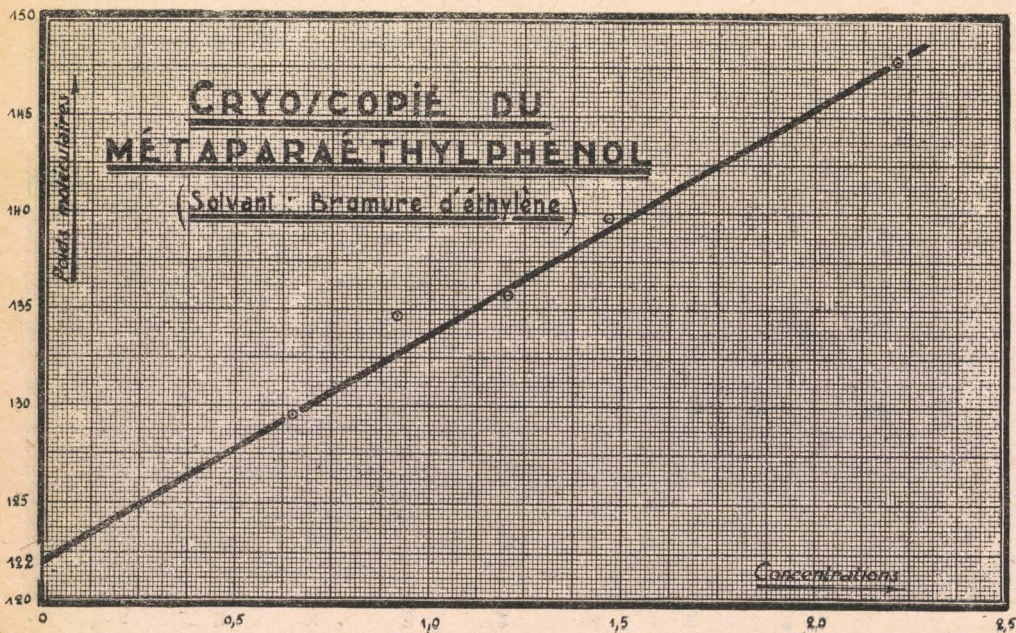


FIGURE 11

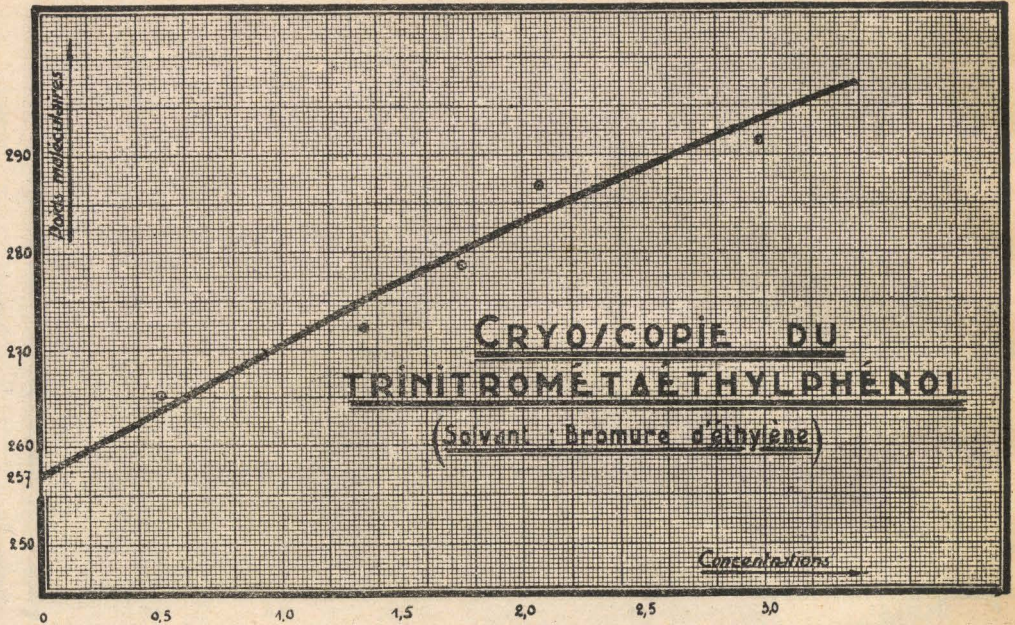


FIGURE 12

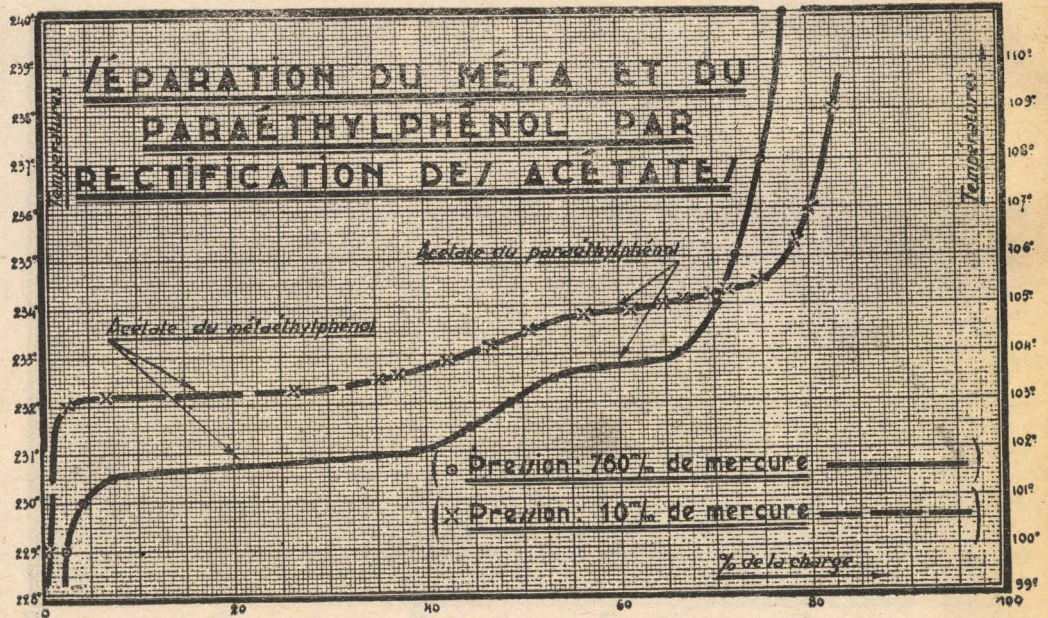


FIGURE 13

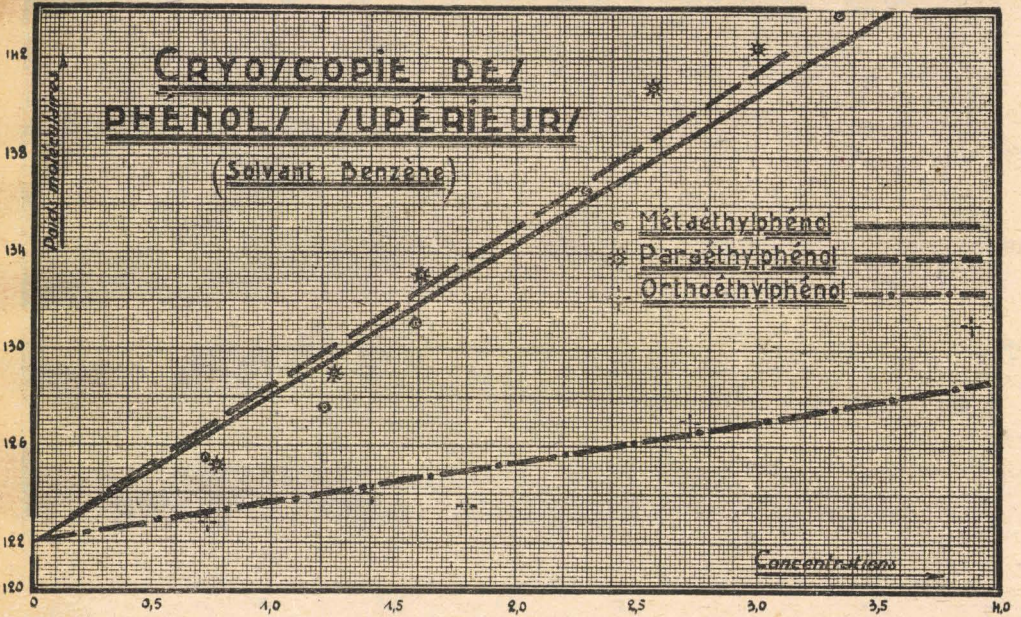


FIGURE 14

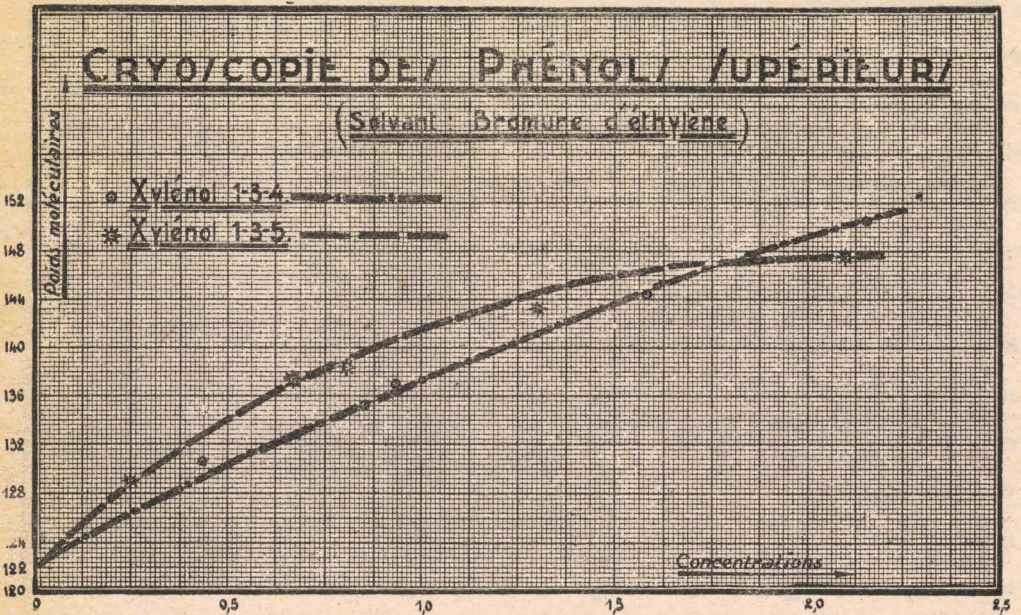


FIGURE 15

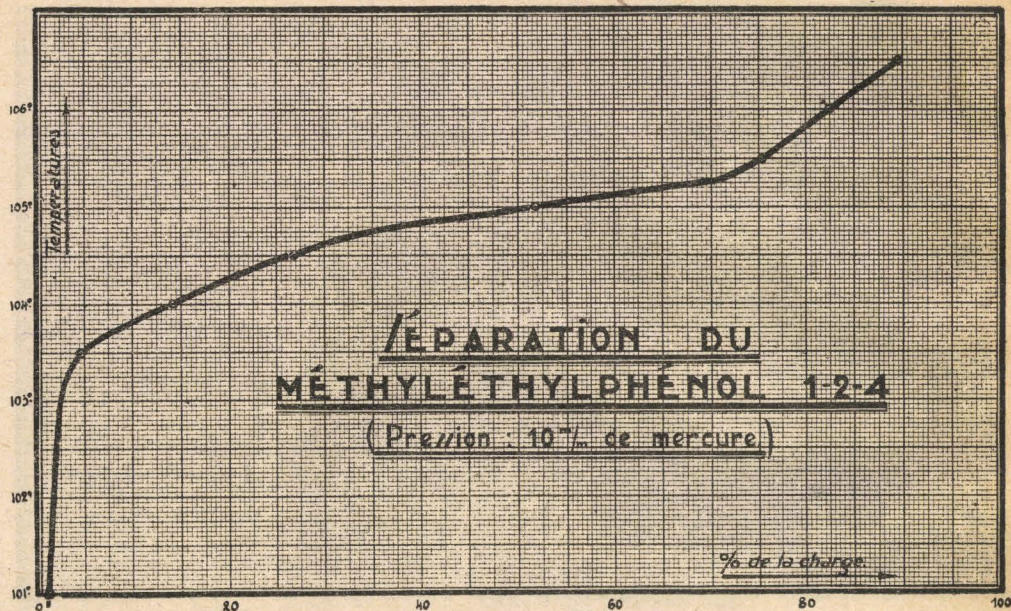


FIGURE 16

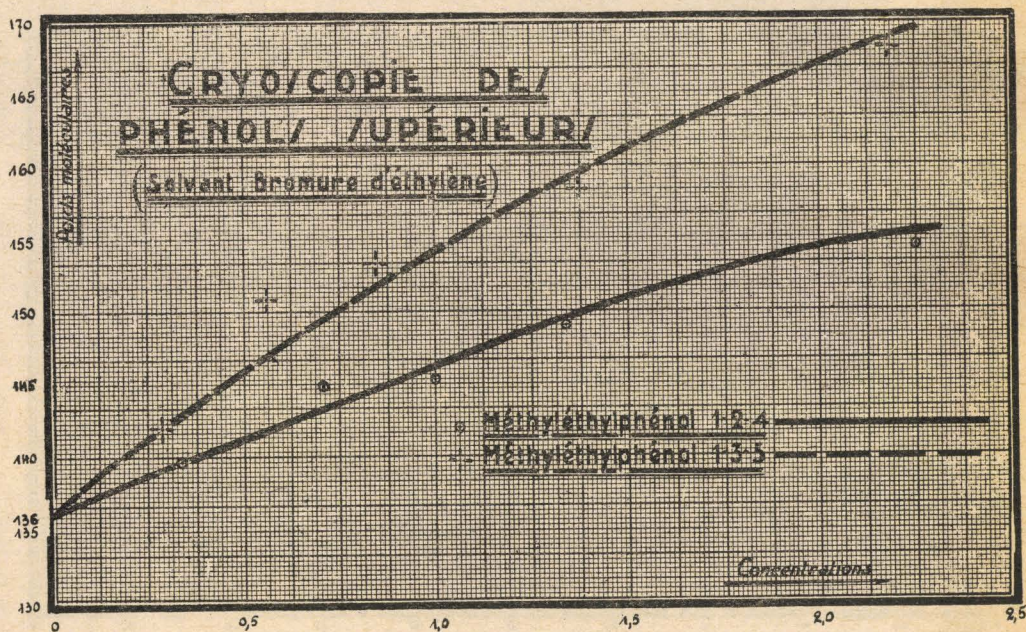


FIGURE 17

FIGURE 19

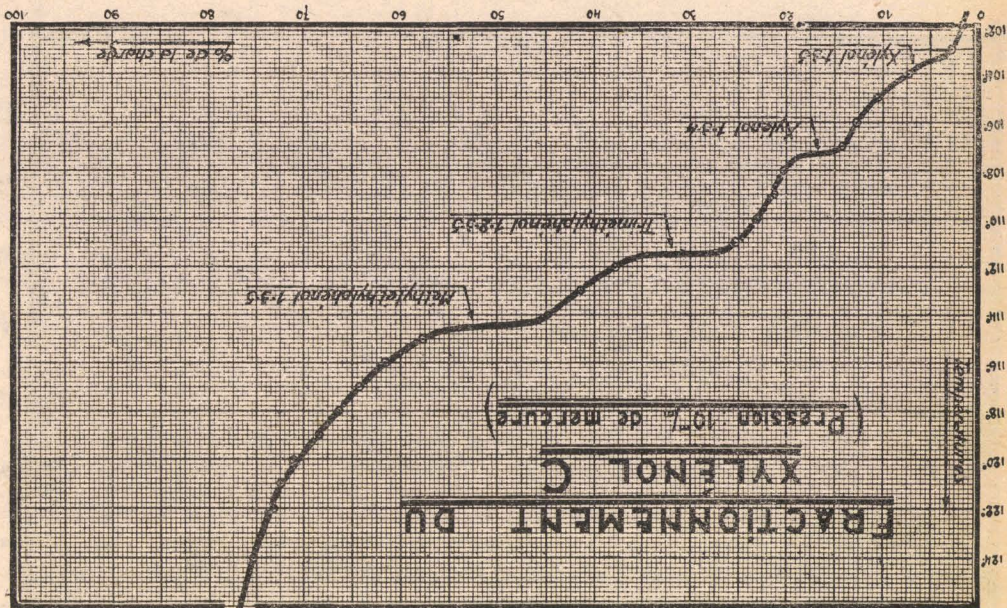
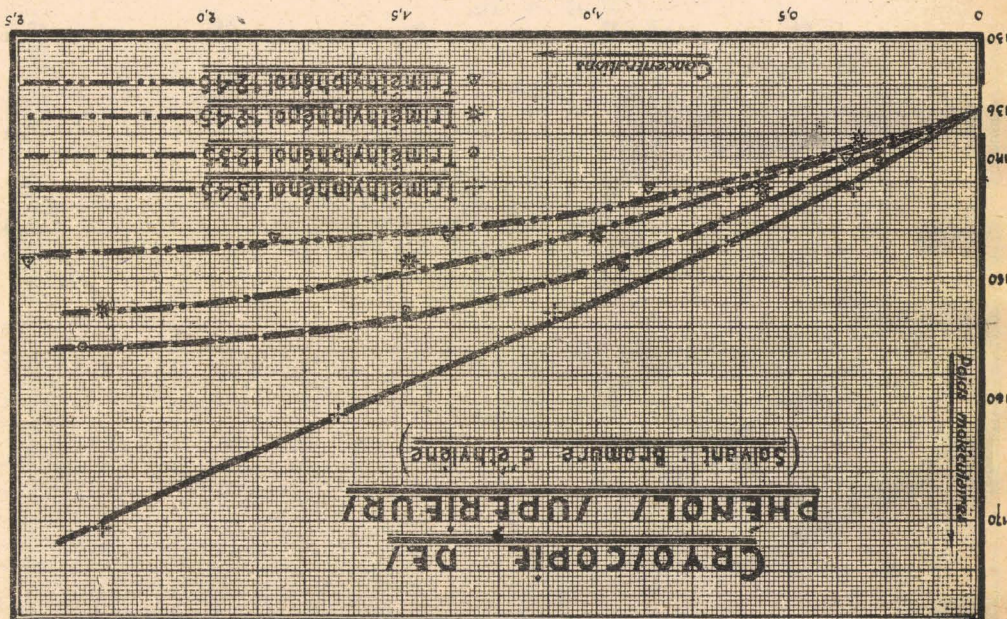


FIGURE 18



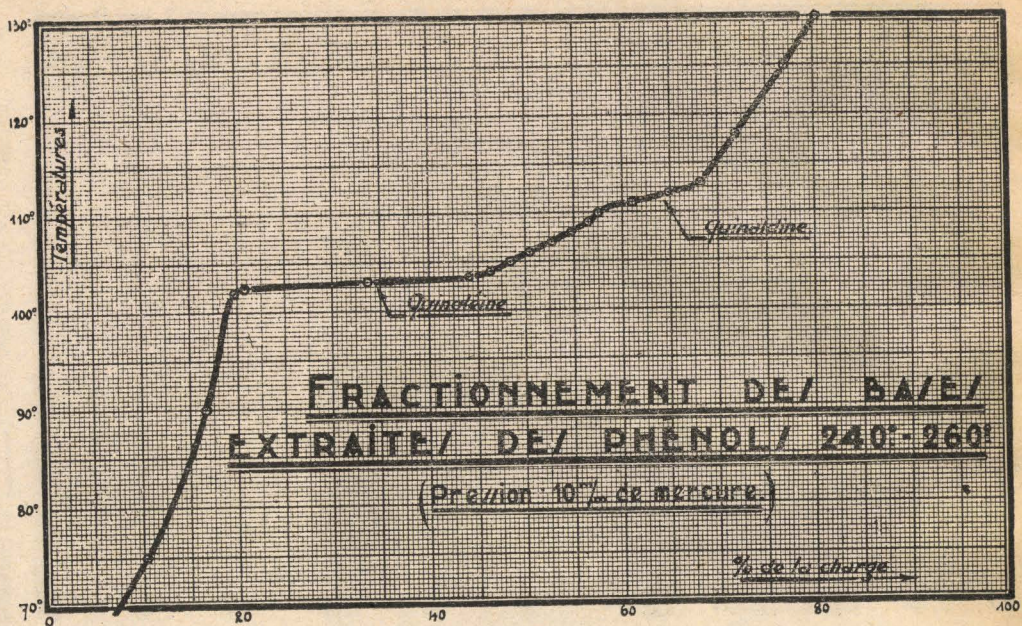


FIGURE 20

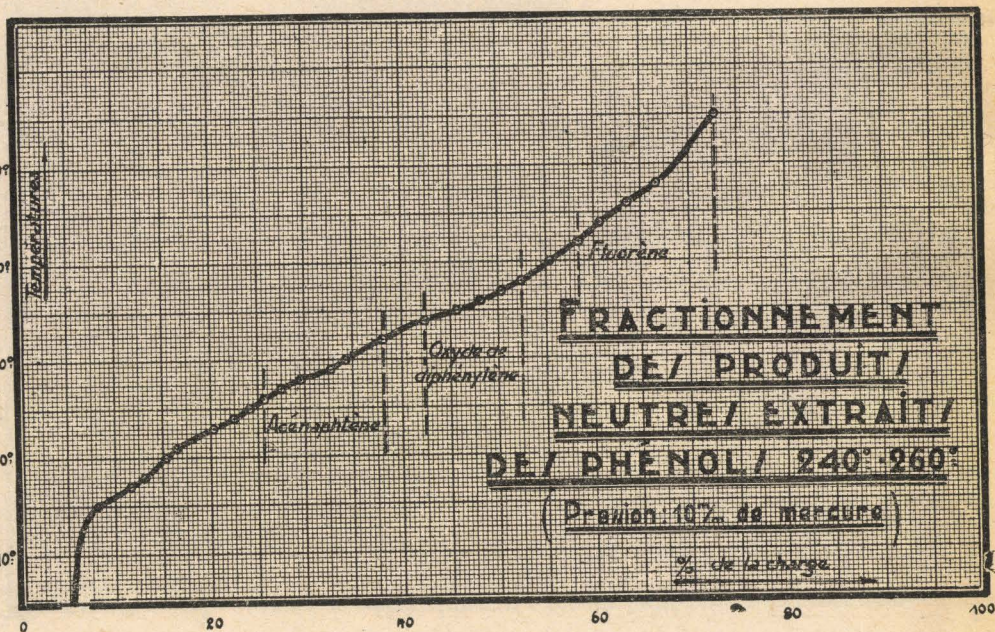


FIGURE 21

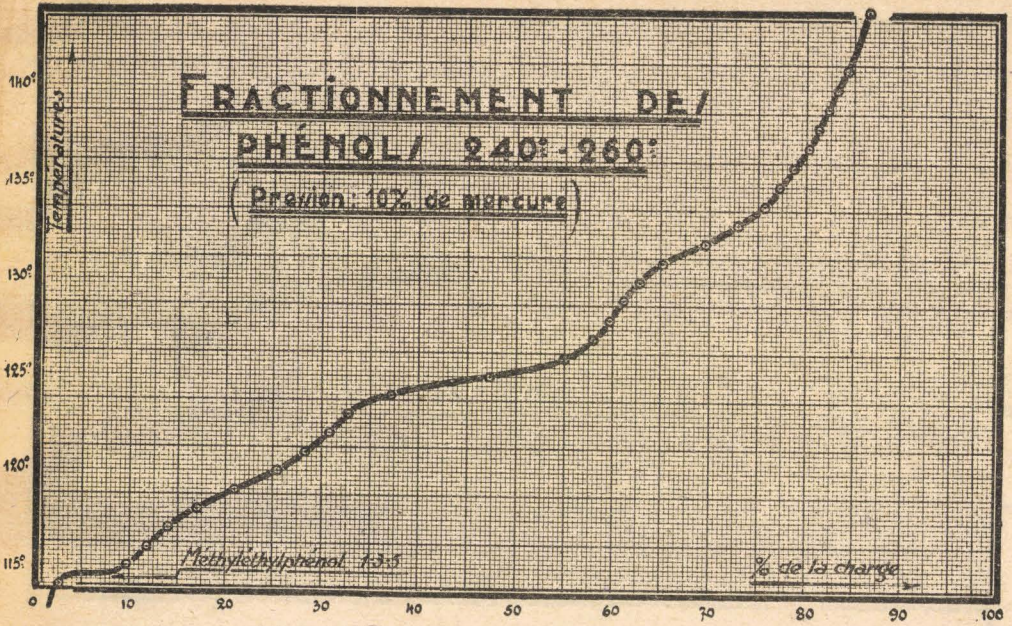


FIGURE 22

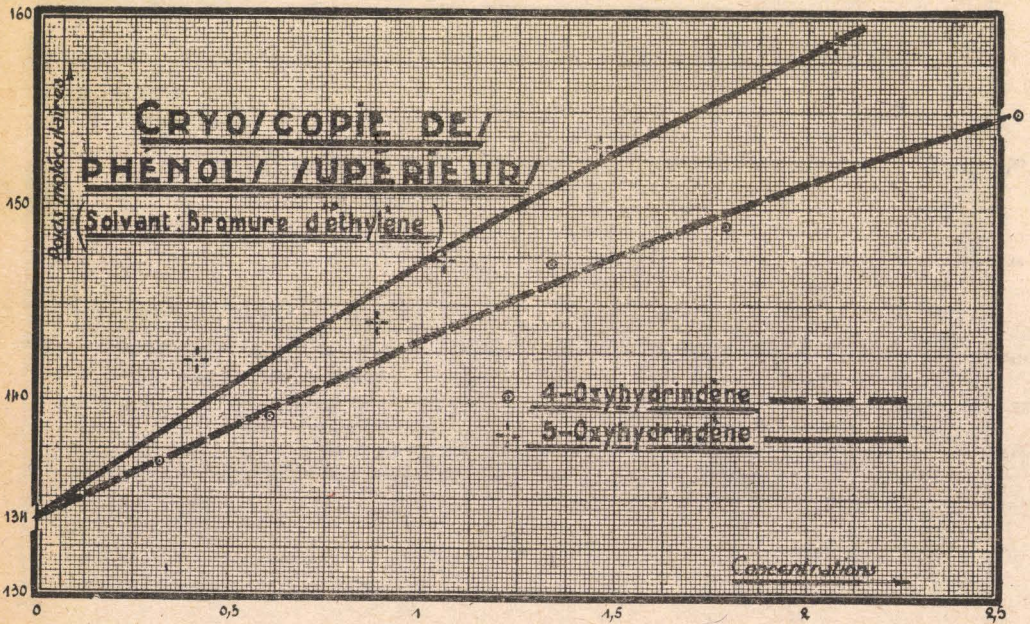


FIGURE 23

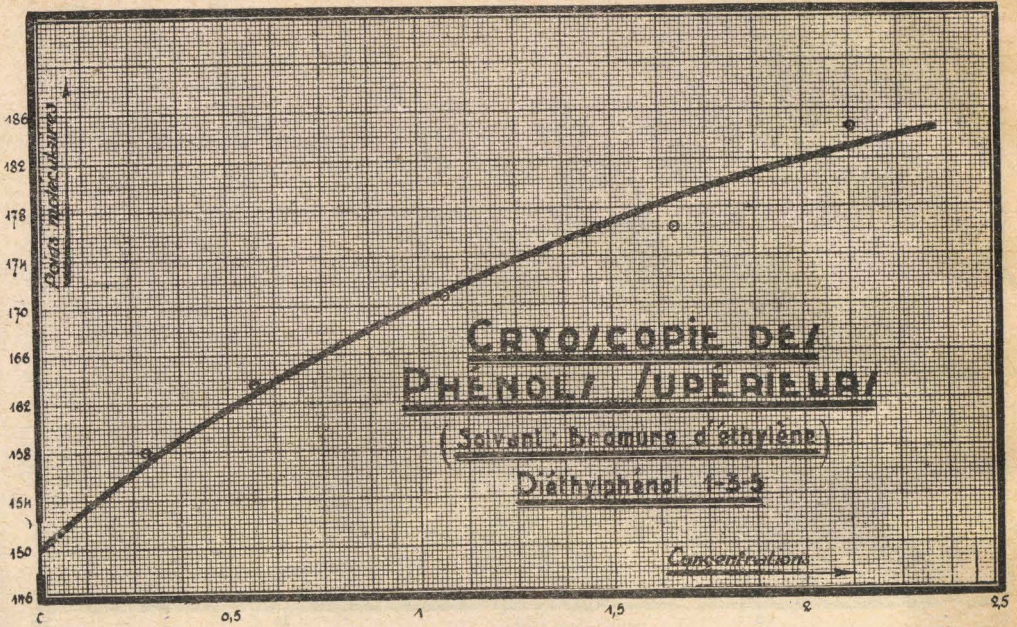


FIGURE 24

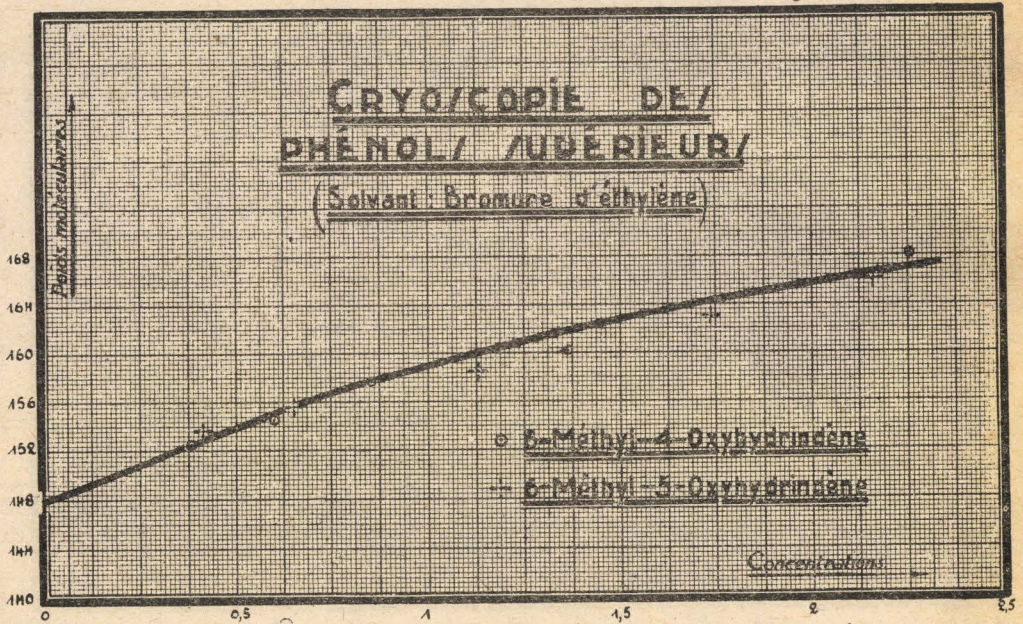


FIGURE 25

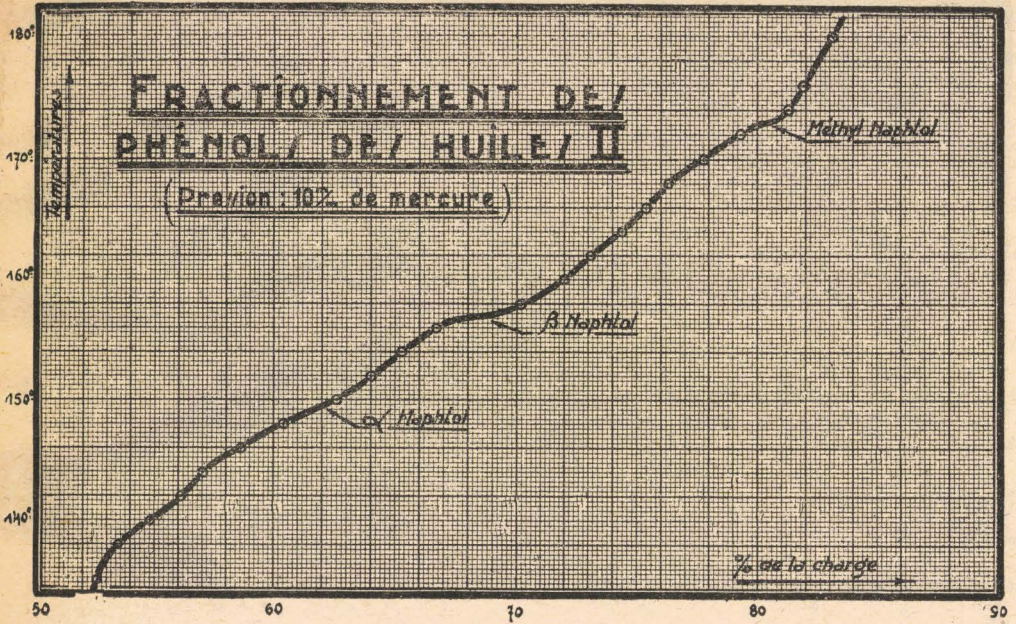


FIGURE 26

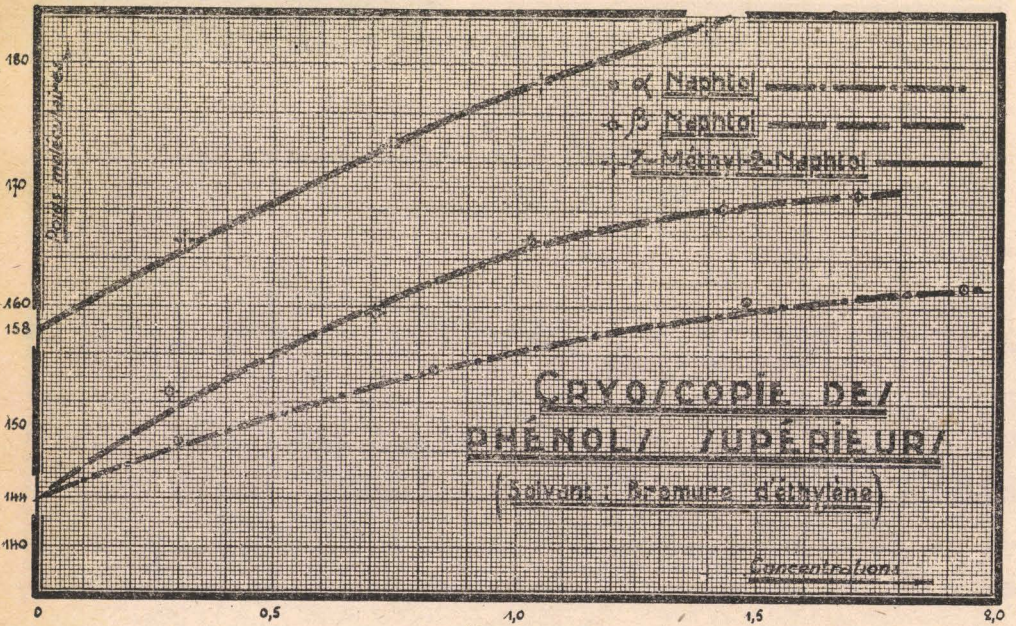


FIGURE 27

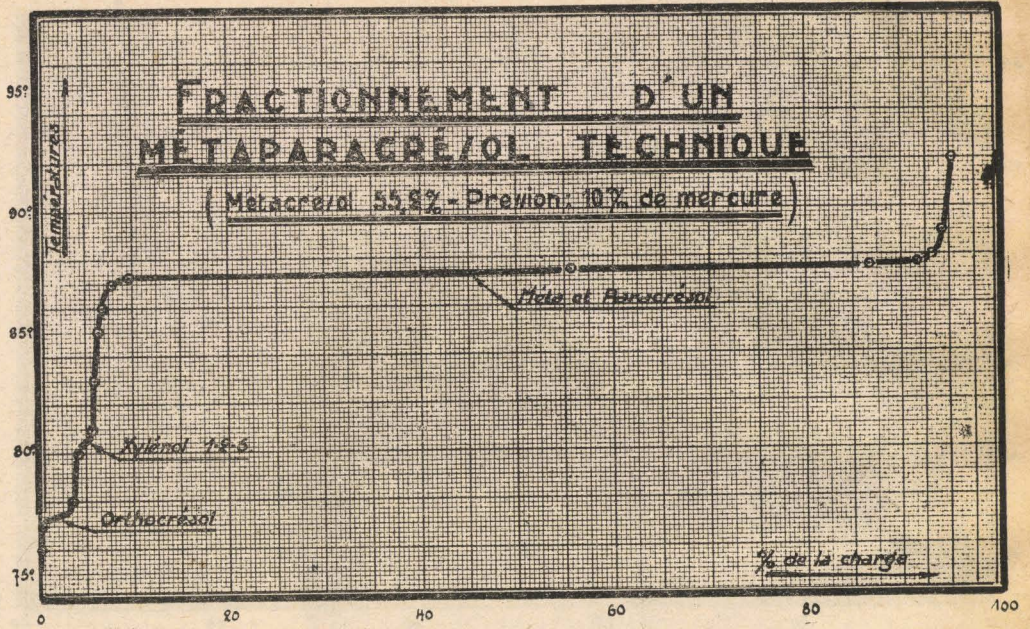


FIGURE 28

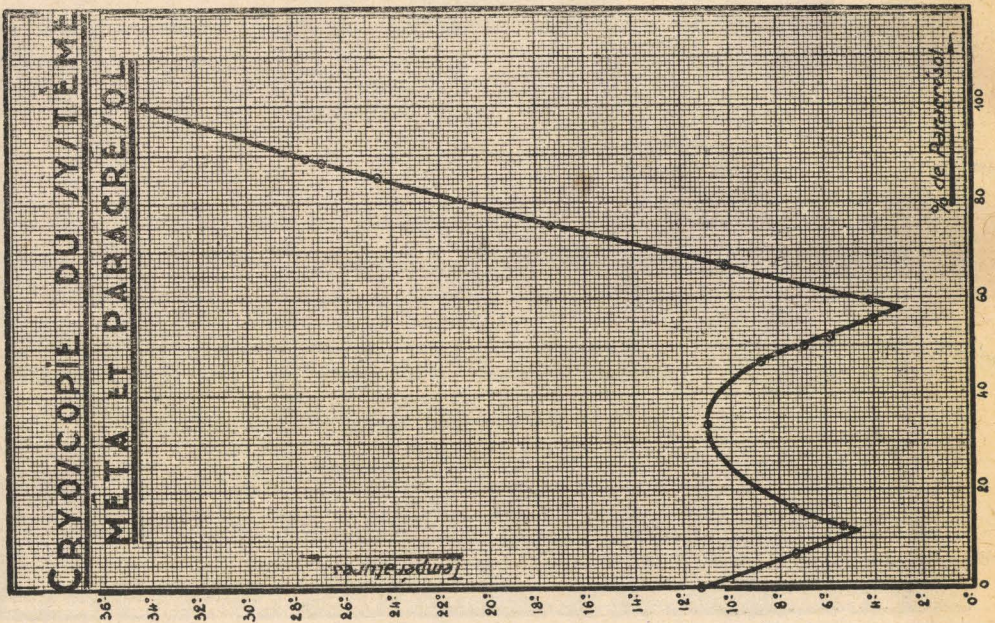


FIGURE 29

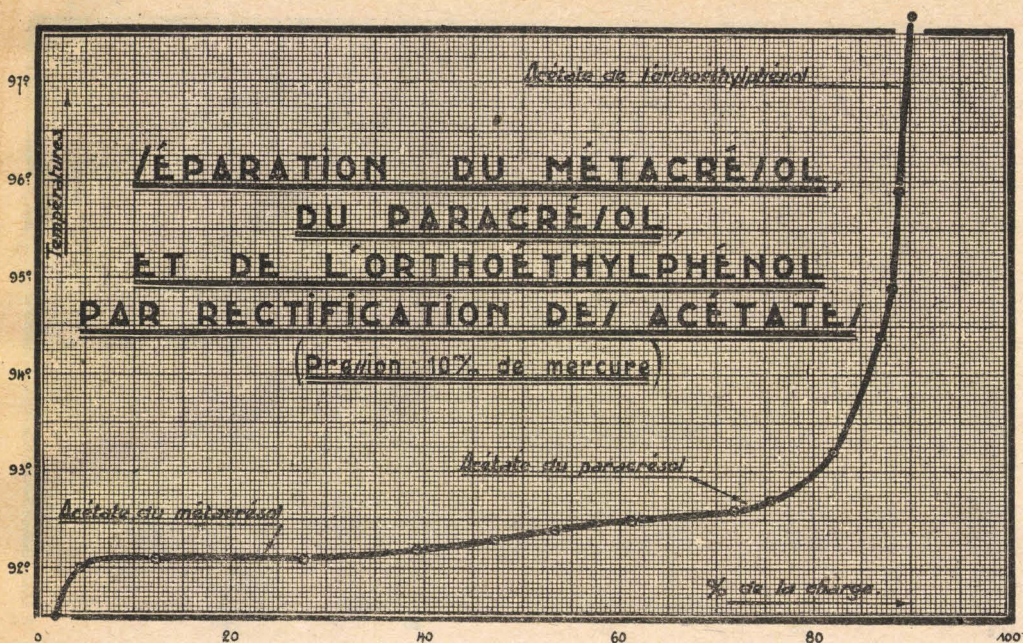


FIGURE 30

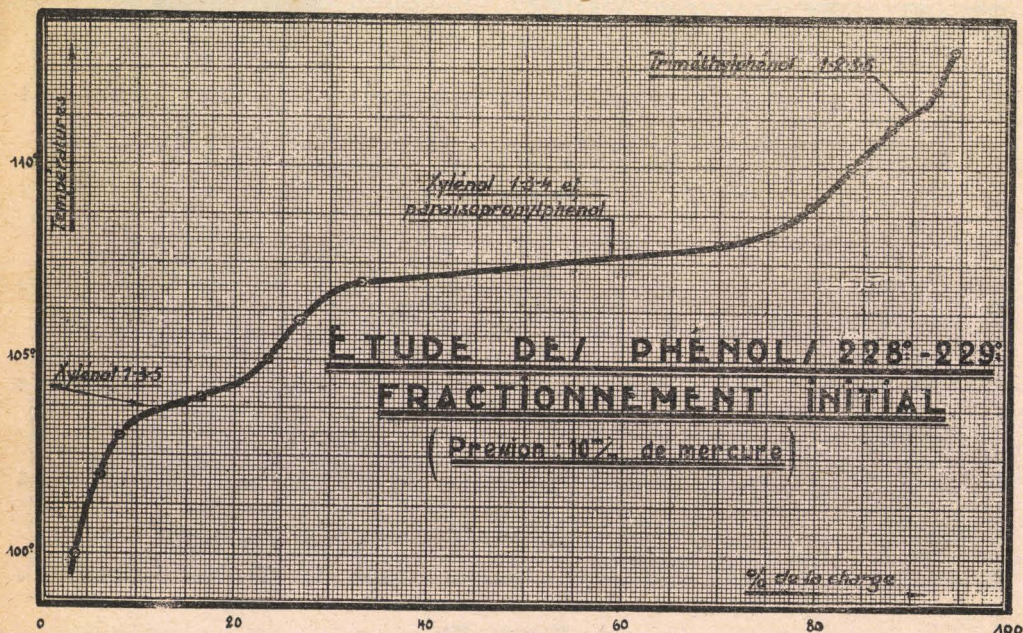


FIGURE 31

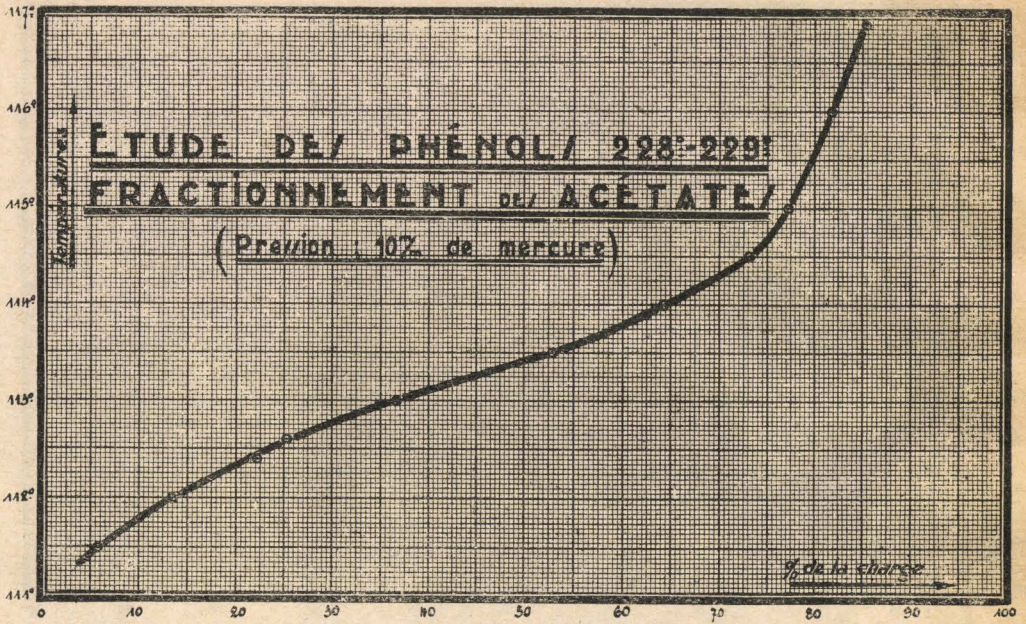


FIGURE 32

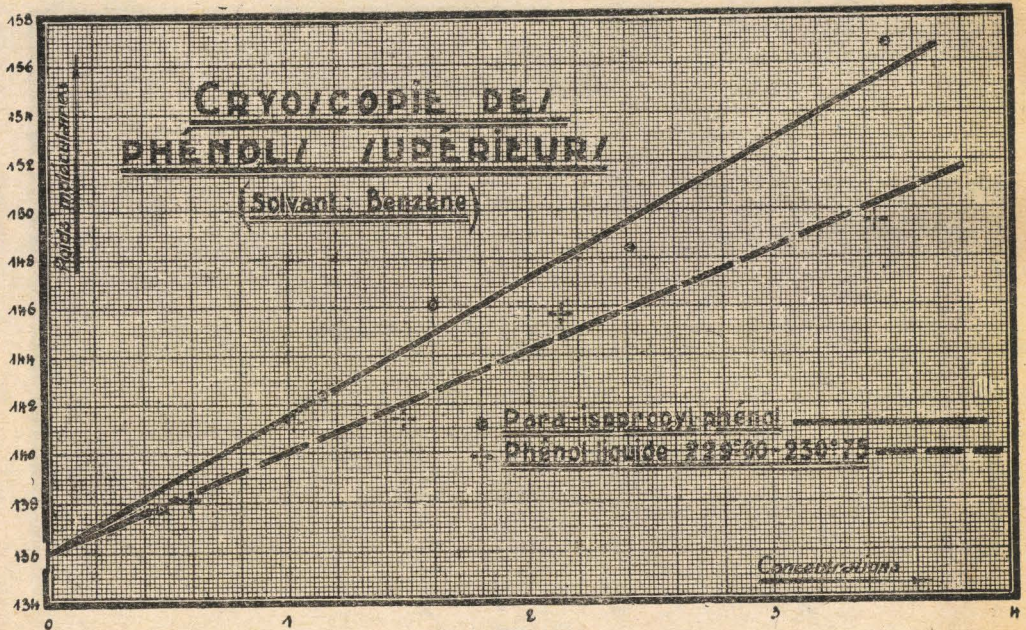


FIGURE 33

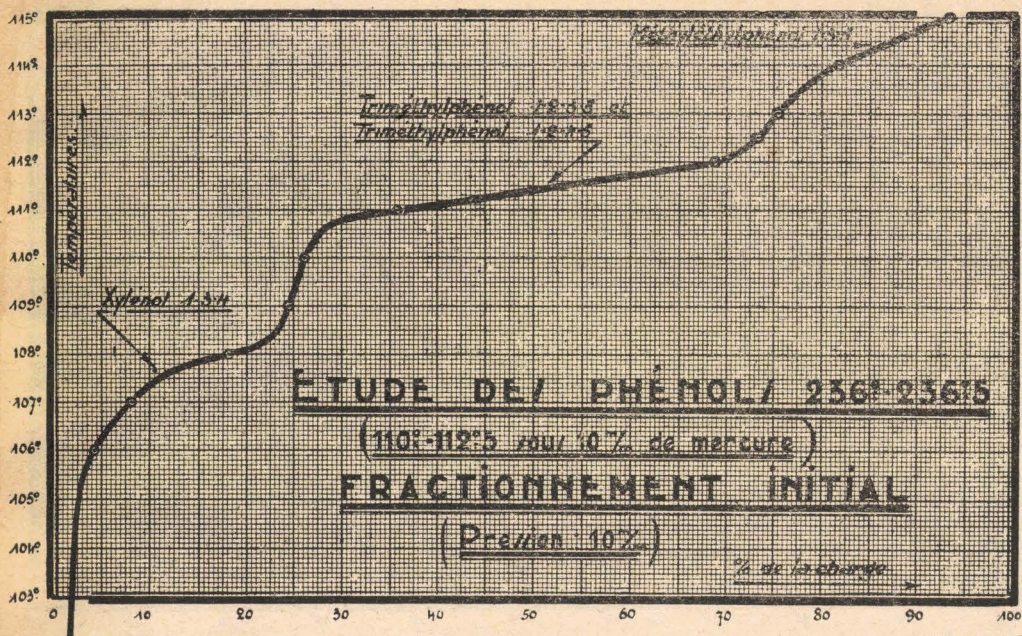


FIGURE 34

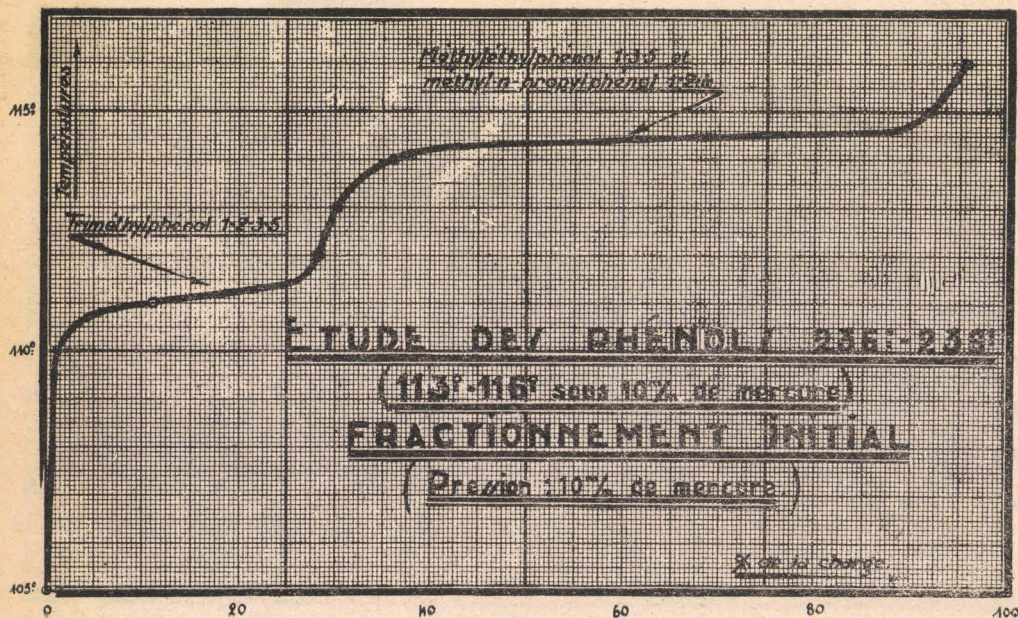


FIGURE 35

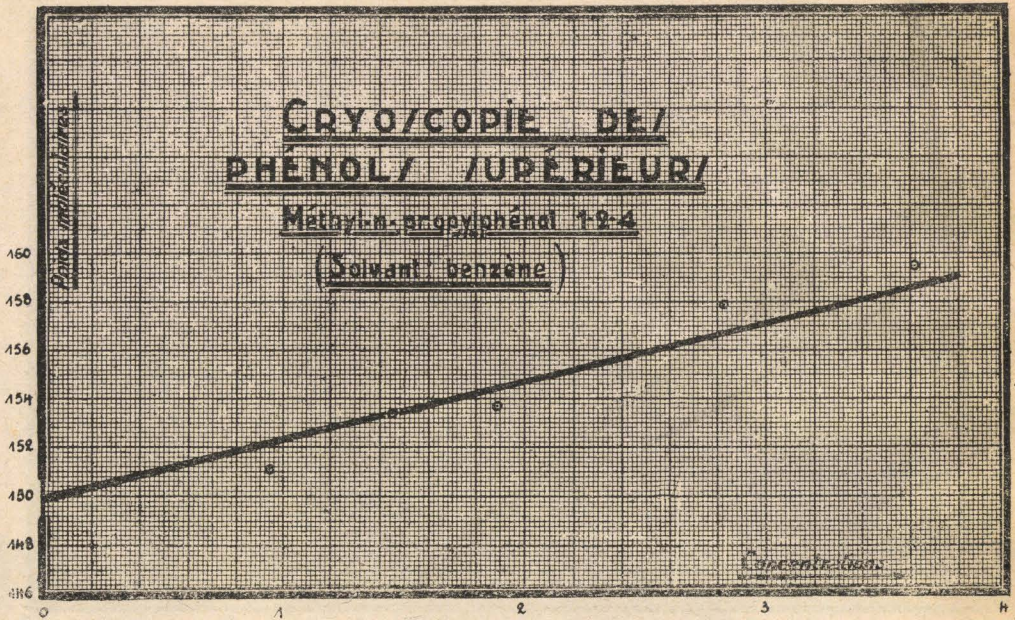


FIGURE 36

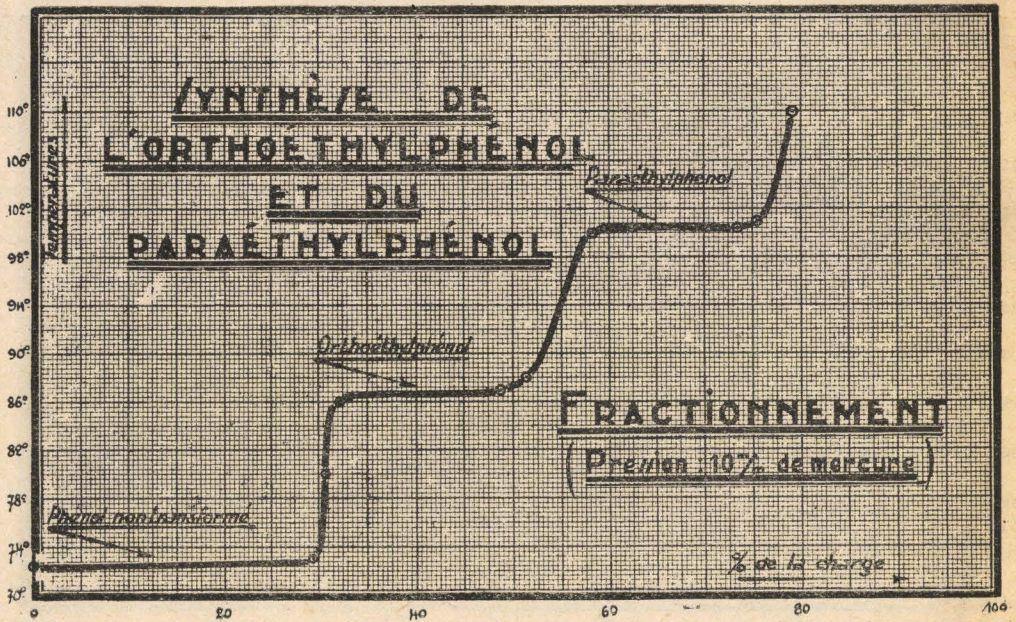


FIGURE 37

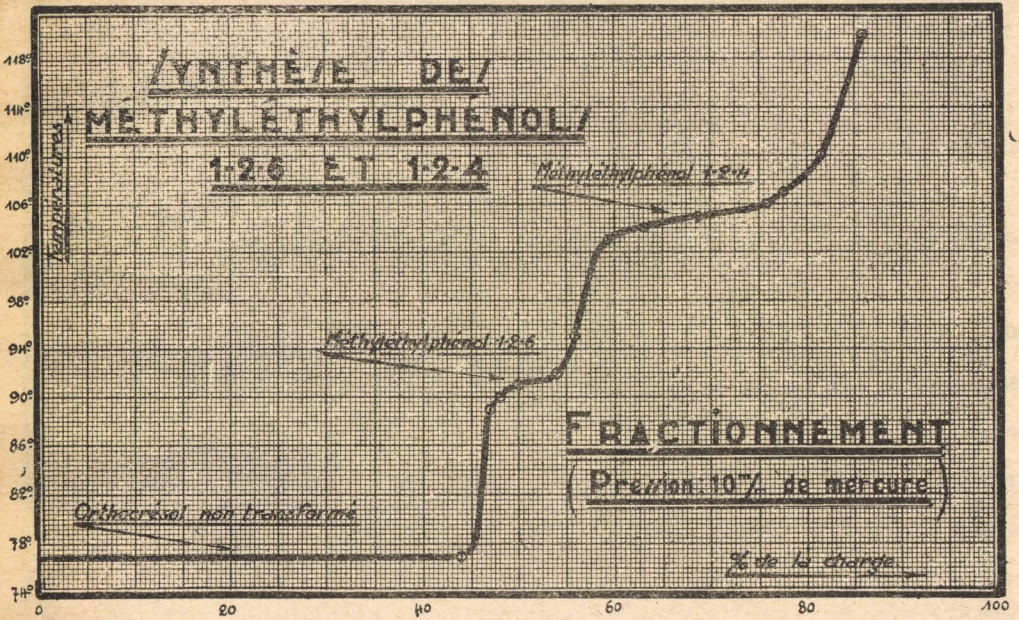


FIGURE 38

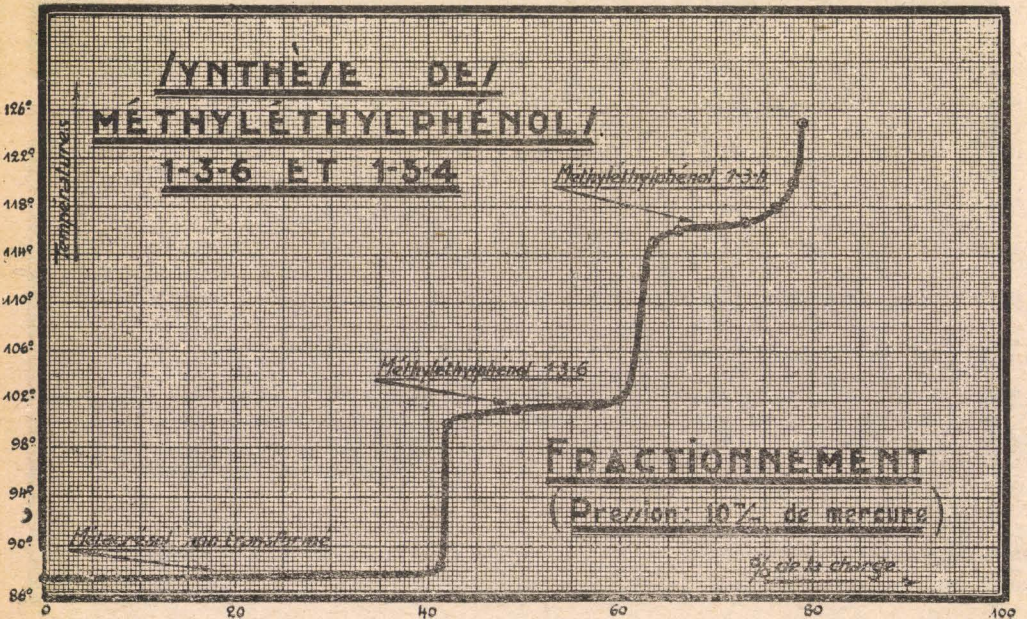


FIGURE 39

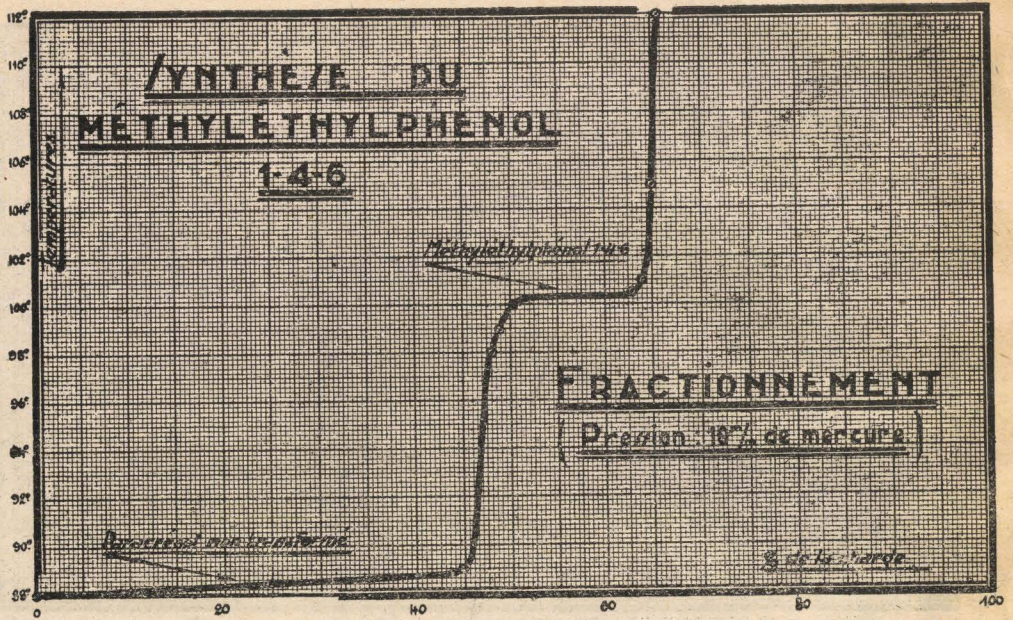


FIGURE 40

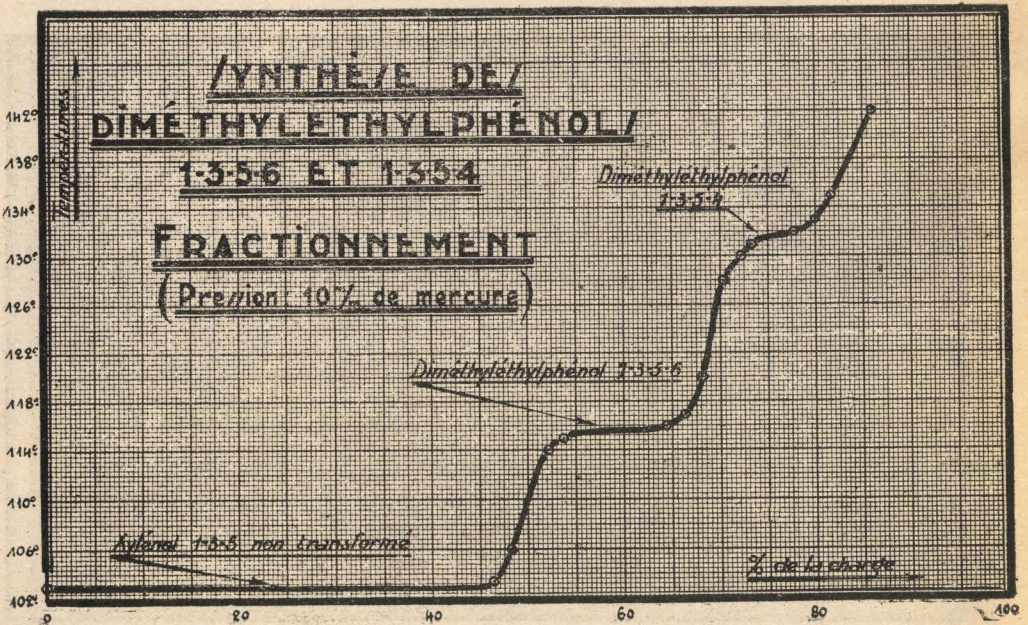


FIGURE 41

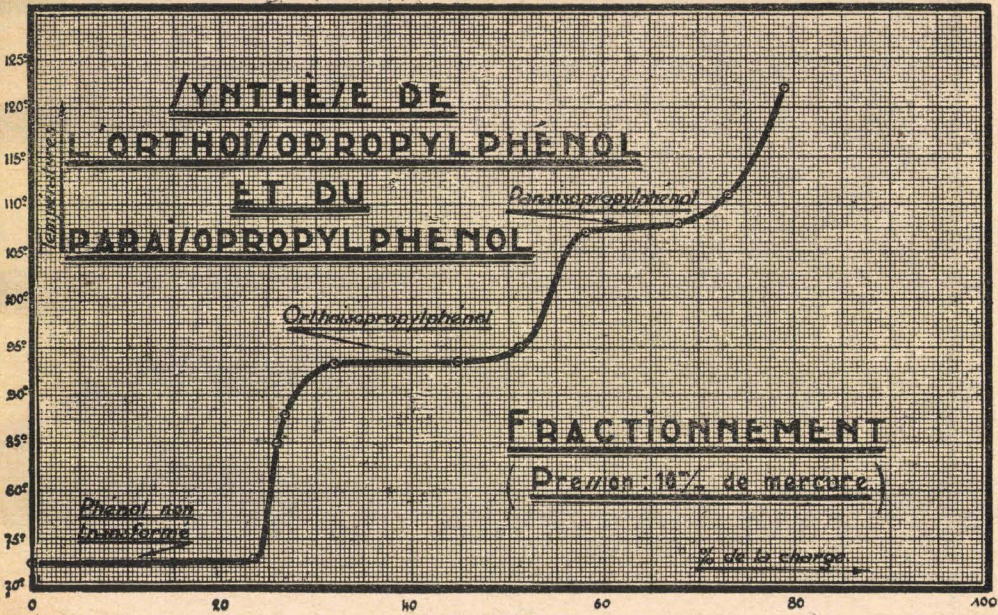


FIGURE 42

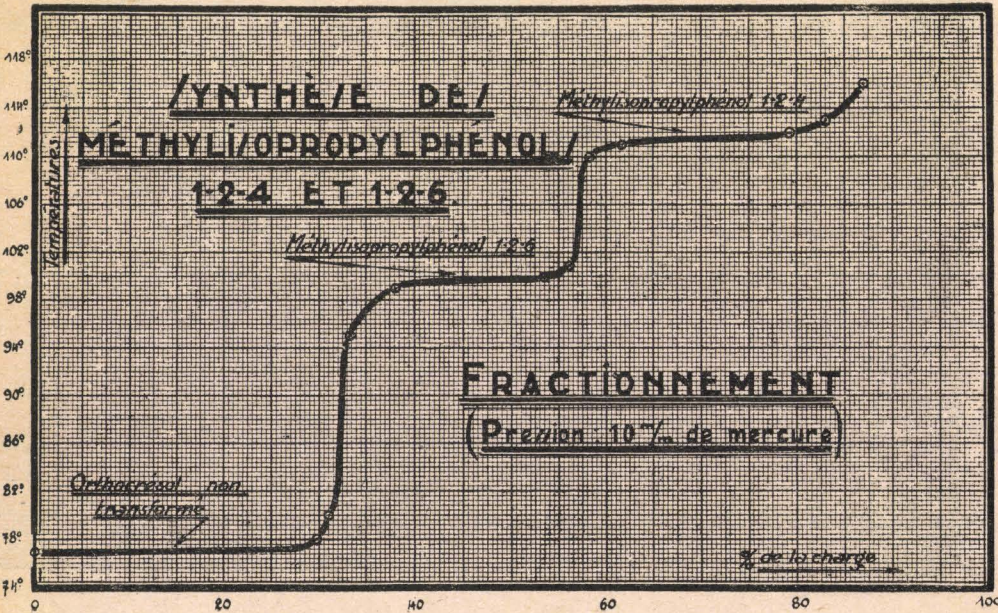


FIGURE 43

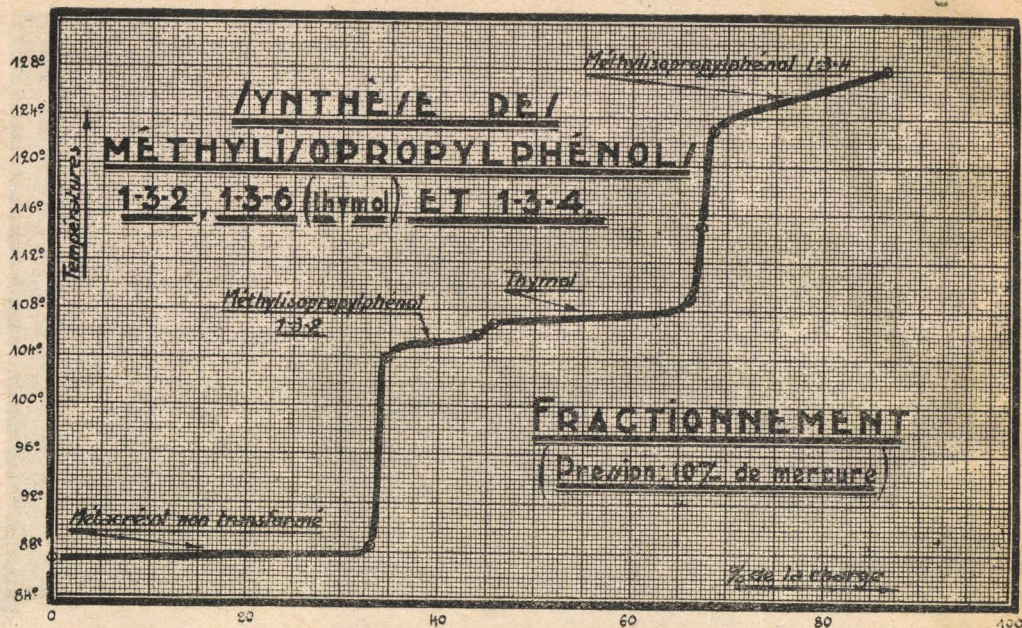


FIGURE 44

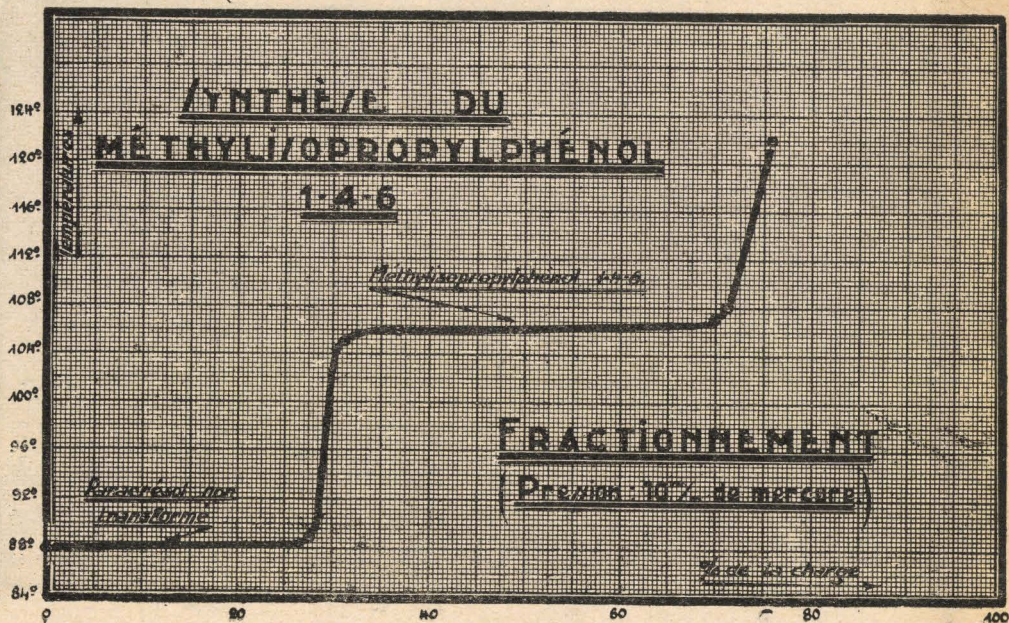


FIGURE 45

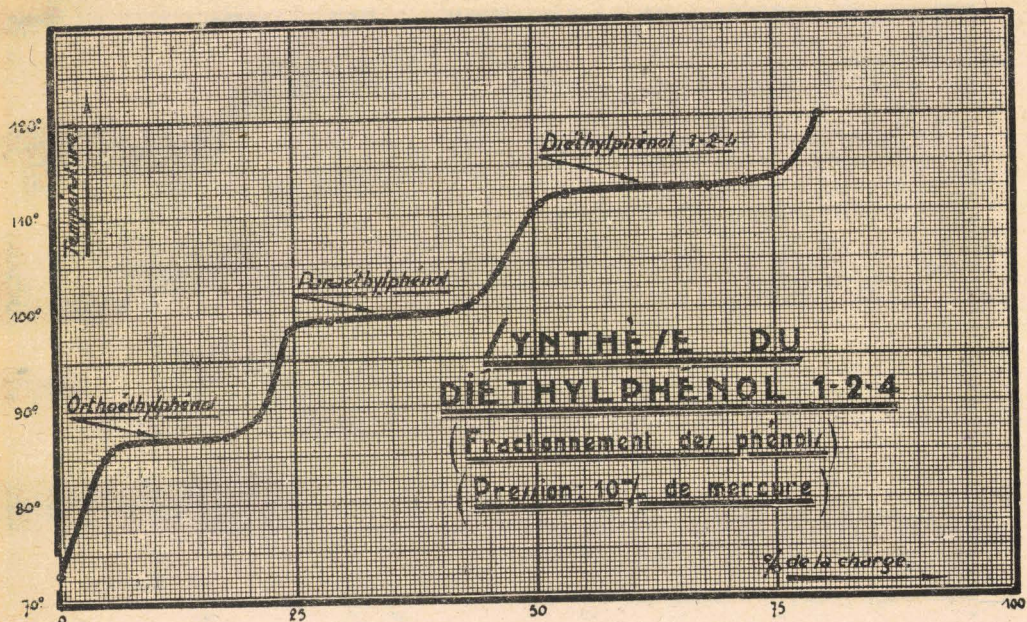


FIGURE 46

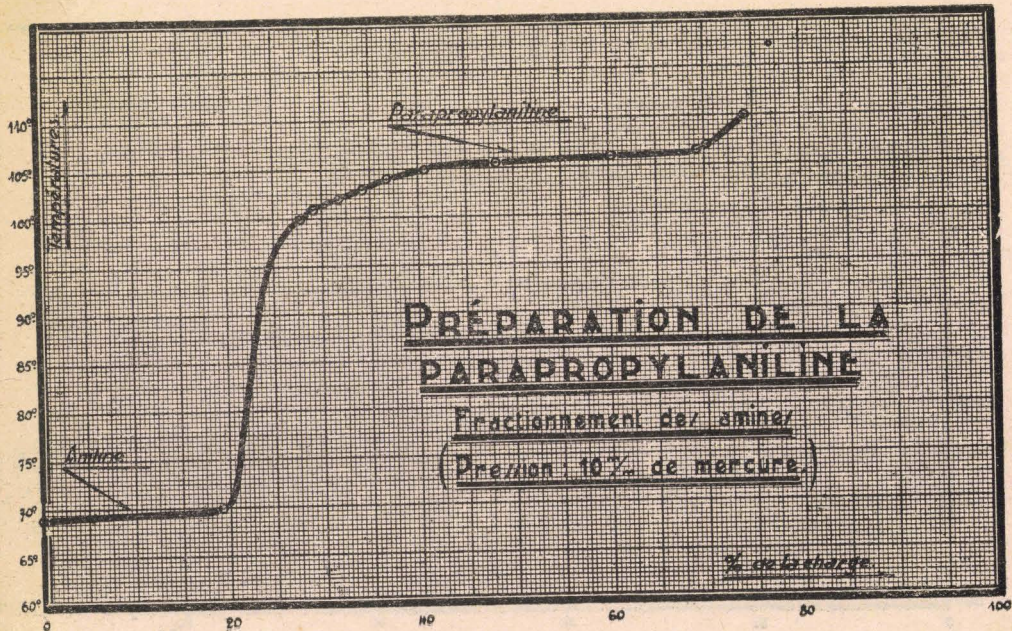


FIGURE 47

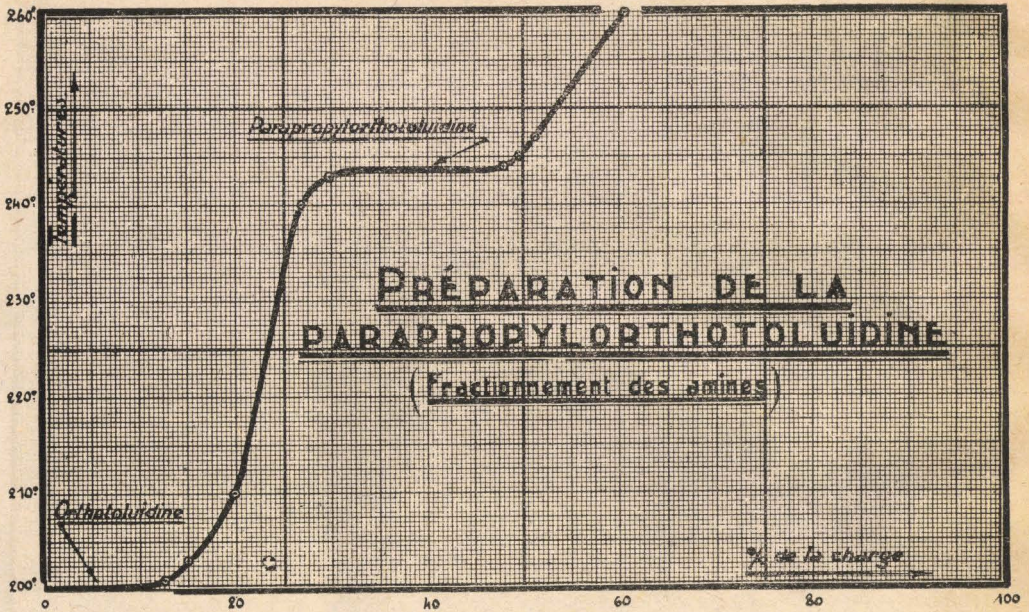


FIGURE 48

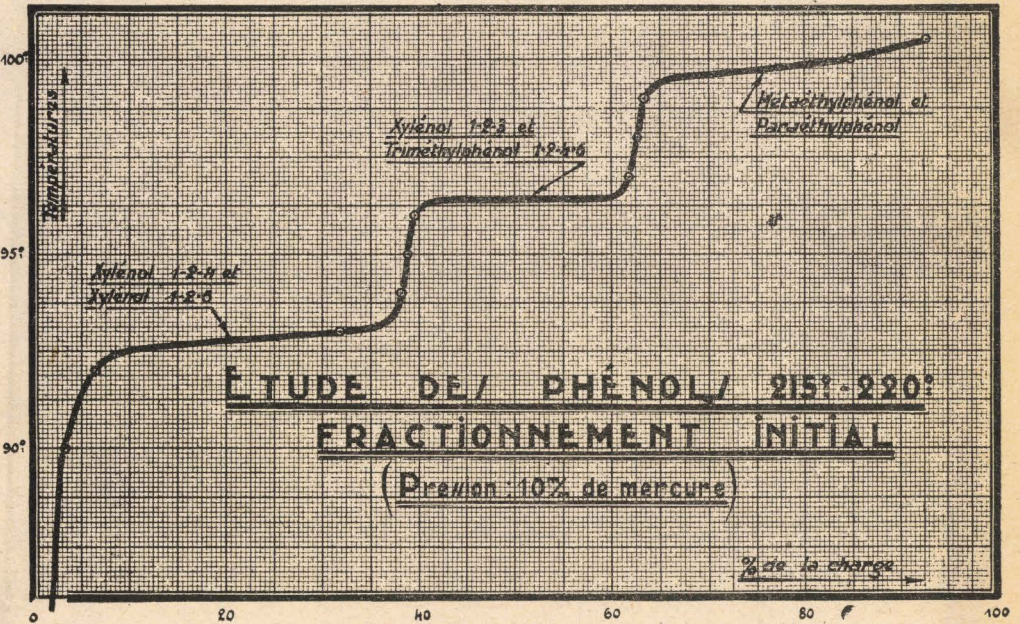


FIGURE 49

ANNEXE

TABLEAU RÉCAPITULATIF DES CONSTANTES PHYSIQUES ESSENTIELLES DES PHÉNOLS ET DE LEURS PRINCIPAUX DÉRIVÉS

Les phénols marqués d'un astérisque ont été isolés dans le goudron de Bruay (Deuxième Partie). Les autres ont été préparés par des méthodes synthétiques (Troisième partie).

T. D. = Température de distillation du point 5 % au point 95 %.

| DESIGNATION | Phénols | | | | Acétates | | | | Autres dérivés | |
|-----------------------------------|---------|---------------|-------------|---------------|----------|---------------|-------------|-------------------------|--------------------------|----------------|
| | P. F. | T. D./760 mm. | P. E./10 mm | d_{15}^{15} | P. F. | T. D./760 mm | P. E./10 mm | Phényl-nucléaires P. F. | Acides phénoliques P. F. | AUTRES DÉRIVÉS |
| Phénol | 40°7 | 182°35-182°45 | 72°7 | | —6°5 | 186°55-196°70 | 77°8 | 123°8 | 98°7 | |
| *Orthocrésol | 30°6 | 191°00-191°20 | 77°0 | 1,0522 | liq. | 210°40-210°65 | 87°7 | 144°4 | 154°7 | |
| *Métacrésol | 11°35 | 202°50-203°00 | 87°5 | 1,0390 | liq. | 215°00-215°45 | 92°0 | 124°3 | 102°6 | |
| *Paracrésol | 34°35 | 202°30-202°65 | 88°0 | 1,0380 | liq. | 216°40-216°90 | 92°7 | 113°8 | 137°8 | |
| *Xylénol 1-2-3 | 72°8 | 217°70-217°90 | 96°2 | | 9°0 | 235°60-235°85 | 106°0 | 177°0 | 186°3 | |
| *Xylénol 1-2-4 | 24°05 | 211°40-211°60 | 92°5 | 1,0256 | liq. | 228°45-228°90 | 102°6 | 111°3 | 140°8 | |
| *Xylénol 1-2-5 | 75°0 | 211°25-211°45 | 92°3 | | liq. | 226°30-226°80 | 101°4 | 161°3 | 118°4 | |
| *Xylénol 1-2-6 | 46°1 | 201°30-201°50 | 80°3 | | 11°2 | 222°75-223°05 | 96°1 | 132°7 | 138°5 | |
| *Xylénol 1-3-4 | 65°3 | 227°65-227°75 | 107°3 | | 20°0 | 243°20-243°45 | 112°5 | 120°1 | 161°0 | |
| *Xylénol 1-3-5 | 63°5 | 220°95-221°15 | 103°2 | | liq. | 233°05-233°30 | 107°0 | 150°3 | 85°2 | |
| *Orthoéthylphénol (a) | —23° | 204°70-205°10 | 86°6 | 1,0236 | liq. | 222°70-224°00 | 97°2 | 140°0 | 138°5 | |
| *Métaéthylphénol | —4°5 | 218°70-219°10 | 100°5 | 1,0159 | liq. | 231°30-231°65 | 104°0 | 138°0 | 75°1 | |
| *Paraéthylphénol | 42°0 | 218°80-219°10 | 100°4 | | —2° | 233°25-233°65 | 105°2 | 120°0 | 96°2 | |
| *Triméthylphénol 1-2-3-5 | 94°0 | 235°75-236°00 | 111°9 | | liq. | 250°00-250°40 | 119°2 | 170°3 | 130°7 | |
| *Triméthylphénol 1-2-4-5 | 70°2 | 236°05-236°35 | 111°2 | | 32°7 | 250°15-250°35 | 119°4 | 110°8 | 131°5 | |
| *Triméthylphénol 1-2-4-6 | 71°4 | 221°55-221°70 | 96°5 | | 26°0 | 240°20-240°45 | 109°6 | 140°5 | 151°0 | |
| *Triméthylphénol 1-3-4-5 | 109°0 | 251°25-251°95 | 126°4 | | 59°1 | | | 147°8 | 149°0 | |
| *Méthyléthylphénol 1-2-4 | liq. | 227°65-227°95 | 104°4 | 1,0023 | liq. | 242°95-243°40 | 113°3 | 100°7 | 125°6 | |
| Méthyléthylphénol 1-2-5 | 8° | 226°95-227°45 | 103°5 | 1,0012 | | | | 100°8 | 92°3 | |
| Méthyléthylphénol 1-2-6 | —3°4 | 214°75-215°30 | 90°7 | 1,0051 | | | | 146°3 | 82°1 | |
| Méthyléthylphénol 1-3-4 | 26°4 | 240°80-241°20 | 115°8 | | liq. | 245°90-246°20 | 117°2 | 76°4 | 131°2 | |
| Méthyléthylphénol 1-3-5 | 51°5 | 236°25-236°40 | 114°0 | | | | | 144°5 | 91°2 | |
| Méthyléthylphénol 1-3-6 | 42°5 | 225°00-225°30 | 101°7 | | | | | 128°0 | 95°4 | |
| Méthyléthylphénol 1-4-6 | 25°7 | 222°75-223°10 | 100°4 | | | | | 99°7 | 133°6 | |
| Orthoisopropylphénol | 16°2 | 214°75-215°10 | 93°7 | 1,0000 | | | | 105°0 | 132°2 | |
| *Paraisopropylphénol | 61°0 | 229°00-229°25 | 107°2 | | liq. | 243°45-243°70 | 112°7 | 123°8 | 83°5 | |
| Para-n-propylphénol | 21°9 | 233°15-233°80 | 111°5 | | | | | 127°7 | 89°2 | |
| Diméthyléthylphénol 1-3-5-4 | 90°5 | 259°50-259°65 | 131°9 | | | | | 125°9 | 134°9 | |
| Diméthyléthylphénol 1-3-5-3 | 80°2 | 242°90-243°25 | 115°7 | | | | | 144°2 | 162°0 | |
| Méthylisopropylphénol 1-2-4 | liq. | 236°05-236°80 | 111°3 | 0,9887 | | | | 131°3 | 101°6 | |
| Méthylisopropylphénol 1-2-6 | —20° | 224°60-225°25 | 99°4 | 0,9839 | | | | 156°0 | 85°2 | |
| Méthylisopropylphénol 1-3-2 | 70°3 | 230°30-230°80 | 104°7 | | | | | 126°3 | 147°8 | |
| Méthylisopropylphénol 1-3-4 | 112°9 | 248°35-248°55 | 124°1 | | | | | 82°3 | 126°9 | |
| Méthylisopropylphénol 1-3-6 | 50°2 | 233°35-233°95 | 108°9 | | | | | 107°4 | 149°3 | |
| Méthylisopropylphénol 1-4-6 | 31°9 | 223°75-230°35 | 106°7 | | | | | 96°7 | 135°3 | |
| Méthyl-n-propylphénol 1-2-4 | liq. | 242°15-243°00 | 114°5 | 0,9888 | liq. | 256°70-257°35 | 124°0 | 134°9 | 121°2 | |
| Diéthylphénol 1-2-4 | liq. | 236°80-237°70 | 111°5 | 0,9875 | | | | 96°5 | 104°7 | |
| *Diéthylphénol 1-3-5 | 74°8 | 249°35-249°75 | 124°8 | | liq. | 257°15-258°15 | 126°6 | 144°2 | 96°5 | |
| *4-Oxyhydrindène | 49°5 | 247°85-248°30 | 120°6 | | 30°8 | 258°45-259°30 | 125°3 | 181°7 | 155°9 | |
| *5-Oxyhydrindène | 54°4 | 254°75-254°95 | 126°6 | | 16°3 | 266°60-267°00 | 131°5 | 154°2 | 158°0 | |
| *6-méthyl-4-oxhydrindène | 82°7 | 264°35-264°50 | 132°7 | | liq. | 273°20-273°60 | 137°1 | 144°0 | 158°9 | |
| *6-méthyl-5-oxhydrindène | 86°4 | 263°25-263°55 | 131°0 | | 20° | 276°55-277°15 | 139°0 | 155°6 | 135°7 | |
| *α-Naphтол | 95°2 | | | | | | | | | |
| *β-Naphтол | 121°0 | | | | | | | | | |
| 6-méthyl-2-naphтол | 127°2 | | | | | | | | | |
| *7(?) -méthyl-2-naphтол | 120°3 | | | | | | | | | |

(a) Bien que nous ayons isolé effectivement l'orthoéthylphénol dans le goudron de Bruay, les valeurs qui figurent dans ce tableau, sauf celles relatives aux points de fusion des dérivés cristallisés, ont été mesurées sur un échantillon synthétique (Troisième Partie, Chapitre I). L'échantillon extrait du goudron était, en effet, moins pur que ce dernier.

| | |
|--|-----|
| C) Mesure des poids moléculaires | 49 |
| D) Indices de brome | 52 |
| E) Densités | 60 |
| F) Phényluréthanes et acides phénoxyacétiques. | 61 |
| VII. — NOMENCLATURE | 62 |
| CHAPITRE II - ÉTUDE DES XYLÉNOLS A & B DE PREMIER FRACTIONNEMENT | 65 |
| I. — FRACTIONNEMENT | 65 |
| II. — ÉTUDE DES FRACTIONS PRINCIPALES | 68 |
| A) Fractions 1 et 2 — Phénol | 68 |
| B) Fraction 4 — Orthocrésol | 68 |
| C) Fraction 7 — Métaocrésol et Paracrésol | 69 |
| D) Fraction 12 — Xylénol 1-2-4 et Xylénol 1-2-5 | 70 |
| Séparation du xylénol 1-2-4 et du xylénol 1-2-5 par rectification des acétates | 74 |
| Séparation du xylénol 1-2-4 par chloruration sélective | 78 |
| E) Fraction 16 — Xylénol 1-2-3 | 84 |
| F) Fractions 20 et 21 — Métaéthylphénol et Paraéthylphénol | 85 |
| Séparation du métaéthylphénol et du paraéthylphénol par rectification des acétates | 87 |
| G) Fractions 25 — Xylénol 1-3-5 | 95 |
| H) Fractions 25 à 28 — Méthyléthylphénol 1-2-4 | 97 |
| I) Fraction 29 — Xylénol 1-3-4 | 103 |
| J) Fraction 32 — Triméthylphénol 1-2-3-5 | 105 |
| CHAPITRE III — ÉTUDE DU XYLÉNOL C DE PREMIER FRACTIONNEMENT | 107 |
| I. — FRACTIONNEMENT | 107 |
| II. — ÉTUDE DE LA FRACTION 15 — Méthyléthylphénol 1-3-5 | 110 |
| CHAPITRE IV — ÉTUDE DES PHÉNOLS 240°-260°/760 mm. | 113 |
| I. — PRÉPARATION ET PURIFICATION DE LA MATIÈRE PREMIÈRE | 113 |

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|--------------------|---|
| INTRODUCTION | 5 |
|--------------------|---|

PREMIÈRE PARTIE

GÉNÉRALITÉS

| | |
|--|----|
| CHAPITRE PREMIER — HISTORIQUE | 9 |
| CHAPITRE II — ORIGINE ET NATURE DU GOUDRON DE L'USINE CARBOLUX DE BRUAY — Extraction des Phénols | 23 |

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE GÉNÉRALE DES PHÉNOLS DU GOUDRON DE BRUAY

| | |
|---|----|
| CHAPITRE PREMIER — MÉTHODES USUELLES D'INVESTIGATION | 27 |
| I. — FRACTIONNEMENT | 27 |
| II. — THERMOMÈTRES | 36 |
| III. — EXTRACTION FRACTIONNÉE PAR LA SOUDE | 37 |
| IV. — PRÉPARATION ET SAPONIFICATION DES ESTERS ACÉTIQUES | 40 |
| V. — CHLORURATION ET SULFONATION SÉLECTIVES ... | 41 |
| VI. — IDENTIFICATION DES PHÉNOLS | 43 |
| A) Points de fusion | 44 |
| B) Températures de distillation orthobare et points d'ébullition sous vide | 46 |

| | |
|---|------------|
| II. — ÉTUDE DES BASES | 116 |
| A) Fractionnement | 116 |
| B) Étude des fractions principales | 118 |
| — Fractions 6 et 7 — Quinoléine | 118 |
| — Fractions 15 à 17 — Quinaldine | 119 |
| III. — ÉTUDE DES PRODUITS NEUTRES | 124 |
| A) Fractionnement | 124 |
| B) Étude des individus cristallisables | 126 |
| — Fractions 13 et 14 — Acénaphène | 126 |
| — Fractions 17 à 19 — Oxyde de diphénylène | 127 |
| — Fractions 24 à 26 — Fluorène | 128 |
| IV. — ÉTUDE DES PHÉNOLS | 129 |
| A) Fractionnement | 129 |
| B) Étude des fractions principales | 131 |
| — Fractions 6 à 8 | 131 |
| 4-Oxyhydrindène | 133 |
| — Fractions 12 et 13 | 134 |
| Triméthylphénol 1-3-4-5 | 137 |
| 5-Oxyhydrindène | 139 |
| Diéthylphénol 1-3-5 | 140 |
| — Fractions 19 à 21 | 142 |
| 6-Méthyl-4-Oxyhydrindène | 144 |
| 6-Méthyl-5-Oxyhydrindène | 149 |
| CHAPITRE V — ÉTUDE DES PHÉNOLS DE L'HUILE II | 155 |
| I. — ÉLABORATION DE LA MATIÈRE PREMIÈRE | 155 |
| II. — FRACTIONNEMENT | 157 |
| III. — ÉTUDE DES INDIVIDUS CRISTALLISÉS | 159 |
| A) Fraction 8 — α naphtol | 159 |
| B) Fraction 12 — β -naphtol | 160 |
| C) Fraction 20 — 7(?)-méthyl-2(?)-naphtol | 161 |
| CHAPITRE VI — ÉTUDE DES MÉTAPARACRÉSOLS | |
| TECHNIQUES | 165 |
| I. — FRACTIONNEMENT D'UN MÉTAPARACRÉSOL TECHNI- | |
| QUE, RECHERCHE DU XYLÉNOL 1-2-6 | 165 |
| Xylénol 1-2-6 | 168 |

| | |
|---|-----|
| II. — SÉPARATION DU MÉTACRÉSOL ET DU PARACRÉSOL PAR RECTIFICATION DES ACÉTATES, RECHERCHE DE L'ORTHOÉTHYLPHÉNOL | 169 |
| A) Choix de la matière première | 173 |
| B) Fractionnement | 174 |
| C) Métacrésol | 177 |
| D) Paracrésol | 177 |
| E) Orthoéthylphénol | 178 |
| CHAPITRE VII — ÉTUDE DES PHÉNOLS 228°-229°/760 mm. | 181 |
| I. — CHOIX DE LA MATIÈRE PREMIÈRE ET FRACTION- NEMENT | 181 |
| II. — FRACTION 228°-229° | 184 |
| A) Paraisopropylphénol | 188 |
| B) Étude du phénol sulfoné | 189 |
| CHAPITRE VIII - ÉTUDE DES PHÉNOLS 236°-236°5/760 mm. (111°0-112°5/10 mm) | 193 |
| I. — CHOIX DE LA MATIÈRE PREMIÈRE ET FRACTION- NEMENT | 193 |
| II. — FRACTION 1 — Lutidine 1-2-4 | 196 |
| III. — FRACTION 5 | 197 |
| A) Étude du résidu d'extraction — Dipseudocu- ménol | 199 |
| B) Étude des phénols classés par extraction frac- tionnée au moyen de la soude | 201 |
| — Traitement des fractions 1 à 5 | 202 |
| — Traitement des fractions 6 à 21 — Pseudo- cuménol | 203 |
| — Traitement des fractions 22 à 28 | 209 |
| CHAPITRE IX — ÉTUDE DES PHÉNOLS 236°-239°/760 mm. (113°-116°/10 mm.) | 213 |
| I. — CHOIX DE LA MATIÈRE PREMIÈRE ET FRACTION- NEMENT | 213 |
| II. — ÉTUDE DE LA FRACTION 1 — Collidine 1-2-4-6.. | 215 |
| III. — ÉTUDE DES FRACTIONS 5 à 7 — Méthyl-n-pro- pylphénol 1-2-4 | 217 |

| | |
|--|------------|
| CHAPITRE X — ETUDE DES PHÉNOLS 215°-220°/760 mm. | 223 |
| I. — CHOIX DE LA MATIÈRE PREMIÈRE ET FRACTIONNEMENT | 223 |
| II. — ÉTUDE DU PRODUIT CRISTALLISÉ DE LA FRACTION 7 — Xylénol 1-2-3 et Triméthylphénol 1-2-4-6 | 224 |
| A) Fractions 1 à 6 — Xylénol 1-2-3 | 225 |
| B) Fractions 12 à 16 — Triméthylphénol 1-2-4-6 | 226 |

TROISIÈME PARTIE

SYNTHÈSES DANS LA SÉRIE DES PHÉNOLS SUPÉRIEURS

| | |
|--|------------|
| CHAPITRE PREMIER — SYNTHÈSES PAR CONDENSATION DES PHÉNOLS AVEC LES ALCOOLS — (Alkylation des phénols) | 229 |
| I. — ORTHOÉTHYLPHÉNOL ET PARAÉTHYLPHÉNOL | 232 |
| II. — MÉTHYLÉTHYLPHÉNOL 1-2-6 ET MÉTHYLÉTHYLPHÉNOL 1-2-4 | 235 |
| III. — MÉTHYLÉTHYLPHÉNOL 1-3-6 ET MÉTHYLÉTHYLPHÉNOL 1-3-4 | 237 |
| IV. — MÉTHYLÉTHYLPHÉNOL 1-4-6 | 239 |
| V. — DIMÉTHYLÉTHYLPHÉNOL 1-3-5-6 ET DIMÉTHYLÉTHYLPHÉNOL 1-3-5-4 | 240 |
| VI. — ORTHOISOPROPYLPHÉNOL ET PARAIISOPROPYLPHÉNOL | 242 |
| VII. — MÉTHYLISOPROPYLPHÉNOL 1-2-6 ET MÉTHYLISOPROPYLPHÉNOL 1-2-4 | 244 |
| VIII. — MÉTHYLISOPROPYLPHÉNOL 1-3-2, MÉTHYLISOPROPYLPHÉNOL 1-3-6 (Thymol) ET MÉTHYLISOPROPYLPHÉNOL 1-3-4 | 246 |
| IX. — MÉTHYLISOPROPYLPHÉNOL 1-4-6 | 249 |
| X. — DIÉTHYLPHÉNOL 1-2-4 | 250 |
| XI. — DIÉTHYLPHÉNOL 1-3-5 | 253 |

| | |
|--|-----|
| CHAPITRE II — SYNTHÈSES PAR DIAZOTATION DES AMI- NES AROMATIQUES ET HYDROLYSE DES SELS DE DIAZONIUM | 255 |
| I. — MÉTAÉTHYLPHÉNOLE | 255 |
| A) Acétophénone | 256 |
| B) Métanitroacétophénone | 257 |
| C) Métaaminoacétophénone | 258 |
| D) Métaoxyacétophénone | 258 |
| E) Métaéthylphénol | 259 |
| II. — PARA-N-PROPYLPHÉNOLE | 261 |
| A) Para-n-propylaniline | 261 |
| B) Para-n-propylphénol | 263 |
| III. — MÉTHYL-N-PROPYLPHÉNOLE 1-2-4 | 264 |
| A) Para-n-propylortho-toluidine | 264 |
| B) Méthyl-n-propylphénol 1-2-4 | 266 |
| CHAPITRE III — SYNTHÈSE PAR FUSION DES SELS ALCA- LINS DES ACIDES SULFONIQUES AVEC LES ALCALIS CAUSTIQUES | 267 |
| I. — TRIMÉTHYLPHÉNOLE 1-2-4-5 (Pseudocuménol) ... | 267 |
| A) 1-2-4-triméthylbenzène-5-sulfonate de potas- sium | 268 |
| B) Pseudocuménol | 268 |
| II. — TRIMÉTHYLPHÉNOLE 1-2-4-6 (Mésitol) | 269 |
| A) 1-3-5-triméthylbenzène-6-sulfonate de potas- sium | 270 |
| B) Mésitol | 270 |
| III. — MÉTHYLÉTHYLPHÉNOLE 1-2-5 | 271 |
| A) Paranitrotoluène | 273 |
| B) Paratoluidine | 274 |
| C) Parabromotoluène | 274 |
| D) Paraéthyltoluène | 274 |
| E) Paraéthyltoluène sulfonate de potassium ... | 275 |
| F) Méthyléthylphénol 1-2-5 | 276 |
| IV. — 6-MÉTHYL-2-NAPHTOLE | 278 |
| A) 2-Méthyl-naphtaline-6-sulfonate de sodium .. | 278 |
| B) 6-Méthyl-2-Naphtole | 279 |

| | |
|--|------------|
| RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS | 281 |
| BIBLIOGRAPHIE | 289 |
| FIGURES | 299 |
| ANNEXE. — Tableau récapitulatif des constantes physiques essentielles des phénols étudiés et de leurs principaux dérivés | Hors-texte |

SECONDE THESE

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

**ÉTUDE DE L'AZEOTROPISME AU POINT DE VUE
THERMODYNAMIQUE ET DANS SES RAPPORTS AVEC LA
STRUCTURE MOLECULAIRE**

Vu et Approuvé,

Lille, le 15 Juin 1946.

Le DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES
PRUVOST.

Vu et permis d'imprimer,

Lille, le 18 Juin 1946

Le RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE LILLE
SOURIAU.