# THÈSES

1947

PRÉSENTÉES

# A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

# CHARLES GLACET

Assistant à la Faculté des Sciences de Lille Attaché de Recherches du C. N. R. S. Lauréat de la Société Chimique de France (Prix Adrian 1945)

1 re THÈSE. — Réductions condensatrices. Synthèse des  $R' = CH - CH_2$   $R - CH - CH_2$   $R - CH - CH_3$   $R - CH - CH_3$ 

Passage aux glycols primaires secondaires du type :  $R - CHOH - CH - CH_2 - CH_2OH.$ 

2º THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le mai 1947 devant la Commission d'examen.

MM. PRÉVOST ..., Président.

WIEMANN ... Président.

FRANÇOIS ... Examinateurs.

# PARIS

MASSON ET Cie, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE 120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

# UNIVERSITÉ DE LILLE. FACULTÉ DES SCIENCES

Dougn	MM.	un de Cáclorie et Minánalogie
Assesseur	PRUVOST, Professeur de Géologie et Minéralogie. ROUELLE, Professeur de Physique et Electricité industrielles.	
1	CHATELET.	
1	BRUHAT.	
	FOSSE.	
3	PASCAL. PAUTHENIER.	
	BÉGHIN.	
Professeurs	CHAZY.	
honoraires	PARISELLE. FLEURY.	
	SWYNGEDAUW.	
· 1	MALAQUIN.	
	JOUNIAUX.	
	CHAUDRON. CAU.	
	MAZET.	
16.16		
Maître de (Conférences	QUINET.	
honoraire (	QUALIZATI	
	ARNOULT	Professeur de radioélectricité générale.
	CHAPELON	Professeur d'analyse supérieure et calcul des probabilités.
-1	DEHORNE	Professeur de zoologie générale et appliquée. Professeur d'hydrogéologie, hygiène de l'eau et du
	DOLLE.,	sol.
	DECARRIÈRE	Professeur de chimie et physico-chimie industrielles.
	DUPARQUE	Professeur de pétrographie des roches combustibles.
1	FRANÇOIS GALLISSOT	Professeur de chimie P. C. B. Professeur de mathématiques appliquées et astro-
Professeurs <	CIMPIED	nomie.
)	GAMBIER HOCQUETTE	Professeur de calcul différentiel et intégral. Professeur de biologie végétale et agricole.
1	KAMPE DE FÉRIET.	Professeur de mécanique des fluides.
- 1	LEFEBVRE	Professeur de chimie appliquée et chimie de la
	LELONG	houille. Professeur de mécanique rationnelle et mécanique expérimentale.
	LERICHE	Professeur de géologie générale et géographie phy-
	DOIG	sique.
1	WIEMANN	Professeur de physique générale. Professeur de chimie générale et chimie organique.
Professeurs \	CORSIN	Professeur de paléobotanique et paléontologie houillère.
sans chaire)	HEIM DE BALSAC	Professeur de zoologie.
	SAVARD	Professeur de chimie.
1	CORDONNIER	Maître de conférences de physique
		Maître de conférences de mathématiques appliquées.
Maitres de	MARTINOT-	Maître de conférences de botanique.
conférences	LAGARDE	Maître de conférences de mécanique des fluides.
		Maître de conférences de physique générale.
	MICHEL	Maître de conférences de chimie appliquée et métal- lurgie générale.
Chargė (	WAFERLOT	Chargé du service de la chaire de géologie et
de cours !		géographie physique
Chef $du$ (	WILL DI LYGARD - LEDY	
Secrétariat!	MILE BLANCARD DE LERY,	

#### A MON MAÎTRE

MONSIEUR J. WIEMANN Professeur à la Faculté des Sciences de Lille

A Monsieur Ch. PRÉVOST Professeur à la Faculté des Sciences de Paris

Hommage de ma profonde gratitude,

\*\*\*\*\*\* \*\*\* A





# RÉDUCTIONS CONDENSATRICES

# SYNTHÈSE DES «-HYDROXYTÉTRAHYDROFURANNES

PASSAGE AUX GLYCOLS PRIMAIRES SECONDAIRES
DU TYPE : R — CHOH — CH — CH<sub>2</sub> — CH<sub>2</sub>OH
R'

Par Charles GLACET

### INTRODUCTION

La réduction de l'acroléine, par le couple zinc-cuivre et l'acide acétique, avait permis à Griner (1) de préparer le divinylglycol; la réduction de l'aldéhyde crotonique, réalisée dans les mêmes conditions par Charon (2), conduisit au dipropényl glycol. Cette méthode, appliquée par J. Wiemann (3) à un mélange de deux aldéhydes α-éthyléniques, a permis d'obtenir avec un bon rendement les α-glycols diéthyléniques dissymétriques du type: R—CH—CH—CHOH—CHOH—CH=CHR'; plus tard cet auteur et moi-même (4) améliorâmes le rendement en substituant la poudre de zinc au couple zinc-cuivre, ce qui permit d'opérer plus rapidement en milieu rendu plus homogène grâce à une agitation vigoureuse. Le mécanisme de la réaction serait le suivant: ionisation de la liaison carbonylée de l'aldéhyde en l'ion R—CH—O, qui, fixant un proton, donne l'ion R—CH—OH, lequel se déchargeant sur le métal conduit au radical R—CHOH—, ou plus probablement (5) à

C. GLACET

#### CHAPITRE PREMIER

## RÉDUCTION CONDENSATRICE DES ALDÉHYDES «-ÉTHYLÉNIQUES

a) Mécanisme de réduction. — La réduction des aldéhydes  $\alpha$ -éthyléniques par le couple zinc-cuivre et l'acide acétique ou par le zinc et l'acide acétique conduit, comme je l'ai déjà rappelé, aux glycols R — CHOH — CHOH — R',  $\alpha$ - $\alpha$ -diéthyléniques. La température à laquelle on effectue la réduction peut varier dans des limites assez larges, sans que l'on observe la formation d'autres produits de duplication. Au contraire, si l'on remplace le zinc par un métal plus électropositif la réaction est différente. Je me suis arrêté à l'emploi du magnésium en poudre et de l'acide acétique, mais l'amalgame d'aluminium (poudre d'aluminium et chlorure mercurique) m'a donné des résultats qualitativement semblables.

On isole alors, dans les produits de réduction d'un aldéhyde α-éthylénique R—CH = CH—CHO, une fraction peu importante de produits volatils, constituée par un mélange d'alcool saturé et d'alcool éthylénique dans lequel prédomine largement l'alcool éthylénique. Le point d'ébullition s'élève rapidement et l'on distille un produit furan-

nique de formule :  $R'-CH-CH_2$  ; le glycol diéthylénique : R-CH CHOH ;

R — CH = CH — CHOH — CHOH — CH = CH — R' passe ensuite en quantité généralement peu abondante; viennent enfin des produits de condensation plus élevée, à points d'ébullition mal définis, et des résines indistillables,

La proportion des différents produits dépend de la façon dont l'opération a été conduite; une température de réduction trop élevée, des surchauffes locales, favorisent beaucoup la formation de résines; au contraire une température trop basse avantage la formation de glycol  $\alpha$ - $\alpha'$ -diéthylénique. J'ai généralement opéré entre — 10° et + 2°, en gardant constamment le milieu légèrement acide pour éviter la forma-

# RÉDUCTIONS CONDENSATRICES

# SYNTHÈSE DES «-HYDROXYTÉTRAHYDROFURANNES

PASSAGE AUX GLYCOLS PRIMAIRES SECONDAIRES
DU TYPE: R—CHOH—CH—CH2—CH2OH

Par CHARLES GLACET

## INTRODUCTION

La réduction de l'acroléine, par le couple zinc-cuivre et l'acide acétique, avait permis à Griner (1) de préparer le divinylglycol; la réduction de l'aldéhyde crotonique, réalisée dans les mêmes conditions par Charon (2), conduisit au dipropényl glycol. Cette méthode, appliquée par J. Wiemann (3) à un mélange de deux aldéhydes α-éthyléniques, a permis d'obtenir avec un bon rendement les α-glycols diéthyléniques dissymétriques du type: R—CH=CH—CHOH—CHOH—CH=CHR'; plus tard cet auteur et moi-même (4) améliorâmes le rendement en substituant la poudre de zinc au couple zinc-cuivre, ce qui permit d'opérer plus rapidement en milieu rendu plus homogène grâce à une agitation vigoureuse. Le mécanisme de la réaction serait le suivant : ionisation de la liaison carbonylée de l'aldéhyde en l'ion R—CH—O, qui, fixant un proton, donne l'ion R—CH—OH, lequel se déchargeant sur le métal conduit au radical R—CHOH—, ou plus probablement (5) à ur le métal conduit au radical R—CHOH—, ou plus probablement (5) à

C. GLACET

#### Partie théorique.

#### CHAPITRE PREMIER

## RÉDUCTION CONDENSATRICE DES ALDÉHYDES «-ÉTHYLÉNIQUES

a) Mécanisme de réduction. — La réduction des aldéhydes  $\alpha$ -éthyléniques par le couple zinc-cuivre et l'acide acétique ou par le zinc et l'acide acétique conduit, comme je l'ai déjà rappelé, aux glycols R — CHOH — CHOH — R',  $\alpha$ - $\alpha$ -diéthyléniques. La température à laquelle on effectue la réduction peut varier dans des limites assez larges, sans que l'on observe la formation d'autres produits de duplication. Au contraire, si l'on remplace le zinc par un métal plus électropositif la réaction est différente. Je me suis arrêté à l'emploi du magnésium en poudre et de l'acide acétique, mais l'amalgame d'aluminium (poudre d'aluminium et chlorure mercurique) m'a donné des résultats qualitativement semblables.

On isole alors, dans les produits de réduction d'un aldéhyde α-éthylénique R—CH=CH—CHO, une fraction peu importante de produits volatils, constituée par un mélange d'alcool saturé et d'alcool éthylénique dans lequel prédomine largement l'alcool éthylénique. Le point d'ébullition s'élève rapidement et l'on distille un produit furan-

nique de formule :  $\begin{array}{c|c} R'-CH-CH_2 \\ | & | \\ R-CH & CHOH \end{array}$ ; le glycol diéthylénique :

 $\rm R-CH=CH-CHOH-CHOH-CH=CH-R'$  passe ensuite en quantité généralement peu abondante ; viennent enfin des produits de condensation plus élevée, à points d'ébullition mal définis, et des résines indistillables,

La proportion des différents produits dépend de la façon dont l'opération a été conduite; une température de réduction trop élevée, des surchauffes locales, favorisent beaucoup la formation de résines; au contraire une température trop basse avantage la formation de glycol  $\alpha$ - $\alpha'$ -diéthylénique. J'ai généralement opéré entre — 10° et + 2°, en gardant constamment le milieu légèrement acide pour éviter la forma-

# RÉDUCTIONS CONDENSATRICES

# SYNTHÈSE DES «-HYDROXYTÉTRAHYDROFURANNES

# PASSAGE AUX GLYCOLS PRIMAIRES SECONDAIRES DU TYPE: R—CHOH—CH—CH2—CH2OH

Par CHARLES GLACET

#### INTRODUCTION

La réduction de l'acroléine, par le couple zinc-cuivre et l'acide acétique, avait permis à Griner (1) de préparer le divinylglycol; la réduction de l'aldéhyde crotonique, réalisée dans les mêmes conditions par Charon (2), conduisit au dipropényl glycol. Cette méthode, appliquée par J. Wiemann (3) à un mélange de deux aldéhydes α-éthyléniques, a permis d'obtenir avec un bon rendement les α-glycols diéthyléniques dissymétriques du type: R—CH—CH—CHOH—CHOH—CH—CHR'; plus tard cet auteur et moi-même (4) améliorâmes le rendement en substituant la poudre de zinc au couple zinc-cuivre, ce qui permit d'opérer plus rapidement en milieu rendu plus homogène grâce à une agitation vigoureuse. Le mécanisme de la réaction serait le suivant : ionisation de la liaison carbonylée de l'aldéhyde en l'ion R—CH—O, qui, fixant un proton, donne l'ion R—CH—OH, lequel se déchargeant sur le métal conduit au radical R—CHOH—, ou plus probablement (5) à

C. GLACET

l'ion R — CHOH —; la soudure de deux ions de charge contraire conduit au glycol R — CHOH — CHOH — R ou R — CHOH — CHOH — R'.

Il est vraisemblable que l'ionisation d'un aldéhyde  $\alpha$ -éthylénique ne s'arrête pas à la liaison C=0, mais que par résonance on obtient

l'ion tétrapolaire: R—CH—CH—CH—O; on s'est demandé s'il ne serait pas possible de fixer un ion hydrogène sur chacun des centres négatifs de cet ion tétrapolaire. J'ai donc repris la réduction des aldéhydes x-éthyléniques en variant les conditions expérimentales, en utilisant notamment des poudres de métaux plus électropositifs que le zinc.

Dès le début des recherches, il est apparu que la réaction de réduction peut être différente de celle que produit l'emploi du zinc et de l'acide acétique. Je me suis attaché à préciser les conditions expérimentales les plus favorables, à étudier les structures et quelques-unes des propriétés des corps isolés.

Il est maintenant certain qu'il s'agit d'α-hydroxytétrahydrofurannes

du type:

$$R' - CH - CH_2$$
  
 $R - CH$  CHOH

$$R = C_6H_5$$
 ou  $CH_2 = CH$  ou  $CH_3 - CH = CH$ ;  $R' = H$  ou  $CH_3$ .

A ma connaissance il n'a pas encore été signalé d'α-hydroxytétrahydrofurannes à chaîne latérale éthylénique; ils conduisent facilement, par hydrogénation ménagée, aux α-hydroxytétrahydrofurannes saturés correspondants. Peu de représentants de cette dernière série sont actuellement connus; ils résultent généralement de l'action de l'ozone sur des alcools éthyléniques selon Helferich (6); obtenus en faible quantité ces alcools ont été peu étudiés.

Ils présentent pourtant un intérêt marqué du fait de leur parenté avec les sucres furanniques; leur déshydratation permet de passer avec facilité à des carbures dihydro et tétrahydrofuranniques; la position de l'oxhydrile diminue la stabilité de l'hétérocycle, ce qui permet d'obtenir quantitativement, par hydrogénation catalytique, des γ-glycols primaires secondaires dont la littérature est si pauvre.

Les α-hydroxytétrahydrofurannes à chaîne latérale non saturée sont des corps fragiles, sensibles à l'action de l'oxygène de l'air, des alcalis et surtout des acides. Leur identification a été rendue délicate par suite du manque de points de comparaison; elle a généralement nécessité la synthèse difficile des produits de transformation, eux-mêmes inconnus.

J'ai pensé qu'au lieu de généraliser largement la réaction il était préférable, dans ce domaine peu fouillé, d'établir aussi solidement que possible les structures des corps obtenus; c'est pourquoi je me suis limité à l'étude de la réduction de l'acroléine, de l'aldéhyde crotonique, et du mélange aldéhyde crotonique-aldéhyde benzoïque. Il ne fait aucun doute que la réaction est applicable à tous les aldéhydes α-éthyléniques, pourvu que la masse moléculaire du corps obtenu n'entraîne pas un point d'ébullition trop élevé, incompatible avec le peu de stabilité du produit; il serait d'ailleurs intéressant d'étudier l'influence de substituants portés par les carbones voisins du carbonyle de l'aldéhyde éthylénique sur le rendement de la réduction en produits furanniques.

J. Wiemann (7), en réalisant la réduction d'un mélange d'acétophénone et d'aldéhyde α-éthylénique, a récemment étendu la réaction aux

cétones aromatiques.

Dans un premier chapitre j'étudierai la réduction condensatrice des aldéhydes  $\alpha$ -éthyléniques en général ; un second chapitre sera consacré à l'identification et à l'étude des produits de réduction condensatrice de l'acroléine, de l'aldéhyde crotonique, et du mélange aldéhyde crotonique-aldéhyde benzoïque. Je traiterai ensuite la partie expérimenlale, puis je donnerai un tableau des spectres Raman obtenus et la conclusion que l'on en peut tirer.

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie Générale de la Faculté des Sciences de Lille.

Je suis heureux d'en faire hommage à mon maître, M. le Professeur Wiemann, dont les encouragements bienveillants et les conseils éclairés m'ont été d'un grand secours.

Je remercie également M. le Professeur Prévost à qui je dois le goût de la recherche scientifique, et qui a bien voulu s'intéresser à ces recherches.

#### Partie théorique.

# CHAPITRE PREMIER

## RÉDUCTION CONDENSATRICE DES ALDÉHYDES «-ÉTHYLÉNIQUES

a) Mécanisme de réduction. — La réduction des aldéhydes  $\alpha$ -éthyléniques par le couple zinc-cuivre et l'acide acétique ou par le zinc et l'acide acétique conduit, comme je l'ai déjà rappelé, aux glycols R — CHOH — CHOH — R',  $\alpha$ - $\alpha$ -diéthyléniques. La température à laquelle on effectue la réduction peut varier dans des limites assez larges, sans que l'on observe la formation d'autres produits de duplication. Au contraire, si l'on remplace le zinc par un métal plus électropositif la réaction est différente. Je me suis arrêté à l'emploi du magnésium en poudre et de l'acide acétique, mais l'amalgame d'aluminium (poudre d'aluminium et chlorure mercurique) m'a donné des résultats qualitativement semblables.

On isole alors, dans les produits de réduction d'un aldéhyde α-éthylénique R—CH=CH—CHO, une fraction peu importante de produits volatils, constituée par un mélange d'alcool saturé et d'alcool éthylénique dans lequel prédomine largement l'alcool éthylénique. Le point d'ébullition s'élève rapidement et l'on distille un produit furan-

nique de formule :  $\begin{array}{c|c} R'-CH-CH_2 \\ \hline R-CH-CHOH \end{array}$ ; le glycol diéthylénique :

R-CH=CH-CHOH-CHOH-CH=CH-R' passe ensuite en quantité généralement peu abondante; viennent enfin des produits de condensation plus élevée, à points d'ébullition mal définis, et des résines indistillables,

La proportion des différents produits dépend de la façon dont l'opération a été conduite; une température de réduction trop élevée, des surchauffes locales, favorisent beaucoup la formation de résines; au contraire une température trop basse avantage la formation de glycol  $\alpha$ - $\alpha'$ -diéthylénique. J'ai généralement opéré entre — 10° et + 2°, en gardant constamment le milieu légèrement acide pour éviter la forma-

tion de produits d'aldolisation. On obtient ainsi un rendement variant suivant les aldéhydes de 30 à 75 o/o (après le premier tour de distillation); le rendement en glycol diéthylénique est de 6 à 8 fois plus faible, on voit que la formation de produit furannique est largement prédominante.

La réduction d'un mélange d'aldéhyde benzoïque (1,13 mol.) et d'aldéhyde crotonique (1,9 mol.) donne, après le premier tour de distillation, 60 g. de produit (I) résultant d'une condensation mixte et 50 g. de corps (II) résultant de la réduction condensatrice de l'aldéhyde crotonique; on isole encore un peu d'alcool benzylique, de dipropénylglycol, de phénylpropénylglycol, et de l'hydrobenzoïne accompagnée d'isohydrobenzoïne. La proportion de produit de réduction condensatrice mixte (I) qui nous intéressait ici est donc importante.

$$CH_3 - CH - CH_2$$

$$C_6H_5 - CH$$

$$CHOH$$

$$CH_3 - CH = CH - CH_2$$

$$CH_5 - CH$$

$$CHOH$$

$$CH_3 - CH = CH - CH$$

$$CHOH$$

$$CH_3 - CH = CH - CH$$

$$CHOH$$

$$II$$

$$R - CH - CH_2 - CHOH$$

$$R - CH = CH - CH$$

$$R - CH = CH - CH$$

$$V$$

$$VI$$

$$CH_2 - CHOH$$

$$R - CH = CH - R$$

$$VII$$

Pour expliquer cet ensemble de faits à partir de l'idée qui a donné naissance à ce travail, on peut supposer avec J. Wiemann (8) que dans la forme ionisée (III) d'un aldéhyde α-éthylénique les centres négatifs fixent chacun un proton, donnant ainsi l'ion bipolaire (IV), celui-ci, se déchargeant sur le métal, engendre un produit intermédiaire analogue au radical (V); la condensation de ce radical avec une molécule d'aldéhyde éthylénique conduit à (VI) ou (VII).

Toutefois je n'ai jamais observé la formation de (VII), mais unique-

Toutefois je n'ai jamais observé la formation de (VII), mais uniquement celle de (VI). Si le radical (V) se forme réellement, il faut donc admettre que sa soudure avec l'aldéhyde est orientée. Le groupement OH tendant à conférer une polarité positive au carbone auquel il

est fixé, et l'oxygène aldéhydique ayant une polarité négative, j'attribue à ces deux centres l'orientation observée dans l'union du radical (V) et d'un aldéhyde  $\alpha$ -éthylénique.

Ce mécanisme assez simple a l'avantage de n'être qu'une extension de celui qu'a proposé J. Wiemann (5) pour expliquer la formation d' $\alpha$ -glycols diéthyléniques que je retrouve sous forme de corps acces-

soires ; il explique l'ensemble des faits observés.

Je ne me dissimule pourtant pas qu'il présente des causes de faiblesse. La faible polarité du carbone lié à l'oxhydrile dans la forme (V) doit effectivement conduire à la forme (VI) sans pour cela exclure totalement la formation de (VII), or ce corps, bien plus stable que (VI) n'a jamais pu être retrouvé; d'autre part, la soudure de deux radicaux (V) rendrait possible la formation de cyclohexanediols ortho ou para, qui, dans les cas étudiés cristallisent facilement; malgré des recherches systématiques je n'ai jamais pu isoler ces cyclohexanediols.

Une autre interprétation de la formation de ces hémiacétals m'a été indiquée par Prévost. Un ion H+ solvaté se fixerait sur l'oxygène aldéhydique en donnant un ion déficient (A) qui s'inverse sous l'in-

fluence du métal en l'ion (B) :

$$R - CH = CH - CH = O + H^{+} \rightarrow R - CH = CH - \overset{+}{C}HOH$$

$$R - CH = CH - \overset{+}{C}HOH + Mg \rightarrow R - CH = CH - \overset{+}{C}HOH + Mg^{++}$$
(B)

Cet ion (B) vient s'accrocher sur l'un des pôles positifs de l'aldéhyde éthylénique activé conduisant ainsi à (C) ou (D) :

$$R - CH = CH - \overline{C}HOH + R - \overline{C}H - \overline{C}H - \overline{C}H - \overline{O}$$

$$\rightarrow R - CH = CH - CHOH - CH - CH = CH - R$$

$$(C) \qquad O$$

$$R - CH = CH - \overline{C}HOH + R - \overline{C}H - \overline{C}H - \overline{C}H - \overline{O}$$

$$\rightarrow R - CH = CH - CHOH - CH - \overline{C}H - \overline{C}H = O$$

$$(D)$$

Par fixation d'un proton (C) conduit à un α-glycol et (D) à un γ-oxyaldéhyde qui se cyclise en α-hydroxytétrahydrofuranne.

Selon cette interprétation l'ion (A) inversé en l'ion (B) en présence de zinc s'accrocherait sur le pôle 2 de la forme ionisée de l'aldéhyde α-éthylénique, en présence de magnésium (et d'acétate de magnésium) il se fixerait surtout sur le pôle 4.

J'espère que des études en cours, portant sur des aldéhydes ou des cétones  $\alpha$ -éthyléniques plus ou moins substitués en  $\beta$  et sur des corps dont la structure se rapproche de celle des aldéhydes  $\alpha$ -éthyléniques, me permettront de fixer le mécanisme de ces réductions. Je me propose, également dans ce but, d'effectuer des réductions dans des milieux amenés à des pH déterminés par l'addition de tampons.

b) Propriétés générales des corps obtenus. — Les α-hydroxytétrahydrofurannes obtenus au cours de ce travail s'oxydent rapidement à l'air ; ils donnent alors par chauffage des résines à réaction acide dont la présence amène la déshydratation d'une partie notable du corps inaltéré. Il est donc nécessaire d'exécuter les différentes manipulations aussi rapidement que possible et de garder en tubes scellés les produits isolés.

Structure Hétérocyclique. — J'ai attribué aux substances isolées une structure tétrahydrofurannique de préférence à la forme ouverte :  $R - CH = CH - CH(OH) - CH(R) - CH_2 - CHO$ . En effet toutes les mesures que j'ai pu effectuer s'accordent bien avec la forme hétérocyclique : la réfraction moléculaire observée correspond bien à la valeur calculée ; la valeur trouvée pour le parachor met toujours en évidence l'incrément de cycle ; les spectres Raman ne laissent apercevoir aucune fréquence de liaison C = O, même pour des poses prolongées de quatre fois la durée normale. Il est donc peu probable que la forme ouverte existe en proportion notable dans le produit pur.

La considération suivante me conduit à affirmer que le produit pur est constitué uniquement par la forme hétérocyclique. J'ai pu isoler pour chaque produit deux formes dénommées A et B, stéréoisomères par la position de l'oxhydrile, celles-ci se conservent bien en tube scellé; si A et B étaient en équilibre avec une même forme ouverte elles devraient toutes deux donner, au bout d'un certain temps, un mélange de A et de B, ce que l'on n'observe pas. Cet argument en faveur de la forme hétérocyclique pure est particulièrement bien illustré par le cas de l'a-hydroxy a'-phényl \(\beta'-\text{méthyltétrahydrofuranne}(I)\); celui-ci a été isolé sous une forme A solide et B liquide, le point de fusion de la forme solide a été retrouvé inchangé après un séjour de trois ans en tube scellé sans nouvelle cristallisation.

Il est également probable que la forme ouverte n'existe pas en solution alcoolique. En effet, par hydrogénation sur nickel de Raney de la forme éthylénique A en solution alcoolique, on arrive à la forme A' de l'hydroxytétrahydrofuranne saturé ; de même la forme B conduit à un produit saturé B' et non à un mélange de A' et de B'.

Par contre, en solution aqueuse ces a-hydroxytétrahydrofurannes donnent les réactions des aldéhydes: coloration très lente du réactif de Schiff, action sur l'hydroxylamine et la semicarbazide; la saponification d'une acétine de forme B fournit d'ailleurs, à côté de l'hydroxy-

tétrahydrofuranne forme B une quantité non négligeable de la forme A; ces faits nous permettent de conclure à l'existence, en milieu aqueux ou hydroalcoolique, d'un équilibre entre la forme hétérocyclique et la forme ouverte. Remarquons en passant que le dihydrofuranne (VIII) donne également les réactions des aldéhydes; il est probable que la double liaison nucléaire s'ionise en entraînant la rup-

ture de l'hétérocycle : CH<sub>3</sub>—CH—CH—CH—CH(CH<sub>3</sub>)—CH—CH—O, mais la présence en α d'un radical électronégatif est nécessaire pour obtenir cette ouverture de cycle car ni (IX) ni (X) ne donnent de réaction avec l'hydroxylamine :

Les hydroxytétrahydrofurannes que j'ai rencontrés ne m'ont pas donné de phényluréthannes cristallisées; pour les caractériser j'ai donc relevé leurs constantes physiques aussi soigneusement que possible et pris leur spectre Raman, j'indiquerai souvent leur vitesse de réaction sur l'hydroxylamine dans des conditions déterminées et la

vitesse de saponification de leurs acétines par la soude.

J'ai d'ailleurs pu observer que la vitesse de réaction des alcools tétrahydrofuranniques sur l'hydroxylamine, en milieu aqueux ou hydroalcoolique, est d'autant plus grande que le produit est plus instable vis-à-vis des agents physiques et chimiques. Il est très vraisemblable que la vitesse de réaction de l'hydroxylamine sur la forme ouverte à structure aldolique est supérieure à la vitesse d'ouverture du cycle, c'est donc cette dernière que l'on mesure en réalité, et indirectement la mobilité de l'hydrogène de l'oxhydrile.

Hydrogénation. — Le pont oxygéné d'un tétrahydrofuranne constituant le point faible de la molécule, on devait aboutir, à partir d'un corps (XI) et par hydrogénation catalytique, soit à un γ-glycol (XII), soit à un alcool (XIII), suivant la liaison C — O qui s'ouvre au moment de l'hydrogénation.

$$\begin{array}{c} \text{CH}_{3}-\text{CH}-\text{CH}_{2}\\ \text{R}-\text{CH}_{2}-\text{CH}_{2}-\text{CH} & \text{CHOH}\\ \text{XI} & \text{O}\\ \text{R}-\text{CH}_{2}-\text{CH}_{2}-\text{CHOH}-\text{CH(CH}_{3})-\text{CH}_{2}-\text{CH}_{2}\text{OH}\\ +\text{H}_{2} & \text{XII}\\ \text{R}-\text{CH}_{2}-\text{CH}_{2}-\text{CH}_{2}-\text{CH(CH}_{3})-\text{CH}_{2}-\text{CH(OH)}_{2}\\ \text{R}-\text{CH}_{2}-\text{CH}_{2}-\text{CH}_{2}-\text{CH(CH}_{3})-\text{CH}_{2}-\text{CH}_{2}\text{OH}+\text{H}_{2}\text{O}\\ \text{XIII} \end{array}$$

J'ai opéré dans des conditions assez douces; hydrogénation sous pression atmosphérique à la température de 45° à 75°; dans ces conditions j'ai toujours isolé le produit (XII) et non le corps (XIII). Dans quelques cas j'ai également obtenu quelques dixièmes de centimètre cube d'un produit plus volatil ne donnant pas de phényluréthanne, et qui semble être le carbure furannique saturé provenant de l'hydrogénation du produit de déshydratation de (XI).

Déshydratation. — La déshydratation des α-hydroxyfurannes s'accompagne parfois d'isomérisation; la façon la plus commode de déshydrater ces corps consiste à chauffer leurs acétines, on arrive toujours ainsi au carbure normalement attendu. A. J. van Pelt Jr. et J. P. Wibaut (9) dans des travaux remarquables ont systématisé cette méthode de déshydratation et en ont souligné les avantages. Mon travail ayant été entrepris en 1938 et retardé par la guerre, je n'avais pas eu alors connaissance des mémoires de ces auteurs; j'avais été conduit à utiliser le chauffage des dérivés acétylés pour accéder aux carbures dihydrofuranniques, après avoir constaté le peu de stabilité des acétines à la chaleur, instabilité qui se traduisait par une fréquence Raman éthylénique dans le spectre des acétines, lorsque le tube Raman avait été rempli par distillation sous un vide insuffisant. Les dérivés acétylés tétrahydrofuranniques étant d'ailleurs moins stables que ceux qu'ont étudiés A. J. van Pelt Jr et J. P. Wibaut, j'ai été conduit à utiliser une technique plus simple que celle qu'utilisent ces auteurs.

Si les acétines des α-hydroxytétrahydrofurannes perdent facilement une molécule d'acide acétique quand on les chauffe vers 160°, en revanche les α-β-dihydrofurannes fixent facilement une molécule d'acide acétique vers 100°, en donnant le dérivé acétylé d'un α-hydroxytétrahydrofuranne, cette réaction a été rapide et quantitative dans les deux cas où je l'ai tentée; c'est ainsi que l'α-propényl β-méthyl α-β-dihydrofuranne donne uniquement la forme A de l'acétine de l'a-hydroxy a'-propényl β'-méthyltétrahydrofuranne, la double liaison de la chaîne latérale étant conservée ; il y a là un moyen commode de passer de la forme B, ou d'un mélange de stéréoisomères, à la forme A pure. On sait que l'addition d'un acide organique sur une double liaison est difficile dans la série du cyclohexène (10) et encore moins facile dans la série des alcènes, je trouve au contraire qu'elle s'obtient très aisément dans la série des dihydrofurannes et il est probable que ce même résultat peut être étendu à la série du cyclopentène. Je me propose de vérifier cette hypothèse et de rechercher quels sont les facteurs qui facilitent l'addition des acides organiques ou de leurs dérivés sur les doubles liaisons.

#### CHAPITRE II

#### ÉTUDE DES PRODUITS OBTENUS SYNTHÈSE DE Y-GLYCOLS PRIMAIRES SECONDAIRES

I. -- α'-vinyl α-hydroxytétrahydrofuranne

$$CH_2-CH_2 \\ | | | CH_2 = CH - CH CHOH$$
 ET DÉRIVÉS

La réduction condensatrice de l'acroléine, suivant les conditions que nous indiquerons dans la partie expérimentale, permet d'isoler dès le premier tour de distillation une fraction E<sub>12</sub> 82°-92°, représentant 30 à 33 o/o de l'acroléine mise en œuvre; c'est un produit incolore, légèrement visqueux. Après trois tours de distillation le point d'ébullition se stabilise E<sub>13</sub> 80°-84°. Le dosage d'éléments permet d'attribuer au corps isolé la formule C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>.

Au cours de la distillation de cette fraction on observe deux paliers très nets, mais il n'est pas possible de séparer les deux constituants par simple distillation; en effet leurs points d'ébullition sont très voisins et le corps qui correspond au second palier est particulièrement fragile, la proportion de ce dernier dans le mélange initial peut être évaluée à 35 o/o, mais elle décroît rapidement au cours des distillations, tandis qu'une résine jaune se dépose dans le ballon.

Pour isoler ces deux constituants j'ai acétylé la fraction  $E_{13}$  80°-84° par le mélange anhydride acétique-pyridine. On obtient après six tours de distillation une acétine A:  $E_{9,2}$  85°5-85°6, après treize tours de distillation une acétine forme B:  $E_{9,2}$  87°3-87°5. Ces acétines, comme nous allons le voir, correspondent aux deux dérivés stéréoisomères possibles de l' $\alpha$ -hydroxy  $\alpha'$ -vinyltétrahydrofuranne.

Elles ont même formule brute:  $C_8H_{12}O_3$ , ce sont donc des monoacétines; elles sont facilement saponifiéees par l'eau: il faut donc éviter, lors de leur préparation, d'hydrater l'anhydride acétique en excès; il est d'ailleurs plus simple de l'éliminer sous pression réduite.

La saponification de l'acétine forme A donne l' $\alpha$ -hydroxy  $\alpha'$ -vinyltétrahydrofuranne forme A :  $E_{10}$  77°9-78'1, qui est obtenu pur dès le premier tour de distillation. La saponification de l'acétine forme B conduit à l' $\alpha$ -hydroxy  $\alpha'$ -vinyltétrahydrofuranne forme B, qui exige

encore deux tours de distillation pour passer E<sub>10</sub> 79°7-80°2; en effet, et c'est une observation générale, alors que l'acétine de la forme A d'un α-hydroxytétrahydrofuranne fournit directement, par saponification, l'hydroxytétrahydrofuranne correspondant presque pur, l'acétine de la forme B donne l'hydroxyfuranne forme B accompagné d'un peu de la forme A.

J'ai longuement et vainement tenté de déshydrater les deux formes de cet alcool tétrahydrofurannique; quel que soit le déshydratant employé j'ai surtout obtenu des résines. Pourtant les spectres Raman des fractions volatiles montrent que ces mélanges contiennent un vinyldihydrofuranne, mais il est trop instable pour pouvoir être isolé. Il ne s'agit pas de l'α-vinyl α-α'-dihydrofuranne, que trahirait sa forte odeur de moutarde, et dont j'ai répété la préparation suivant van Romburgh, van der Burg (11), à partir de la mannite, mais très probablement de l'α-vinyl α-β-dihydrofuranne.

L'hydrogénation sur nickel de Raney de la forme A conduit à la forme A' de l' $\alpha$ -hydroxy  $\alpha'$ -éthyltétrahydrofuranne, la forme B conduit de la même façon à la forme B' du produit saturé. Helferich (12) avait déjà isolé l' $\alpha$ -hydroxy  $\alpha'$ -éthyltétrahydrofuranne, probablement en un mélange des deux formes ( $E_{11}$  77°-80°), les constantes physiques qu'il signale sont voisines de celles que j'ai observées ; toutefois l'absence de dérivé cristallisé ne me permettant pas de conclure formellement à l'identité des corps isolés par Helferich et par moi-même, j'ai poussé l'hydrogénation jusqu'au glycol :

$$CH_3 - CH_2 - CHOH - CH_2 - CH_2 - CH_2OH$$
.

L'hexanediol-1-4 paraissait bien connu. Wolgemuth (13) l'a préparé en réduisant l'éthyl  $\gamma$ -oxypropylcétone par l'amalgame de sodium et d'eau; A. Müller et Wachs (14) l'ont obtenu en réduisant par le sodium et l'alcool absolu l'éther éthylique de l'acide  $\gamma$ -cétocaproïque;  $C_2H_5O-CO-CH_2-CH_2-CO-C_2H_5$ ; R. Paul (15) en a préparé la diacétine.

J'ai préparé les dérivés obtenus par ces trois auteurs : diphényluréthanne, déshydratation en α-éthyltétrahydrofuranne, esters diacétique et dibromhydrique, N-paratoluènesulfonyl α-éthylpyrrolidine par condensation de l'ester dibromhydrique avec la paratoluène-sulfamide. Tous ces composés ont des constantes physiques semblables à celles que signalent les différents auteurs, sauf en ce qui concerne la diphényluréthanne dont le point de fusion signalé par Wolgemuth est 82°, alors que j'observe 71°; j'ai pensé que la différence observée était due à une erreur de transcription de Wolgemuth.

L'hexanediol-1-3 doit avoir un point d'ébullition voisin de celui du dérivé 1-4; il pourrait provenir de l'hydrogénation d'un β-hydroxy α-vinyltétrahydrofuranne. En réalité celui-ci doit être plus résistant à

l'hydrogénation que le dérivé α-hydroxylé, mais pour lever toute ambiguïté j'ai fait la synthèse de l'hexanediol-1-3, glycol simple, encore inconnu. Cet hexane diol-1-3 est totalement différent du glycol que l'on obtient par hydrogénation du produit de réduction de l'acroléine; ce dernier était donc bien l'hexanediol-1-4. L'α-hydroxy α'-vinyltétra-hydrofuranne constitue donc un intermédiaire intéressant dans une préparation de l'hexanediol-1-4 à partir de l'acroléine qui est un produit commercial.

L' $\alpha$ -hydroxy  $\alpha'$ -vinyltétrahydrofuranne forme A et l' $\alpha$ -hydroxy  $\alpha'$ -éthyltétrahydrofuranne forme A' étant facilement solubles dans l'eau, on a mesuré en solution aqueuse la vitesse de réaction de ces deux corps sur l'hydroxylamine. La réaction, très rapide, est sensiblement du deuxième ordre et la constante de vitesse est 5 fois plus grande dans le cas du dérivé vinylé que dans le cas du dérivé saturé.

Les acétines de ces deux hydroxytétrahydrofurannes sont saponifiées

par la soude avec des vitesses semblables.

### II. — α-HYDROXY α'-PROPÉNYL β'-MÉTHYLTÉTRAHYDROFURANNE

$$CH_3-CH-CH_2$$

$$CH_3-CH=CH-CH$$

$$CH_3-CH=CH-CH$$

$$O$$

$$O$$

$$O$$

La réduction condensatrice de l'aldéhyde crotonique conduit surtout

à l'α-hydroxy α'-propényl β'-méthyltétrahydrofuranne.

J'ai porté mon effort principal sur l'étude de ce corps pour les raisons suivantes : la matière première, l'aldéhyde crotonique, était peu coûteuse et facile à trouver dans le commerce jusqu'à ces dernières années, alors que dans l'étude précédente j'avais été retardé par la préparation de plusieurs kilogrammes d'acroléine; le rendement est excellent : 75 o/o en produit ayant subi un tour de distillation; enfin l'α-hydroxy α'-propényl β'-méthyltétrahydrofuranne, bien que présentant des propriétés tout à fait analogues à l'α-hydroxy α'-vinyltétra-hydrofuranne, est plus stable et s'isole plus facilement à l'état pur.

L' $\alpha$ -hydroxy  $\alpha$ -propényl  $\beta$ '-méthyltétrahydrofuranne possédant trois carbones asymétriques, on pourrait donc obtenir 4 paires d'énantiomorphes ; en réalité on n'en isole que deux. Comme je le montrerai plus loin, c'est la position de l'oxhydrile qui différencie les deux racémiques isolés, les chaînes méthyle et propényle ayant la même position relative dans chacun d'eux (au moins pour 90 o/o du produit isolé). Il est vraisemblable que lors de la fixation du radical  $CH_3-CH-CH_2-CHOH$  sur la liaison C=0 de l'aldéhyde croto-

nique, une interaction (peut-être simplement l'encombrement stérique) entre les groupements méthyle et propényle détermine leur position

par rapport au plan du noyau en formation.

Les deux fractions sont ici faciles à isoler par simple distillation. La première, forme A, a un point d'ébullition de 102°-103° sous 10 mm.; dans les mêmes conditions la seconde, forme B, distille à 108°-109°5. La forme B, ici encore, est moins stable que la forme A; elle constitue initialement environ 35 0/0 du mélange des deux isomères, mais cette proportion est réduite de moitié après les quatre ou cinq tours de distillation nécessaires à la résolution du mélange.

La forme B réagit d'ailleurs sur l'hydroxylamine plus rapidement que la forme A, à défaut de dérivé cristallisé c'est là un excellent moyen de différencier les deux formes. En solution initialement N/10 en hydroxylamine et hydroxytétrahydrofuranne et à la température de 18°5, la demi-réaction est atteinte en 14 minutes avec la forme A,

en 5 minutes avec la forme B.

Cette différence de stabilité persiste chez les dérivés dihydrogénés. Par hydrogénation ménagée sur nickel de Raney la forme A conduit à l'α-hydroxy α'-propyl β'-méthyltétrahydrofuranne forme A', la forme B donne la forme B' du même dérivé saturé; ici encore B' réagit trois fois plus vite que A' sur l'hydroxylamine; dans les conditions précisées ci-dessus la demi-réaction est atteinte en 49 minutes pour A', en

17 minutes pour B'.

Ces quatre hydroxytétrahydrofurannes, A, B, A', B', donnent chacun une monoacétine; la vitesse de saponification de ces acétines par la soude est sensiblement la même, que l'acétine mise en œuvre soit éthylénique ou saturée, la demi-réaction étant atteinte en un temps variant de 52 à 57 minutes pour une solution initialement N/40 en acétine et soude et à la température de 18°5. On observe la même vitesse de réaction dans la saponification des acétines de l' $\alpha$ -hydroxy  $\alpha'$ -vinyltétrahydrofuranne et de l' $\alpha$ -hydroxy  $\alpha'$ -éthyltétrahydrofuranne, ce qui confirme que les corps isolés ont bien une structure semblable au voisinage du groupement hydroxy.

Les deux formes A' et B' de l'α-hydroxy α'-propyl β'-méthyltétra-hydrofuranne fournissent facilement, par hydrogénation catalytique, un même glycol dont la diphényluréthanne fond à 106°5; je montrerai plus loin que ce glycol est bien le méthyl-3 heptane-diol-1-4. A côté de la diphényluréthanne F. 106°5, j'ai isolé une faible fraction fondant à 113° et ayant même composition centésimale; j'avais craint qu'il ne s'agisse de la diphényluréthanne du dipropyléthylèneglycol; en réalité la diphényluréthanne du dipropyléthylèneglycol forme méso fond à

191°2; celle de la forme d-l fond à 133°3-133°5.

Le glycol que j'obtiens par hydrogénation catalytique de l'α-hydroxy α'-propényl β'-méthyltétrahydrofuranne ne contient pas de dipropyléthylèneglycol; il est constitué de l'une des deux formes stéréoisomères

du méthyl-3 heptane-diol-1-4, accompagnée d'une très faible quantité de la seconde forme.

IDENTIFICATION ET OXYDATION DU MÉIHYL-3 HEPTANE-DIOL-1-4. — La bibliographie est très pauvre en γ-glycols et il m'a été difficile de synthétiser le méthyl-3 heptane-diol-1-4. Les méthodes auxquelles j'aurais pu faire appel, celle de Wolgemuth (16) ou de Lipp (17) ne donnent de résultats que pour la préparation de glycols à chaînes linéaires et de faibles poids moléculaires. C'est pourtant une méthode inspirée de celle de Lipp qui m'a permis de réussir une seconde synthèse du méthyl-3 heptane-diol-1-4.

Le butyrylacétate d'éthyle, préparé selon le mode opératoire de Wahl (18) que j'ai amélioré, est sodé puis méthylé par  $CH_3Br$ ; on sode à nouveau et fait réagir le bromacétate d'éthyle; l'α-butyryl α-méthylsuccinate d'éthyle ainsi obtenu est saponifié et décarboxylé à chaud par un acide étendu; on obtient de cette façon l'acide 3-butyrylbutyrique qui, par hydrogénation de son sel de sodium selon la technique de M. Delépine et A. Horeau(19), conduit finalement à la γ-propyl β-méthylbutyrolactone :

$$\begin{array}{c} C_{3}H_{7}-CO-CH_{2}-COOC_{2}H_{5} \xrightarrow{CH_{3}Br} C_{3}H_{7}-CO-CH-COOC_{2}H_{5} \\ & CH_{3} \\ \hline \\ CH_{2}Br.COOC_{2}H_{5} \xrightarrow{C_{3}H_{5}ONa} C_{3}H_{7}-CO-C-COOC_{2}H_{5} \\ \hline \\ CH_{2}-COOC_{2}H_{5} \\ \hline \\ CH_{2$$

Il aurait suffi de réduire cette lactone par le sodium et l'alcool pour obtenir le glycol cherché; toutefois, étant donné le nombre élevé d'opérations nécessaires pour arriver à cette lactone, je n'en possédais que quelques grammes, comme je disposais d'une quantité importante de glycol à identifier, j'ai préféré étudier l'oxydation de ce dernier. S'il s'agissait bien du méthyl-3 heptane-diol-1-4, je devais aboutir soit à la  $\gamma$ -propyl  $\beta$ -méthylbutyrolactone, soit à l'acide  $\beta$ -butyrylbutyrique précédemment synthétisés. J'avais évidemment soigneusement caractérisé la lactone par ses constantes physiques, son spectre Raman, et aussi par son hydrazide F. 77°-77°3.

J'ai utilisé pour l'oxydation du glycol le bichromate de soude en milieu acétique. La nature des produits d'oxydation diffère suivant les conditions expérimentales, en particulier l'élévation de température du milieu favorise la formation de produits d'oxydation plus poussée. Je me suis rapidement rendu compte qu'il serait difficile d'obtenir par cette méthode l'acide  $\beta$ -butyrylbutyrique, car la molécule s'oxyde facilement au niveau du carbone  $\beta$ , plus substitué. Par contre, le rende-

$$C_{\vartheta}H_{7}-CHOH-CH-CH_{2}-CH_{\vartheta}OH+O_{2}\rightarrow \begin{matrix}CH_{3}&C_{3}H_{7}\\ CH&CH&CH\\ CH_{3}&CH_{2}-C\\ CH_{2}-C&O\end{matrix}$$

ment en lactone atteint facilement 75 o/o en opérant vers 20° et en n'employant pas un trop grand excès d'acide acétique, de cette façon l'oxydation du groupement alcool primaire fournit la lactone qui décante et échappe ainsi à une oxydation plus poussée.

Cette lactone est identique à la γ-propyl β-méthylbutyrolactone dont j'ai indiqué précédemment la synthèse, en particulier leurs hydrazides, pris isolément ou mélangés entre eux, fondent à 77°-77°3. Par chance, chacune des méthodes de préparation m'a donné le même stéréoisomère.

L'hydrogénation du produit de réduction de l'aldéhyde crotonique conduit donc bien au méthyl-3 heptanediol-1-4, ce qui détermine la position des substituants dans les hydroxytétrahydrofurannes stéréo-isomères isolés; de plus, c'est certainement la meilleure méthode de préparation de ce glycol.

Déshydratation des  $\alpha$ -hydroxy tétrahydrofurannes. — Les acétines des deux formes A et B de l' $\alpha$ -hydroxy  $\alpha$ -propényl  $\beta$ '-méthyltétrahydrofuranne perdent une molécule d'acide acétique par chauffage au delà de 150°; on obtient dans chaque cas le même carbure dihydrofurannique normalement attendu (1)  $E_{40}$  58°5-59°5, ceci montre que les deux formes A et B de l'alcool de départ diffèrent par la position spatiale de leur oxhydrile; toutefois une très faible quantité de carbure  $E_{40}$  57°2 indique qu'il existe une petite quantité d'un autre alcool stéréoisomère, différent probablement par la position du groupement méthyle.

$$\begin{array}{c|ccccc} CH-CH-CH_3 & CH_2-CH-CH_3 \\ \parallel & \parallel & \parallel & \parallel \\ CH & CH-C_3H_7 & CH_2 & CH-C_3H_7 \\ \hline & & & & & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & \\ & & & & & \\ &$$

L'a-propényl  $\beta$ -méthyl  $\alpha$ - $\beta$ -dihydrofuranne (1) fixe facilement une molécule d'acide acétique sur la double liaison nucléaire en donnant l'acétine de l'a-hydroxy  $\alpha'$ -propényl  $\beta$ -méthyltétrahydrofuranne forme A; comme le carbure (I) peut être obtenu par chauffage de l'acétine de la forme B, j'ai pu ainsi passer de la forme B à la forme A. L'acétine de l'a-hydroxy  $\alpha'$ -propényl  $\beta$ -méthyltétrahydrofuranne, forme B, est distillée lentement sous 100 à 150 mm. : au produit de la distillation, qui sent fortement l'acide acétique, on ajoute un peu d'acide acétique, après quelques minutes de chauffage à 100° il suffit de distiller sous 10 mm. pour obtenir l'acétine de la forme A; le rendement est de 70 o/o, c'est celui avec lequel on obtient le carbure (I) à partir de l'acétine forme B, la fixation d'acide acétique sur le carbure est pratiquement quantitative et la double liaison de la chaîne latérale est respectée.

La facilité avec laquelle on passe de la forme B à la forme A confirme la grande parenté de structure qui existe entre les deux formes. Par hydrogénation de l'oxycarbure (I) sur nickel de Raney rendu peu actit par l'action de H<sub>2</sub>S j'ai obtenu l'α-propényl β-méthyltétrahydrofuranne (II), dont la structure est confirmée par l'examen de son spectre Raman, celui-ci n'indique en effet qu'une seule fréquence de double liaison à 1670 cm<sup>-1</sup> alors que la double liaison nucléaire aurait une fréquence de l'ordre de 1610 cm<sup>-1</sup>; c'est donc la double liaison nucléaire

qui s'hydrogène avec le plus de facilité.

Le dérivé dihydrogéné (III), isomère du précédent, a été obtenu par chauffage de l'acétine de l'α-hydroxy α'-propyl β'-méthyltétrahydro-furanne dont j'ai indiqué précédemment la préparation. Ces deux isomères monoéthyléniques (II) et (III) conduisent par hydrogénation catalytique au dérivé saturé (IV); ce même α-propyl β-méthyltétrahydro-furanne est obtenu par déshydratation sulfurique du méthyl-3 heptane-diol-1-4.

Si le carbure (I) est obtenu à l'état pur en enlevant une molécule d'acide acétique aux acétines, formes A et B, de l' $\alpha$ -hydroxy  $\alpha$ '-propényl  $\beta$ '-méthyltétrahydrofuranne, le résultat est différent lorsque l'on enlève une molécule d'eau à l'alcool lui-même, soit en utilisant l'action de la chaleur seule, soit en chauffant l'hydroxytétrahydrofuranne avec une solution d'acide oxalique ou avec du sulfate de cuivre. Dans ces conditions l'alcool forme A se déshydrate assez difficilement et le produit obtenu est surtout formé de l'oxycarbure (I) que l'on attendait; la forme B au contraire perd facilement une molécule d'eau, mais elle donne un corps différent, de point d'ébullition  $E_{14}$  59°-62°, accompagné

de 30 o/o environ de (I). Ce même corps  $E_{14}$  59°-62° est encore obtenu, avec un mauvais rendement, par déshydratation des queues de distillation de l'a-hydroxy a'-propényl  $\beta'$ -méthyltétrahydrofuranne, après élimination du dipropénylglycol qu'elles peuvent contenir.

Le corps E<sub>14</sub> 59°-62° a même formule brute que l'α-propényl β-méthyl α-β-dihydrofuranne; on peut pourtant l'en différencier par l'action de l'hydroxylamine; alors que le carbure (I) réagit lentement sur l'hydroxylamine, ce corps E<sub>14</sub> 59°-62° a une vitesse d'oximation au moins 30 fois plus élevée, supérieure même à celle que l'on observe avec (V). C'est à n'en pas douter un aldéhyde cyclique éthylénique; en effet le corps obtenu après fixation d'une molécule d'hydrogène réagit encore rapidement sur l'hydroxylamine alors qu'un carbure furannique tel que (II) ne réagit plus; d'ailleurs une hydrogénation plus poussée le transforme en un alcool cyclique C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O, E<sub>12</sub> 85°-86°5, dont la phényluréthanne fond à 93°4-93°6. L'hydrogénation catalytique totale est tellement aisée qu'il est difficile de s'arrêter au produit ayant fixé une molécule d'hydrogène, ce qui, avec la vitesse élevée d'oximation, confirme la présence d'un groupement aldéhydique.

Le corps  $E_{14}$  59°-62° n'est pas le formaldéhyde-1 diméthyl-2-3 cyclopentène-5 (V), que j'ai préparé selon Urion (20) par déshydratation sur alumine du dipropénylglycol, et qui distille surtout  $E_{14}$  67°-71°.

La faible mobilité des hydrogènes du groupement méthyle doit permettre de retrouver inaltérés les deux groupements méthyle de l'a-hydroxytétrahydrofuranne de départ, le produit de déshydratation  $E_{14}$  59°-62° est donc un cyclopentène formaldéhyde. Je pense qu'il peut s'agir de (VI); ce corps doit avoir un point d'ébullition inférieur de quelques degrés à celui de (V), ce que j'ai constaté; la fréquence Raman 1610 cm<sup>-1</sup> de sa liaison éthylénique correspond bien à celle que L. Piaux (21) a relevée à 1616 cm<sup>-1</sup> dans le spectre de (VIII), la fré-

$$\begin{array}{c|c} CH_3-CH-CH-CH_3 & CH_2-CH-CH_3 \\ & & CH_2-CH \\ \hline & CH_2-CH \\ & & CH_2-CH_3 \\ \hline & & CH_2-CH_2 \\ \hline & & CH_2-CH_2$$

quence du groupement C = O abaissée à 1678 cm<sup>-1</sup> dans le spectre Raman de (VI) se relève à 1714 cm<sup>-1</sup> dans celui de son produit dihydrogéné (VII), ce qui indique bien que dans (VI) les deux doubles liaisons sont conjuguées.

Le corps (VI), qui ne possède qu'un seul carbone asymétrique, ne

fournit qu'une semicarbazone qui fond à 202°; par suite de l'addition catalytique d'hydrogène en cis, le groupement CHO et l'un des groupes méthyle du corps (VII) sont d'un même côté du plan du cycle, il reste deux positions spatiales possibles pour le deuxième groupe CH<sub>3</sub> d'où deux racémiques possibles pour le corps (VII); pourtant l'addition d'hydrogène sur la double liaison de (VI) devant se faire plus aisément du côté du plan du noyau où ne se trouve pas le CH<sub>3</sub> lié au carbone asymétrique, on doit trouver davantage de dérivés cis cis cis que de dérivés cis cis trans, effectivement j'ai isolé deux semicarbazones du corps (VII), l'une fond à 152°2-152°5 (bloc), l'autre à 121°-121°2 (bloc); la première beaucoup plus abondante et fondant plus haut correspond au dérivé cis cis cis, la seconde au dérivé cis cis trans.

J'ai montré que les formes A et B de l'α-hydroxy α'-propényl β'-méthyltétrahydrofuranne différaient entre elles par la position spatiale de l'oxhydrile; dans l'une des formes les groupements hydroxy et propényl sont en position trans, dans l'autre forme ils sont en position cis. Je suppose que l'addition d'acide acétique sur la forme activée (IX) de l'α-propényl β-méthyl α-β-dihydrofuranne se fait par addition en trans du groupement — O-C = OCH<sub>3</sub>, par suite de l'empêchement stérique créé en position cis par le groupement propényl.

$$\begin{array}{c} H+-CH-CH-CH_3\\ CH_3-COO^-+CH-CH-CH=CH-CH_3\\ IX \\ \\ CH_3-CH=CH-CH_2\\ \\ CH_3-CH=CH-CH_2\\ \\ \\ X \\ \end{array}$$

ce qui expliquerait que l'on arrive uniquement par ce moyen à la forme A de (X); les deux groupements acétyle et propényle seraient donc en position trans dans la forme A de (X) et en position cis dans la forme B.

L'ensemble des produits obtenus à partir de l'aldéhyde crotonique m'a permis d'établir le tableau ci-contre.

# III. — $\alpha$ -hydroxy $\alpha'$ -phényl $\beta'$ -méthyltétrahydrofcranne et dérivés

La réduction condensatrice d'un mélange d'aldéhyde benzoïque et d'aldéhyde crotonique donne, outre les produits de réduction habituels de chacun de ces deux aldéhydes, une proportion intéressante d'α-hydroxy α'-phényl β'-méthyltétrahydrofuranne; ce dernier corps

distille pur à E<sub>0,4</sub> 105°-108° ou, avec une légère décomposition, à 155°-160° sous 15 mm. C'est un produit visqueux, incolore; son point d'ébullition largement étalé montre qu'il s'agit d'un mélange; après trois tours de distillation avec séparation systématique, les différentes

$$CH_{3} - CH = CH - CHO$$

$$CH_{3} - CH = CH - CH_{3}$$

$$CH_{3} - CH_{4} - CH = CH - CH_{3}$$

$$CH_{3} - CH_{4} - CH_{5} - CH_{5}$$

$$CH_{4} - CH_{5} - CH_{5} - CH_{5}$$

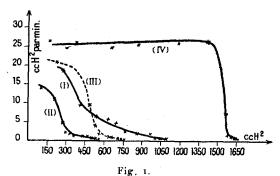
$$CH_{5} - COOC_{2}H_{5}$$

fractions ont été abandonnées en tubes scellés. Au bout de deux ans, et grâce aux importantes variations de température de l'hiver rigoureux 1941-1942, la première fraction  $E_{0,4}$  105° a bien voulu cristallise r entièrement. Les cristaux obtenus ont servi à amorcer la cristallisation d'un échantillon fraîchement préparé; par cristallisations et distillations successives on arrive à isoler à l'état solide la moitié environ de

la masse initialement obtenue, mais la fraction liquide n'est certainement pas pure; la nécessité de distiller sous vide poussé, aussi bien l'alcool que la monoacétine, ne permet pas en effet une bonne séparation de ces stéréoisomères dont les points d'ébullition sont assez voisins. Après recristallisation dans l'éther de pétrole la forme solide fond à 53°5-54°.

Il était à craindre que la fraction liquide soit constituée non seulement par la forme liquide accompagnée d'un peu de la forme solide, mais aussi par du phénylpropénylglycol, car le point d'ébullition de celui-ci E<sub>2,6</sub> 139° (22), E<sub>0,5</sub> 120°, est peu éloigné de celui du produit qui nous intéresse. En réalité, il n'en est rien et la fraction E<sub>0,5</sub> 106°5-108° est bien constituée par la forme liquide de l'α-hydroxy α'-phényl β'-méthyltétrahydrofuranne, probablement accompagnée d'un peu de forme solide; l'acétylation ne donne en effet qu'une monoacétine, mais c'est encore l'hydrogénation en présence de nickel de Raney qui me fournit les meilleurs arguments en faveur de cette assertion.

J'ai hydrogéné successivement en présence de 9 g. de nickel Raney à 46°-48° et sous pression atmosphérique : les fractions : I) E<sub>0.5</sub> 105°-106°, forme solide, 9,5 g.; II) E<sub>0.5</sub> 106°5-108°, forme liquide, 4,6 g.; III) E<sub>0.5</sub> 108°-112°, 6,2 g.; IV) E<sub>0.5</sub> 118°-120°, phénylpropényléthylèneglycol, 13 g. Voici le diagramme obtenu en portant en abscisse le volume (en cm³) d'hydrogène fixé, et en ordonnée la vitesse d'hydrogénation exprimée en centimètres cubes d'hydrogène absorbés par minute :



On constate que la courbe (II) a la même allure que la courbe (I), tandis que la courbe (IV) est entièrement différente; la courbe (III) présente un palier horizontal assez accentué, elle est intermédiaire entre les courbes (I) et (IV) comme il convient à un mélange d'a-hydroxytétrahydrofuranne et de phénylpropényléthylèneglycol; ce graphique me permet déjà d'affirmer que la fraction (II) ne contient que peu ou pas de glycol éthylénique.

L'examen des produits obtenus montre que les fractions (I) et (II) ont fourni un même glycol C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>: E<sub>0,5</sub> 130 -131°, tandis que la fraction (IV) a donné du phénylpropylglycol: E<sub>0,4</sub> 115°-116°. Ce dernier glycol m'a donné en proportions sensiblement égales deux diphényluréthannes F. 119° (bloc) et F. 181° (bloc), qui correspondent aux formes d-l et méso du phénylpropyléthylèneglycol. Le glycol provenant de l'hydrogénation de la fraction (I) et celui qui est fourni par l'hydrogénation de la fraction (II) donnent une même diphényluréthanne F. 148°2-148°5, accompagnée dans chaque cas d'un peu d'une diphényluréthanne F. 105°-105°2. Nous verrons qu'il s'agit des diphényluréthannes du phényl-1 méthyl-2 butanediol-1-4. La fraction (II) ne contenait donc pas de phénylpropényléthylèneglycol et elle est bien constituée par une forme liquide de l'α-hydroxy α'-phényl β'-méthyltétrahydrofuranne. Cet α-hydroxytétrahydrofuranne est l'intermédiaire le plus commode dans la préparation du phényl-1 méthyl-2 butanediol-1-4 dont j'ai réalisé péniblement la synthèse par une autre voie.

Les formes liquide et solide de l'α-hydroxy α'-phényl β'-méthyltétrahydrofuranne que j'ai isolées conduisent au même α-phényl β-méthyl α-β-dihydrofuranne soit par chauffage de leurs acétines, soit par déshydratation des alcools eux-mêmes sous l'action de la chaleur ou par chauffage avec une solution d'acide oxalique; les groupements méthyle et phényle ont donc même position relative dans les stéréoisomères solide et liquide de l'alcool furannique, c'est donc la position spatiale de l'hydroxyle qui distingue ces deux formes. La forme A, qui présente le point d'ébullition le plus faible, est obtenue à l'état cristallisé alors que la forme B est liquide, il est donc probable que les groupements phényle et hydroxy sont en position trans dans la forme A et en position cis dans la forme B.

L'a-phényl  $\beta$ -méthyl  $\alpha$ - $\beta$ -dihydrofuranne s'hydrogène facilement sur nickel de Raney en  $\alpha$ -phényl  $\beta$ -méthyltétrahydrofuranne ; j'ai préparé également ce corps par déshydratation sulfurique du phényl-1 méthyl-2 butanediol-1-4.

Synthèse du phényl-1 méthyl-2 butanediol-1-4. — C'est le processus utilisé dans la préparation de la  $\beta$ -méthyl  $\gamma$ -propylbutyrolactone, qui m'a permis d'arriver à la  $\beta$ -méthyl  $\gamma$ -phénylbutyrolactone que j'ai hydrogénée en glycol. Le chemin suivi est le suivant :

$$\begin{array}{c} C_{6}H_{5}-CO-CH-COOC_{2}H_{5} \xrightarrow{Na} C_{6}H_{5}-CO-CO-C_{2}H_{5} \\ CH_{3} & CH_{2}-COOC_{2}H_{5} \\ CH_{3} & CH_{2}-COOC_{2}H_{5} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ CH_{2}-COOC_{2}H_{5} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ CH_{3} & CH_{2}-COOH \\ CH_{3} & CH_{2}-COOH \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ CH_{2}-CH_{2} & CH_{2}-CH_{2}-CH_{2}-CH_{2}-CH_{2}-CH_{2}-CH_{2}-CH_{2} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ CH_{2}-CH_{2} & CH_{3} & CH_{3} & CH_{3} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ CH_{2}-CH_{2}-CH_{3} & CH_{3}-CH_{3}-CH_{2}-CH_{2}-CH_{2}-CH_{2}-CH_{2}-CH_{3} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ CH_{3} & CH_{3} & CH_{3}-CH_$$

La condensation du dérivé sodé de l'α-benzoylpropionate d'éthyle avec le bromacétate d'éthyle ne donne rien d'intéressant en milieu alcoolique, par contre en solution benzénique ou toluénique le résultat est très satisfaisant; la décarboxylation par un acide minéral et à chaud de l'α-méthyl α-benzoylsuccinate d'éthyle (II) s'effectue aisément; l'hydrogénation du sel de sodium de l'acide β-benzoylbutyrique (III) a lieu sans difficulté par la technique de Delépine et Horeau (19), après acidification on distille facilement la lactone (IV) dont l'hydrogénation selon le procédé de Semmler (23) permet d'aboutir au glycol (V). Ce phényl-1 méthyl-2 butanediol-1-4 donne surtout une diphényluréthanne F. 147°5-147°8 accompagnée d'un peu de stéréoisomère F. 104°-105°. C'est au moyen de ces diphényluréthannes que j'ai pu identifier le glycol résultant de l'hydrogénation des deux formes stéréoisomères de l'α-hydroxy α'-phényl β'-méthyltétrahydrofuranne.

#### Partie expérimentale.

#### CHAPITRE PREMIER

## RÉDUCTION CONDENSATRICE DES ALDÉHYDES « ÉTHYLÉNIQUES

La réduction des aldéhydes a-éthyléniques en a-hydroxytétrahydrofurannes, à laquelle j'ai donné dans différents mémoires le nom de réduction condensatrice, est obtenue par l'action de l'acide acétique et du magnésium sur une solution d'aldéhydes; j'ai également employé, avec des résultats moins satisfaisants, l'action de l'acide acétique sur l'amalgame d'aluminium.

Les produits obtenus étant fragiles, il importe avant tout d'opérer à température assez basse et aussi rapidement que possible; la poudre métallique est maintenue en suspension par une agitation vigoureuse qui évite en même temps les surchauffes locales, elle est additionnée au métange en deux ou trois fois et on en emploie toujours un large excès; l'acide acétique est additionné par petites quantités ne dépassant pas 10 cm², il se dégage de l'hydrogène à la fin de la réaction, aussi faut-il employer un excès d'acide de 1/3 à 1/2 de la quantité théorique, cet excès varie avec la quantité et la nature de l'aldéhyde réduit.

Lorsque l'aldéhyde employé est lacrymogène, comme l'acroléine, il est avantageux de poursuivre la réduction jusqu'à disparition de toute odeur caractéristique, mais ceci oblige à prolonger l'opération car les dernières traces d'aldéhyde sont difficilement réduites; quand l'odeur de l'aldéhyde n'est pas gênante il est préférable d'arrêter l'opération dès que le dégagement d'hydrogène devient très abondant; on arrive ainsi très aisément à neutraliser la solution et l'on ne récupère guère que 5 à 10 g. d'aldéhyde pour 200 à 300 g. mis en œuvre.

Le solvant est constitué par de l'eau additionnée d'un peu d'éther, ou un mélange d'eau et d'acétone lorsque le mélange précédent ne permet pas de dissoudre une quantité suffisante d'aldéhyde (cas de l'aldéhyde benzoïque); on peut ainsi dissoudre une proportion importante d'aldéhyde et commencer la réduction après avoir congelé une partie de la solution vers — 2-5°, ce qui met à l'abri des à-coups de température particulièrement fréquents au début de la réduction et lorsque l'on manque d'habitude.

La température du milieu est généralement maintenue entre + 2 et - 5°; comme la réduction dégage une importante quantité de chaleur il faut refroidir énergiquement. Lors de mes premiers essais je refroidissais la solution par addition de glace, mais ce procédé n'est pratique que lorsque l'on opère sur de petites quantités de produits, car il présente l'inconvénient de diluer exagérément la solution. Pour réduire des quantités plus importantes d'aldéhyde éthylénique, de l'ordre de 50 g. on a intérêt à assurer la réfrigération par un serpentin de verre dans lequel circule une saumure préalablement refroidie par le mélange glace-sel; ce procédé est cependant insuffisant pour opérer sur des quantités plus élevées de matière; j'ai dans ce cas utilisé le

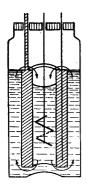


Fig. 2.

dispositif suivant: la réfrigération est assurée par un appareil frigorifique à chlorure de méthyle; le compresseur, destiné tout d'abord à un frigidaire, a une puissance de 470 frigories, la chambre de détente a été fabriquée par soudure en bout de deux tubes concentriques de 200 mm. de long, le plus large a 95 mm. de diamètre extérieur, le plus étroit 50 mm. de diamètre intérieur; à travers le couronnement supérieur passent le tube d'arrivée du chlorure de méthyle liquide et le tube d'aspiration du chlorure de méthyle gazeux.

Dans l'espace tubulaire central peut tourner rapidement une vis d'Archimède en bois mue par un moteur universel de 1/50 de CV., ce qui assure une bonne circulation du liquide.

Le flacon à réaction est mis en place de façon à ce que le fond se trouve à quelques millimètres de la partie inférieure du détendeur. On introduit le solvant et l'aldéhyde à réduire, place le bouchon qui guide l'agitateur, refroidit la solution et met l'agitateur en marche; il est indispensable de laisser un espace libre entre la solution et le bouchon qui soit au moins égal au 1/10 du volume de la solution, en effet ce volume augmente par suite de l'apport d'acide acétique et par la formation d'une émulsion d'hydrogène en fin de réduction. Le contrôle de la température est effectué par un thermomètre traversant le bouchon de fermeture; dès que la température descend au-dessous de o° on introduit du magnésium en poudre, si la solution est homogène la poudre de magnésium ne s'agglomère pas et elle est entraînée par la circulation du liquide.

Dès qu'une fraction de la solution est congelée on introduit de l'acide acétique par petites quantités, très fréquemment d'abord, puis plus lentement dès qu'il se produit une émulsion gazeuse, ce qui arrive après addition de la moitié environ de la quantité théorique d'acide acétique. La réduction terminée, on contrôle au tournesol la neutralité de la solution, que l'on provoque si nécessaire par addition d'une nouvelle

quantité de poudre de magnésium. Si l'α-hydroxytétrahydrofuranne obtenu est très soluble dans l'eau on ajoute du chlorure de sodium, on refroidit ensuite à — 15°, filtre le magnésium et extrait le filtrat à l'éther. Il est indispensable qu'il ne reste plus d'acide acétique libre à la fin de l'opération et dès que la neutralité est atteinte il faut opérer rapidement; si l'on tardait trop on verrait apparaître une suspension de magnésie due à l'hydrolyse de l'acétate de magnésium, cette magnésie est très gênante parce qu'elle colmate les filtres et entrave les décantations.

La solution éthérée est séchée sur sulfate de sodium ou sur carbonate de potassium, puis l'éther est chassé par distillation rapide. Le résidu est alors distillé sous vide; il est indispensable d'employer un appareil-lage très propre pour les distillations, en particulier en ce qui concerne les bouchons de liège qui auraient pu être utilisés au cours d'une opération précédente; il est prudent de n'employer pour le premier tour de distillation qu'une petite colonne bien calorifugée. Malgré toutes les précautions prises on observera toujours le départ d'un peu d'eau accompagnée des produits de déshydratation de l'α-hydroxytétrahydrofuranne préparé; c'est que ce corps s'oxyde rapidement en un produit acide qui provoque la déshydratation de l'alcool restant; pour cette raison on conservera les alcools furanniques en tubes scellés; leurs acétines se conservent longtemps en flacons bien bouchés.

Pour vérifier la facilité d'oxydation des alcools furanniques, j'ai introduit 1 g. d'α-hydroxy α'-propényl β'-méthyltétrahydrofuranne dans un tube de 12 cm² et de 1 cm² de section que j'avais préalablement rempli d'oxygène; le tube ayant été scellé a été abandonné pendant 4 heures sans agitation, en l'ouvrant alors sous l'eau il se remplit presque totalement de ce liquide. Je me propose d'étudier ultérieurement

l'oxydation des α-hydroxytétrahydrofurannes.

Dans l'exposé qui suit les réfractions moléculaires théoriques ont été calculées au moyen des valeurs des réfractions atomiques données par Eisenlohr; les parachors moléculaires théoriques ont été calculés au moyen des parachors atomiques et incréments selon Sugden, sauf en ce qui concerne le groupement OH pour le parachor duquel j'ai admis la valeur 30,4 proposée par Bhatnagar et Singh (24) et J. Dœuvre (25).

Les hydrogénations catalytiques ont été effectuées au moyen d'un bon catalyseur de Raney préparé suivant les indications de R. Paul (26); à titre d'indication signalons que 7,5 g. des échantillons employés fixent, à 18°, 40 à 45 cm³ d'hydrogène par minute sur 7,5 g. de cyclohexène dissous dans 20 cm³ d'alcool absolu. Le catalyseur était conservé sous alcool en présence d'une légère surpression d'hydrogène; dans ces conditions il garde longtemps toute son activité.

Les vitesses de réaction des a-hydroxytétrahydrofurannes sur l'hydroxylamine ont été mesurées en milieu aqueux et en concentration initialement N/10 en chacun des deux corps, la température de la réaction

étant de 18° ou 19°; la solution initiale était divisée en fractions de 10 cm³ dans lesquelles on titrait à des temps θ l'hydroxylamine résiduelle par SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>N/20 en présence de bleu de bromophénol qui vire au jaune en milieu acide. Il revient à peu près au même de faire réagir le chlorhydrate d'hydroxylamine et de titrer par la soude l'acide chorhydrique libéré; toutefois, vers la fin de l'opération, la vitesse de la réaction est diminuée par la présence de l'acide chlorhydrique libre.

Pour mesurer les vitesses de saponification des acétines d'α-hydroxytétrahydrofurannes, j'employais comme solvant le mélange eau : une partie, alcool éthylique : 3 parties, avec lequel je réalisais une solution initialement N/40 en acétine et soude à 18°; je prélevais des échantillons de 20 cm³ dans lesquels la soude résiduelle était titrée à des temps connus par SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> N/20 en présence de phénolphtaléine.

#### CHAPITRE II

# RÉDUCTION CONDENSATRICE DE L'ACROLÉINE. IDENTIFICATION DE L'a-HYDROXY a'-VINYLTÉTRAHYDROFURANNE

#### PRÉPARATION DE L'A-HYDROXY A'-VINYLTÉTRAHYDROFURANNE

La température optimum de réduction condensatrice de l'acroléine se situe vers — 4°, à température plus basse il se produit une quantité importante de divinylglycol, moins gênant pourtant que les résines qui apparaissent lorsque l'on travaille au-dessus de + 2°, ces résines en effet enrobent le magnésium et peuvent arrêter totalement l'opération. Pour obtenir une température de départ voisine de - 4º sans congeler toute la solution, il est nécessaire d'ajouter une forte proportion d'éther assez soluble dans le mélange eau-acroléine. Voici les proportions employées au cours d'une opération : acroléine : 135 g. (2,45 mol.); eau: 950 cm3; éther: 200 cm3; magnésium: 60 g. (2,5 mol.); acide acétique: 185 cm³ (3,35 mol.). L'opération a été conduite entre - 4° et - 6°, au bout d'une heure on avait ajouté 120 cm³ d'acide acétique et la solution prenait un aspect laiteux par suite de la présence de fines bulles d'hydrogène; au bout de deux heures le dégagement d'hydrogène apparaissait nettement, on avait alors ajouté 155 cm3 d'acide acétique; au bout de 4 heures l'odeur d'acroléine était disparue et la solution était neutre. Après addition de 200 g. de sel on refroidit à - 150, filtre le magnésium en excès et extrait le filtrat 15 fois à l'éther; on sèche la solution éthérée sur sulfate de sodium, chasse l'éther et distille sous vide. Il passe 5 g. de produits volatils contenant de l'eau, cette fraction est séchée sur carbonate de potassium; on obtient ensuite 42 g.  $E_{10}$  74°-84° et 6 g. de divinylglycol  $E_{10}$  92°-98°; au-dessus de 100° passent 5 g. de produits à points d'ébullition mal définis et il reste un important résidu dans le ballon. Le rendement en  $\alpha$ -hydroxytétrahydrofuranne brut est donc de 32 0/0.

Examen des produits de têtes. — Les fractions volatiles de 6 opérations sont rassemblées et soigneusement séchées sur carbonate de potassium puis sur carbure de calcium; on redistille trois fois, en séchant les produits de tête à chaque tour de distillation; à partir de 25 g. de corps on obtient ainsi 8 g.  $E_{760}$  87°-90°, qui, séchés à nouveau, distillent finalement  $E_{760}$  95°-97°5 et présentent les constantes suivantes :  $n_{\rm D}^{14}$  1,4079,  $d_4^{14}$  0,836; c'est vraisemblablement un mélange des alcools allylique et propylique, ce que confirme l'examen du spectre Raman du produit, dans lequel on relève notamment une raie forte à 1645 cm<sup>-1</sup>. Le dosage de double liaison, effectué par une solution de brome dans le tétrachlorure de carbone, indique une proportion de 70 0/0 d'alcool allylique.

Acétylation de la fraction  $E_{10}$  74°-84°. — Aussitôt après sa distillation la fraction  $E_{10}$  74°-84° est additionnée au mélange acétylant (pyridine : 2 parties, anhydride acétique : 1 partie), l'anhydride acétique est employé en excès (au moins deux fois la quantité théorique). Le mélange est refroidi dans l'eau glacée où on l'abandonne quelques heures, on chasse ensuite sous 30 mm. la pyridine, l'acide acétique formé et l'anhydride acétique en excès, puis on distille sous 10 mm. le mélange des deux acétines. Après 6 tours de distillation on obtient l'acétine de l'a-hydroxy a'-vinyltétrahydrofuranne forme A  $E_{9,2}$  85°5-85°6; l'acétine de la forme B, plus difficile à isoler n'est obtenue qu'après 13 tours de distillation, elle passe  $E_{9,2}$  87°3-87°5.

Acétine de l'a-hydroxy a'-vinyltétrahydrofuranne forme  $A: C_8H_{12}O_3$ . — C'est un liquide mobile, à odeur fruitée, peu soluble dans l'eau et présentant les constantes physiques suivantes :  $E_{9,2}$  85°5-85°6;  $E_8$  83°6-83°7;  $n_p^{13,5}$  1,4496,  $d_4^{13,5}$  1,053, d'où R. M. trouvée : 39,78 pour 39,77 calc.

Le dosage d'acide acétique a été effectué par saponification au moyen d'un excès de solution aqueuse de potasse et titrage en retour de la base résiduelle par l'acide sulfurique (indicateur : phénolphtaléine); la différence avec un témoin donne la quantité de potasse consommée. Calculé pour une monoacétine  $C_8H_{12}O_3$ ,  $CH_3CO$  o/o : 27,56, trouvé : 27,46.

Ce produit se conserve bien en flacon bouché; 15 jours après sa préparation il présente encore les constantes  $n_{\rm D}^{17}$  1,4482,  $d_4^{17}$  1,051 d'où R. M. trouvée: 30,75.

VITESSE DE SAPONIFICATION. — En traçant la courbe des vitesses en

fonction du temps on trouve que la demi-réaction est obtenue en 59 minutes. La réaction n'est pas du deuxième ordre.

a-hydroxy a'-vinyltétrahydrofuranne forme  $A:C_6H_{10}O_2$ . — A 30 g. de l'acétine précédente on ajoute, à froid et en agitant, des quantités croissantes de soude 2N employée en léger excès, la fin de la réaction est suivie par dosage de la basicité de quelques prélèvements ; la saponification est complète au bout d'une heure, on extrait 10 fois à l'éther, sèche et distille 15 g.  $E_{10}$  77°9-78°1, puis 2,5 g.  $E_{10}$  78°-80° et ensuite 2 g. de produits à point d'ébullition élevé; un second tour de distillation permet d'isoler 16 g. distillant de 77°9 à 78°1 sous 10 mm., rendement 72 o/o; dont les constantes physiques :  $n_{\rm D}^{13,5}$  1,4591,  $d_4^{13,5}$  1,029 donnent une réfraction moléculaire de 30,35 pour 30,41 calculé. C o/o : calc. 63,1, tr. 63; H o/o : calc. 8,77, tr. 8,88.

Cet alcool ne m'a pas donné de phényluréthanne solide.

VITESSE DE RÉACTION SUR L'HYDROXYLAMINE. — La réaction sur l'hydroxylamine réalisée dans les conditions précisées au début de la partie expérimentale montre que la demi-réaction est atteinte en 1 min. 45 sec. environ; après la demi-réaction, la vitesse est du deuxième ordre et la constante de vitesse en milieu N/10 est alors voisine de 1.

α-hydroxy α'-éthyltétrahydrofuranne forme  $A: C_6H_{12}O_2$ . — 13 g. d'α-hydroxy α'-vinyltétrahydrofuranne forme A dissous dans 17 g. d'alcool absolu ont été hydrogénés, à 18° à la pression atmosphérique, en présence de 7,5 g. de nickel de Raney. Volume d'hydrogène à fixer pour une double liaison: 2550 cm³, fixé: 2760 cm³. La courbe v = f(V) (nombre de centimètres cubes d'hydrogène fixés par minute en fonction du volume total d'hydrogène fixé), présente un palier important; sans être absolument sélective, l'hydrogénation permet d'obtenir facilement l'alcool furannique en présence d'un peu de glycol.

θminutes	o	8	12	16	23	30	38	44	50
v	o	100	260	460	855	r 180	r 58o	1 840	2 090
υ	1	2,5	40	50	52	52	50	43	43 30
0 minutes	56	64	69	74	85	101	116	140 1	67 186
v	2 170	2 370	2 53	2 560	2 600	2 625	2 650	2 68 2	730 2 760
υ		25	3	5	3,6 1,6	55 1,6	5 1,6	1,6	1,6

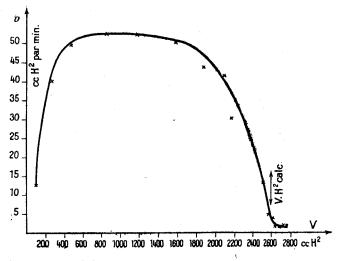


Fig. 3.

Le mélange avait été abandonné durant 14 heures avant d'entreprendre l'hydrogénation, il est probable que la réduction avait commencé à l'aide de l'hydrogène retenu par le nickel, le début ascendant de la courbe serait alors dû à la réhydrogénation du catalyseur.

Après avoir décanté le nickel et chassé l'alcool on distille l'a-hydroxy  $\alpha'$ -éthyltétrahydrofuranne forme A', c'est un liquide incolore, assez mobile, dont les constantes physiques sont :  $E_{11}$  74°5;  $n_{D}^{14,5}$  1,4422;  $d_{1}^{14,5}$  0,998; d'où R. M. : tr. 30,76, calc. 30,86.

VITESSE DE RÉACTION SUR L'HYDROXYLAMINE. — L'α-hydroxy α'-éthyltétrahydrofuranne est beaucoup plus stable que le dérivé non saturé qui a servi à le préparer; la réaction sur l'hydroxylamine rend bien compte de cette propriété, dans les conditions habituelles la demi-réaction est atteinte en 5 minutes.

ACÉTINE DE L'a-HYDROXY  $\alpha'$ -ÉTHYLTÉTRAHYDROFURANNE FORME A' :  $C_8H_{14}O_3$ . — 3 g. de l'alcool furannique saturé sont dissous à 150 dans un excès de mélange pyridine-anhydride acétique, au bout de 16 heures on distille et obtient 3,8 g. qui présentent après redistillation les constantes :  $E_{10}$  820-8203;  $n_D^{16}$  1,4329;  $d_4^{16}$  1,022; R. M. : tr. 40,18, cal. 40,26.  $CH_3CO$  0/0: calc. 27,21, tr. 27,61.

La vitesse de saponification de cette acétine est identique à celle que l'on observe avec l'acétine de l'a-hydroxy a'-vinyltétrahydrofuranne forme A ou B; la demi-réaction est atteinte en 47 minutes.

Hexanediol-1-4. — 10 g. d'α-hydroxy α'-éthyltétrahydrofuranne sont

dissous dans 20 cm³ d'alcool éthylique et hydrogénés à 60° en présence de 6,7 g. de nickel de Raney. Hydrogène à fixer : 1 900 cm³; fixé : 1 700 cm³ en 6 heures, dont 1 200 environ dans les 150 premières minutes.

On distille uniquement 0,4 g. d'alcool furannique et 9 g. d'hexane-diol-1-4. Après redistillation ce glycol présente les constantes suivantes : E<sub>9,2</sub> 123°-123°1;  $n_0^{16,5}$  1,4530;  $d_4^{16,5}$  0,982; R. M. : calc. 32,9, tr. 32,5. Wolgemuth (27) indique E<sub>18,5</sub> 134°-135°. C'est un liquide visqueux et hygroscopique. Analyse. C o/o : tr. 60,88; calc. 61,01; H o/o : tr. 12,02, calc. 11,86.

DIPHÉNYLURÉTHANNE: C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. — Par action de l'isocyanate de phényle le glycol précédent a donné une diphényluréthanne F. 7<sup>10</sup>, Wolgemuth (27) signale F. 82°. N o/o: tr. 7,80, calc. 7,86.

Ester diacétique :  $C_{10}H_{18}O_4$ . — Il a été obtenu par acétylation pyridinée du glycol précédent :  $E_{12}$  120°2-120°4 ;  $n_{\rm p}^{16,5}$  1,4282 ;  $d_4^{16,5}$  1,007 ; R. M. : tr. 51,63, calc. 51,69. Wolgemuth (27) indique  $E_{14}$  122° et R. Paul (15) mentionne  $E_{14}$  123°-125° ;  $n_{\rm p}^{13}$  1,42985 ;  $d_{15}^{13}$  1,011.

α-έγηγιτέγκαΗΥDROFURANNE:  $C_6H_{12}O$ . — Il s'obtient facilement par déshydratation sulfurique du glycol ci-dessus.  $E_{755}$  107°2-107°4;  $n_{\rm D}^{16,5}$  1,4156;  $d_4^{16,5}$  0,856; R. M.: tr. 29,30, calc. 29,35. Wolgemuth (27) donne  $E_{770}$  107°-108°,  $n_{\rm D}^{16}$  1,41685,  $d_{16}^{16}$  0,8609.

Dibromo-1-4 hexane:  $C_6H_{12}Br_2$ . — 4,2 g. d'hexanediol-1-4 et 1 cm³ de pyridine sont introduits dans une ampoule à brome, on ajoute peu à peu cette solution à 8 g. de PBr₃ (léger excès) additionnés de quelques gouttes de pyridine; on distille 7,2 g.  $E_{12}$  96°-99°. Ce produit, lavé et séché, est redistillé:  $E_{12}$  98°-98°4;  $n_{\rm p}^{15,3}$  1,5084;  $d_4^{15,3}$  1,602; R. M.: tr. 45,30, calc. 45,43. Le point d'ébullition est en bon accord avec celui que signalent Müller et Wachs (14)  $E_{10}$  94°-97°. Par action de la paratoluènesulfamide en solution éthylique on obtient bien la N-paratoluènesulfonyl α-éthylpyrrolidine, F. 76°9, ainsi que l'indiquent Müller et Wachs (14).

Etant donné les nombreux recoupements obtenus, il ne fait aucun doute que le glycol isolé est bien l'hexanediol-1-4, malgré la différence que nous avons observée entre le point de fusion de plusieurs échantillons de la diphényluréthanne : F. 71° et celui : F. 82° qu'indique Wolgemuth. Pour être absolument certain qu'il ne s'agissait pas de l'hexanediol-1-3, dont le point d'ébullition doit être peu différent de celui de l'hexanediol-1-4, j'en ai fait la synthèse que l'on trouvera à la fin du présent chapitre.

Acétine de l'a-hydroxy a'-vinyltétrahydrofuranne forme  $B: C_8H_{12}O_3$ . — On ne l'obtient qu'après 12 à 13 tours de distillation du mélange des deux acétines stéréoisomères, elle constitue environ 25 o/o du mélange; comme son stéréoisomère c'est un liquide mobile, à odeur fruitée. Elle distille  $E_{9,2}$  87°3-87°5;  $n_{\rm D}^{17}$  1,4471;  $d_4^{17}$  1,0474; R. M.: tr. 39,80, calc. 39,77.  $CH_3CO$  0/0: tr. 27,48, calc. 27,56.

α-hydroxy α'-vinyltétrahydrofuranne forme  $B: C_6H_{10}O_2$ . – La saponification alcaline à froid de 12,5 g. de l'acétine précédente a fourni, après deux tours de distillation, 5,6 g. de l'α-hydroxytétra-hydrofuranne correspondant:  $E_{10}$  79°7-80°2;  $n_{\omega}^{16,5}$  1,4581;  $d_4^{16,5}$  1,028; R. M.: tr. 30,27, calc. 30,40.

a-hydroxy a'-éthyltétrahydrofuranne forme  $B': C_6H_{12}O_2$ . — 3,9 g. du dérivé vinylé ci-dessus sont dissous dans 10 cm³ d'alcool éthylique et hydrogénés à 19°, en présence de 2 g. de nickel de Raney; hydrogène à fixer pour saturer une double liaison: 770 cm³, fixé: 820 en 95 minutes dont les trois quarts en 40 minutes.

Après deux tours de distillation on isole 2,3 g. d'a-hydroxy a'-éthyltétrahydrofuranne forme B':  $E_{10}$   $76^{\circ}5$ - $77^{\circ}$ ;  $n_{D}^{15}$   $^{5}$   $^{1}$ ,4390;  $d_{4}^{15,5}$  0,9976; R. M.: tr. 30,7, calc. 30,86.

Une hydrogénation plus poussée, à 60°, de 3 g. de cet α-hydroxy α'-éthyltétrahydrofuranne donne l'hexanediol-1-4; celui-ci a été identifié par ses constantes physiques et sa diphényluréthanne F. 71°. Le glycol est accompagné d'une faible proportion de produit plus volatil E<sub>10</sub> 40°-50°, ne donnant pas de phényluréthanne et ne réagissant pas sur l'hydroxylamine; cette substance résulte sans doute de l'hydrogénation d'un produit de déshydratation de l'hydroxytétrahydrofuranne de départ.

Synthèse de l'hexanediol-1-3: C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. — L'action du magnésien du bromure de propyle sur l'aldéhyde hydracrylique ne m'ayant pas donné satisfaction j'ai suivi le chemin schématisé ci-après:

$$\begin{array}{c} CH_2 = CH - CHOH - C_3H_7 \rightarrow CH_2Br - CH = CH - C_3H_7 \\ \rightarrow CH_2Br - CH_2 - CHBr - C_3H_7 \\ \rightarrow CH_2(OCOCH_3) - CH_2 - CH(OCOCH_3) - C_3H_7 \\ \rightarrow CH_2OH - CH_2 - CHOH - C_3H_7. \end{array}$$

Le vinylpropylcarbinol a été préparé par action de l'acroléine sur le magnésien du bromure de propyle, d'après le mode opératoire de Delaby (28); sa transformation en bromo-1 hexène-2 a été obtenue par l'action de PBr<sub>3</sub> suivant le procédé de Bouis (29), qui fait intervenir une transposition allylique interprétée par Ch. Prévost (29 bis).

Dibromo-1-3 Hexane: C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>2</sub>. — J'ai employé la méthode utilisée par R. Lespieau (30) pour obtenir les 1-2 et 1-3-dibromopentane. 65 g.

de bromo-1 hexène-2, introduits dans un tube de verre à paroi épaisse, sont refroidis dans le mélange glace-sel; on sature d'acide bromhydrique sec, scelle le tube, et porte 4 heures à 115°-120° (à 100° la fixation est ici très incomplète); on fixe ainsi plus des 2/3 de l'acide dissous, on distille ensuite sous vide pour récupérer le monobromure inaltéré. L'opération ayant été répétée 5 fois il reste finalement 56 g. de polybromures et 20,5 g. de bromo-1 hexène-2 récupéré. Après trois tours de distillation on obtient : 3 g. de dibromo-2-3 hexane  $E_{14}$  80°-82°, 12 g. de dibromo-1-2 hexane  $E_{14}$  84°-86°, 20 g. de dibromo-1-3 hexane  $E_{14}$  93°-95°; ces trois dibromohexanes se sont donc formés dans les proportions 1-4-7.

Le point d'ébullition du dibromo-1-3 hexane correspond bien à celui que la littérature permet de calculer à partir des points d'ébullition des 1-2, 1-3 et 1-4 dibromopentane, et des 1-2 et 1-4 dibromohexane. Ce corps a pour constantes :  $n_{\rm p}^{19}$  1,5029;  $d_4^{19}$  1,590, d'où R. M. : tr. 45,32 pour 45,44 calculé. Le dosage d'halogène selon Liebig donne Br 0/0 :

tr. 65,7, calc. 65,5.

Diacétate d'hexaned:ol-1-3:  $C_{10}H_8O_4$ . — 20 g. de dibromo-1-3 hexane sont ajoutés goutte à goutte à 29 g. d'acétate de sodium et 150 cm³ d'acide acétique portés à l'ébullition au bain de paraffine; on prolonge le chauffage 1 heure après la fin de l'addition, puis refroidit et ajoute 300 cm³ d'eau. On extrait à l'éther, neutralise, lave, sèche et distille; on recueille après trois tours de distillation 2 g. d'acétate de  $\beta$ -propylallyle, 6,5 g. de dibromure inaltéré et 9 g. de diacétine:  $E_{14}$  116°-117°;  $n_D^{21}$  1,4312;  $d_A^{21}$  1,019; R. M.: tr. 51,33, calc. 51,69. Taux d'acétylation,  $CH_3CO$  0/0: tr. 40,2, calc. 42,25.

Hexanediol-1-3:  $C_6H_{14}O_2$ . — La saponification alcaline du dérivé acétylé donne sans difficulté l'hexanediol-1-3;  $E_{13}$  123°-123°4;  $n_3^{22}$  1,4461,  $d_4^{22}$  0,958; R. M.: tr. 32,85, calc. 32,90. Le dosage d'éléments concorde bien avec la formule  $C_6H_{14}O_2$ ; C 0/0: tr. 60,94, calc. 61; H 0/0: tr. 12,17, calc. 11,86. La diphényluréthanne cristallise facilement en houppes soyeuses du benzène, du toluène ou du chloroforme, elle fond à 99°3. N 0/0: tr. 7,82 pour 7,86 calculé dans  $C_{20}H_{24}O_4N_2$ .

#### CHAPITRE III

# RÉDUCTION CONDENSATRICE DE L'ALDÉHYDE CROTONIQUE PROPRIÉTÉS DE L' $\alpha$ -HYDROXY $\alpha'$ -PROPÉNYL $\beta'$ -MÉTHYLTÉTRAHYDROFURANNE

### Préparation de l'α hydroxy α'-propényl β'-méthyltétrahydrofuranne

Le produit de réduction condensatrice de l'aldéhyde crotonique est plus stable que celui qui résulte de la réduction de l'acroléine, on peut donc travailler à température plus élevée ; j'ai généralement effectué la réduction entre — 3° et + 3° en utilisant comme solvant le mélange eau-éther ou eau-acétone, je n'ai jamais constaté la réduction de l'acétone même en employant une concentration élevée de ce corps (aldéhyde crotonique : 1 molécule, acétone : 40 molécules). Il faut éviter d'opérer à température trop basse pour ne pas favoriser la forma-

tion de dipropénylglycol.

Dans l'opération type suivante j'ai utilisé 210 g. (3 mol.) d'aldéhyde crotonique fraîchement distillé et dissous dans 2,300 litres [d'eau et 100 cm³ d'éther, j'ai employé 70 g. (3 mol.) de magnésium en poudre et 285 g. (4,75 mol.) d'acide acétique. L'addition d'acide est commencée dès que la température du mélange atteint — 3°, elle est continuée durant 5 heures en maintenant la température du milieu entre — 3 et + 3° et en assurant une agitation énergique; on ajoute 350 g. de sel à la fin de l'opération, vérifie la neutralité et refroidit à — 10°; on filtre alors le magnésium restant et extrait 6 fois en employant 2 litres d'éther au total; la solution éthérée est séchée sur sulfate de sodium anhydre, l'éther est chassé et le résidu distillé en employant une petite colonne Crismer.

On obtient:  $E_{760}$  80°-85°: 15 g. de tête contenant de l'eau, puis on récupère 12 g. d'aldéhyde crotonique  $E_{760}$  100°-104°; après avoir distillé 5 g. de produit intermédiaire on isole  $E_{10}$  100°-108°: 75 g.,  $E_{10}$  108°-112°: 55 g.,  $E_{10}$  112°-115°: 20 g.; ces trois dernières fractions contiennent l' $\alpha$ -hydroxytétrahydrofuranne cherché, mais la dernière est souillée de dipropénylglycol, le rendement en produit brut est donc supérieur à 75 o/o de la théorie ; la fraction que l'on distille ensuite,  $E_{10}$  115°-125°: 18 g., contient surtout du dipropénylglycol dont le point d'ébullition est  $E_{8}$  117°-119°,  $E_{15}$  125°-127°; il reste 5 g. de résidu dans le ballon. Il faut éviter de porter le bain à une tempé-

rature supérieure à 145°, car l'α-hydroxytétrahydrofuranne cherché se déshydrate facilement sous l'action de la chaleur.

Quatre tours de distillation avec une bonne colonne Crismer de 8 spires suffisent pour séparer les différents corps à l'état pur, à l'exception toutefois des produits de tête qui sont un mélange des alcools butylique et crotylique. Etant donné la fragilité des  $\alpha$ -hydroxytétra-hydrofurannes vis-à-vis de la chaleur, on n'isole guère que 65 g. d' $\alpha$ -hydroxy  $\alpha$ '-propényl  $\beta$ '-méthyltétrahydrofuranne forme A :  $E_{10}$  101°-103°, et 18 g. de l'isomère forme B :  $E_{10}$  108°-109°5, ainsi que 10 g. du mélange des deux formes :  $E_{10}$  103°-107°5. Il semblerait que la forme A soit trois fois plus abondante que la forme B, en réalité la proportion de la forme B, plus instable vis-à-vis de la chaleur que la forme A, diminue au cours des distillations ; je crois que l'on peut admettre que la forme B constitue 35 o/o du mélange initial des deux formes.

Examen des produits de queue. — On isole environ 4 g. de produit distillant E<sub>8.5</sub> 1110-1140, le point d'ébullition, inférieur de quelques degrés à celui du dipropénylglycol, ne s'améliore plus par de nouvelles distillations. Les teneurs en carbone et hydrogène : tr. Co/o : 66,11, H o/o: 9,94, sont voisines de celles de l'α-hydroxy α'-propényl β'-méthyltétrahydrofuranne ou du dipropénylglycol : calc. C o/o : 67.6. H o/o: 9,83; pourtant le produit devient très visqueux quelques heures après sa préparation, ce qui fait penser à un aldol; il a fourni le spectre Raman suivant: 361 tf.; 452 tf.; 512 tf.; 574 tf.; 782 AF.; 845 f.; 870 (?) tf.; 935 af.; 991 F.; 1048 AF.; 1099 bande AF.; 1 156 bande AF.; 1 204 af.; 1 253 af.; 1 300 TF.; 1 353 f.; 1 387 F.; 1461 af.; 1617 AF.; 1679 TF.; 1723 af.; 2924 F.; 2962 F.; si l'on excepte les raies 1617 et 1723 cm-1 et les raies très faibles de fréquence inférieure à 600 cm-1 ce spectre est celui de l'α-hydroxy α'-propényl β'-méthyltétrahydrofuranne forme B; la fraction E<sub>8.5</sub> 111°-114º serait donc très riche en cet alcool furannique, les fréquences 1617 et 1723 cm<sup>-1</sup> appartiendraient à un deuxième corps; la fréquence 1617 cm<sup>-1</sup> paraissant caractéristique d'une double liaison dans un cycle à 5 chaînons, ce deuxième corps serait une cétone ou mieux un aldéhyde (possibilité de polymérisation) cyclique éthylénique. Chaque fois que j'ai rencontré les raies 1617 et 1679 cm<sup>-1</sup> dans le spectre d'un corps où elles n'étaient pas dues à des doubles liaisons conjuguées, elles avaient sensiblement la même intensité; ici la raie 1617 cm<sup>-1</sup> est au mois six fois plus faible que la raie 1679 cm<sup>-1</sup>, ce qui fixe à 15 o/o environ la proportion du corps non identifié dans ce mélange.

Dans une opération bien conduite on n'isole pas plus de 15 g. de dipropénylglycol, alors que celui-ci constitue le produit principal quand on remplace le magnésium par le zinc (2) (4).

α-hydroxy α'-propényl β'-méthyltétrahydrofuranne forme A:  $C_8H_{14}O_2$ . — C'est un produit incolore, légèrement visqueux, qui s'oxyde facilement à l'air mais se conserve bien en tube scellé; solubilité dans l'eau à 15°: 5 o/o environ. Il présente les constantes physiques suivantes:  $E_{10}$  101°-102°,  $E_{12}$  104°5-105°5;  $n_D^{19}$  1,4633;  $d_4^{19}$  0,9868, d'où R. M.: tr. 39,64, calc. 39,64. C o/o: tr. 67,1, calc. 67,6; H o/o: tr. 9,91, calc. 9,83.

Indice de brome : 1,171 g. de substance, dissous dans 100 g. de chloroforme, décolorent à 0° 17 cm³ de solution chloroformique de

brome au 1/000; calc. pour une double liaison: 15,5 cm<sup>3</sup>.

Vitesse de Réaction sur l'hydroxylamine. — En solution aqueuse cet α-hydroxytétrahydrofuranne présente les réactions des aldéhydes; il colore lentement en rouge violacé le réactif de Schiff et réagit sur l'hydroxylamine, la mesure de la vitesse de cette réaction, réalisée dans les conditions précédemment précisées montre que la demiréaction est atteinte en 14 minutes.

Acétine de l'a-hydroxy a'-propényl  $\beta$ '-méthyltétrahydrofuranne forme  $A:C_{10}H_{16}O_3$ . — L'a-hydroxytétrahydrofuranne est ajouté au mélange pyridine-anhydride acétique employé en excès et refroidi à 0°, on abandonne quelques heures à la température ambiante puis distille ; le rendement en acétine atteint 80 o/o sans difficulté ; c'est un corps mobile, d'odeur fruitée, se saponifiant facilement sous l'action de l'eau.  $E_{12}$  109°5-110°;  $n_{\rm D}^{16}$  1,4529;  $d_4^{16}$  1,011;  $\gamma^{16}$  32,1; R. M.: tr. 49,14, calc. 49; P. M.: tr. 433,6, calc. 424,1 +  $\lambda$ , d'où un incrément de cycle de 9,5.

C o/o : tr. 64,7, calc. 65,2 ; H o/o : tr. 8,74, calc. 8,69. Le dosage d'acétyle effectué par saponification alcaline (KOH N/10) et titrage en retour de la base résiduelle, donne  $CH_3CO$  : tr. 23,5, calc. 23,12.

D'après la mesure de la vitesse de réaction, réalisée dans les conditions habituelles, la demi-réaction est atteinte en 55 minutes.

α-hydroxy α'-propényl β'-méthyltétrahydrofuranne forme  $B: C_8H_{14}O_2$ . — Cet alcool tétrahydrofurannique présente le même aspect que son stéréoisomère, mais il s'en différencie par ses constantes :  $E_8$  106°-107°,  $E_{10}$  108°-109°5,  $E_{15}$  113°-115°;  $n_D^{17}$  1,4690;  $d_4^{17}$  0,9975; R. M. : tr. 39,64, identique à la valeur théorique.

Analyse. — Co/o: tr. 67,2, calc. 67,6; Ho/o: tr. 9,87, calc. 9,83.

Ce stéréoisomère est plus sensible à l'action de la chaleur que la forme A, il fixe rapidement lui aussi l'oxygène de l'air.

VITESSE DE RÉACTION SUR L'HYDROXYLAMINE. — En solution aqueuse il ne développe que très lentement une coloration rouge violacé avec le réactif de Schiff, par contre la réaction sur l'hydroxylamine est

environ trois fois plus rapide que pour la forme A; le tracé de la courbe  $V = f(\theta)$  des vitesses en fonction du temps indique que la demi-réaction est atteinte en 4 min. 30 sec.

Acétine de l'a-hydroxy a'-propényl  $\beta'$ -methyltétrahydrofuranne forme  $B:C_{10}H_{16}O_3$ . — L'acétylation pyridinée de l'hydroxytétrahydrofuranne forme B donne une monoacétine  $E_{13}$  115°-116°;  $n_{\nu}^{19}$  1,4527;  $d_4^{19}$  1,006;  $\gamma^{19}$  30,1; R. M.: tr. 49,35, calc. 49,05; P. M.: tr. 431, calc. 424 +  $\lambda$ , ce qui donne la valeur 7 à l'incrément de cycle. Dosage d'acétyle:  $CH_3CO$  0/0: tr. 23,05, calc. 23,37.

VITESSE DE SAPONIFICATION. — La demi-saponification a été obtenue en 57 minutes ; les acétines des formes A et B ont donc des vitesses de saponification identiques.

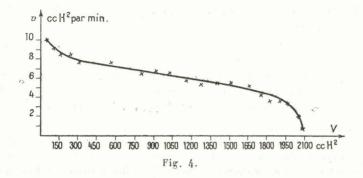
α-hydroxy α'-propyl β'-méthyltétrahydrofuranne forme A' :  $C_8H_{16}O_2$ . — L'hydrogénation sur nickel de Raney de l'α-hydroxy α'-propényl β'-méthyltétrahydrofuranne forme A donne l'alcool tétrahydrofurannique saturé forme A', accompagné d'un peu de glycol ; la proportion de glycol reste très faible si l'hydrogénation est réalisée à la température ambiante et sous pression atmosphérique.

A titre d'exemple, nous donnons ici le tableau et la courbe relatifs à l'hydrogénation (à 17°) de 11 g. de l'alcool furannique forme A dissous dans 12 cm³ d'alcool éthylique, et en présence de 4,5 g. de nickel; volume d'hydrogène à fixer pour saturer une double liaison: 1840 cm³,

fixé: 2 080.

minutes	0	5	11	18	27	36	68	107	122	139	163	183	208	225
V cm³ H²	0	50	105	165	245	315	<del></del>	810	910	1 020	1 160	1 270	1 440	1 505

θ minutes	254	277	296	316	337	367	402
V cm <sup>3</sup> H <sup>2</sup>	1 66о	1 760	1 835	1 910	1 985	2 050	2 080
v cm³/minute	e   4	,3 3,	75 3,	75   3,	,6   2	, 1 0,	8



Après décantation du nickel on chasse l'alcool et distille, il passe 8 g.:  $E_{11}$  97°-98°; 1 g.:  $E_{11}$  98°-105°; 1 g.:  $E_{11}$  130°-135°; un second tour de distillation permet d'obtenir l'a-hydroxy a'-propyl  $\beta$ '-méthyltétrahydrofuranne forme A' à l'état pur :  $E_{7,3}$  91°-92°5;  $n_{\rm p}^{14}$  1,4445;  $d_4^{14}$ 0,956;  $\gamma^{14}$  29,8; R. M.: tr. 40,05, calc. 40,11; P. M.: tr. 352, calc. 345,3  $\pm$   $\lambda$ , d'où un incrément de cycle de 7,8.

Co/o: tr. 66,8, calc. 66,7; Ho/o: tr. 11,21, calc. 11,13.

Cet alcool tétrahydrofurannique est beaucoup plus stable vis-à-vis des agents physiques et chimiques que le dérivé éthylénique qui a servi à le préparer. Il ne réagit que très lentement sur le réactif de Schiff; sa vitesse de réaction sur l'hydroxylamine est faible; la demiréaction est obtenue en 44 minutes.

Acétine de l'a-hydroxy a'-propyl  $\beta'$ -méthyltétrahydrofuranne forme A':  $C_{10}H_{18}O_3$ . — L'acétylation pyridinée de l'alcool tétrahydrofurannique forme A' fournit, avec un rendement quantitatif, l'acétine correspondante :  $E_8$  97°5-99°5,  $E_{10}$  99°5-101°;  $n_D^{15}$  1,4371;  $d_4^{15}$  0,982;  $\gamma^{15}$  30 dynes/cm.; R. M. : tr. 49,63, calc. 49,5; P. M. : tr. 445, calc. 436  $+\lambda$ , d'où un incrément de cycle de 9.

Dosage d'acétyle: CH3CO o/o; tr. 23,5 pour 23,12 calculé.

VITESSE DE SAPONIFICATION. — La demi-réaction est atteinte en 53 minutes.

α-hydroxy α'-propyl β'-méthyltétrahydrofuranne forme B':  $C_8H_{16}O_2$ . — Il résulte de l'hydrogénation ménagée de la forme B de l'α-hydroxy α'-propényl β'-méthyltétrahydrofuranne; on l'obtient sans difficulté en utilisant des conditions analogues à celles qui ont permis d'obtenir le stéréoisomère forme A', il est mélangé d'un peu de glycol dont on le sépare par deux tours de distillation:  $E_8$  95°5-98°;  $n_b^{16}$  1,4461;  $d_4^{16}$  0,9572;  $\gamma^{16}$  29,4 dynes/cm.; R. M.: tr. 40,12 identique à la valeur

calculée; P. M.: tr. 350,4, calc. 345,3 + λ, ce qui attribue à l'incrément de cycle la valeur 5,1.

Analyse. — Co/o: tr. 66,3, calc. 66,7; Ho/o: tr. 11,21, calc. 11,13.

Cet  $\alpha$ -hydroxytétrahydrofuranne, plus fragile que son stéréoisomère forme A', réagit aussi plus rapidement que lui sur la solution d'hydroxylamine; la demi-réaction est obtenue en 17 minutes.

Acétine de l' $\alpha$ -hydroxy  $\alpha'$ -propyl  $\beta'$ -méthyltétrahydrofuranne forme  $B': C_{10}H_{18}O_3$ . — Elle est facilement obtenue par acétylation pyridinée de l'alcool tétrahydrofurannique correspondant, le rendement est de 80 o/o. J'ai également obtenu l'acétine saturée par hydrogénation catalytique de l'acétine éthylénique, dans ce cas le rendement ne dépasse pas 40 o/o, on isole également de l'acide acétique, de l' $\alpha$ -propyl  $\beta$ -méthyltétrahydrofuranne, ainsi qu'une monoacétine du méthyl-3 heptanediol-1-4.

Comme toutes les acétines d'a-hydroxytétrahydrofurannes que j'ai préparées c'est un liquide mobile, incolore, à odeur fruitée et légèrement éthérée, se saponifiant facilement paraction de l'eau.  $E_{10,4}$  102°-103°5,  $E_{12}$  104°-105°5;  $n_{\rm D}^{16,5}$  1,4377;  $d_4^{16,5}$  0,9856;  $\gamma^{16,5}$  30,70; R. M.: tr. 50,52, identique à la valeur calculée; P. M.: tr. 444,2 pour 435,8 +  $\lambda$  calculé, d'où la valeur 8,4 pour l'incrément de cycle. Taux d'acétylation:  $CH_3CO$  0/0: tr. 22,6, calc. 23,1.

VITESSE DE SAFONIFICATION. — Du tracé de la courbe vitesse/temps, la demi-saponification est obtenue après 56 minutes de contact.

Méthyl-3 heptanediol-1-4: C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. — L'hydrogénation ménagée de l'α-hydroxy α'-propényl β'-méthyltétrahydrofuranne, forme A ou B, permet d'obtenir l'alcool tétrahydrofurannique correspondant souillé de glycol; l'hydrogénation en glycol de cet α-hydroxytétrahydrofuranne est très lente à la température ambiante, elle est beaucoup plus aisée à une température voisine de 60°. A partir de l'alcool tétrahydrofurannique forme A on n'obtient qu'une seule forme du méthyl-3 heptanediol-1-4, sa diphényluréthanne fond à 106°; à partir de la forme B on obtient encore le même glycol, mais il est accompagné de 10 o/o de stéréoisomère dont la diphényluréthanne fond à 113°. Voici encore, à titre d'exemple, les résultats obtenus par hydrogénation de 13 g. d'α-hydroxy α'-propényl β'-méthyltétrahydrofuranne forme A, E<sub>14</sub> 107°-108°, dissous dans 20 cm³ d'alcool absolu, on a employé 8 g. de nickel Raney, la température était de 55° et la surpression d'hydrogène très faible; on a fixé en 18 heures 3,850 litres d'hydrogène pour 4,100 litres calculé.

θ heure et minutes	o	0,04	0,10	0,16	0,21	0,27	0,39	0,49	0,57	1,04	1,21
V cm³ H²	0	95	250	410	55o	700	1 000	1 200	1 340	1 44o	1 670
v cm³/minute		24 25	,6 2	6 2	8 2	5 2	5 2	0   17	,5 14	,3 13	,5 12,6

θ 	1,42 1,51 2,03 2,38 3	3,40     4,08     4,38     5,12     6,17     6,42       465     2 560     2 605     2 650     2 710     2 795     2 830
υ	9   8,3   6,3   4	3   1,6   1,5   1,75   1,3   1,4
θ	6,42 7,05 8,40 =	8,40 9 11 13 15 17 18,10
v	2 830 2 960 3 080	3 240 3 300 3 420 3 510 3 620 3 705 3 750
υ	5,6 t,2	3   1   0,75   0,9   0,7   0,65

La vitesse d'hydrogénation du produit est traduite par la courbe ci-après, les deux crochets de la fin de la courbe sont dus à des reprises de l'hydrogénation après des arrêts obligatoires.

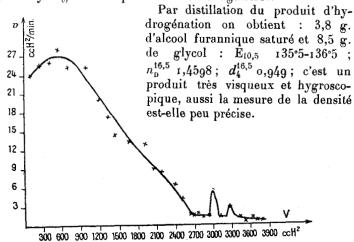


Fig. 5.

Analyse. — Co/o: tr. 65,30, calc. 65,75; Ho/o: tr.: 12,35, calc. 12,33.

Diphényluréthanne :  $C_{22}H_{28}O_4N_2$ . — 2,8 g. de glycol sont additionnés de 5 g. (excès 10 o/o) d'isocyanate de phényle dissous dans 10 cm³ de benzène anhydre; on abandonne 10 jours en tube scellé, chasse le benzène et évapore sous vide poussé; il reste des cristaux blancs, solubles dans les solvants organiques sauf dans l'éther de pétrole. Après 5 cristallisations dans le mélange xylènes-éther de pétrole ou benzène-éther de pétrole on obtient 4,2 g. de diphényluréthanne F. 106°5. No/o: tr. 7,38, calc. 7,30.

α-PROPYL β-ΜÉΤΗΥLΤΈΤΒΑΗΥDROFUBANNE:  $C_8H_{16}O$ . — 12 g. du glycol sont additionnés d'une solution de 10 g. d'acide sulfurique (d 1,84) dans 30 g. d'eau: la solution est distillée lentement, on décante la couche supérieure légèrement colorée en jaune que l'on dilue de deux fois son volume d'éther, après lavage au bisulfite de sodium puis à l'eau la fraction éthérée est séchée et distillée, on obtient l'α-propyl β-méthyltétrahydrofuranne dont nous verrons plus loin deux autres modes de préparation.  $E_{40}$  65°-67°: 5,7 g., Rdt 55 o/o;  $n_{\rm B}^{16.5}$  1,4286;  $d_4^{16.5}$  0,8507. Le produit n'est souillé que par un peu d'une impureté éthylénique que trahissent l'indice un peu trop élevé et une faible raie du spectre Raman à 1654 cm<sup>-1</sup>.

γ-PROPYL β-ΜέΤΗΥLΒUTYROLACTONE :  $C_8H_{14}O_2$ . — L'oxydation du méthyl-3 heptanediol-1-4 conduit à la γ-propyl β-méthylbutyrolactone et à des produits d'oxydation plus poussée, notamment l'acide β-butyrylbutyrique. J'ai utilisé l'action du bichromate de sodium et de l'acide acétique pour obtenir une oxydation ménagée du glycol; j'opère à température assez basse et j'emploie une proportion d'acide acétique juste suffisante pour dissoudre le glycol, on voit la lactone décanter dès le début de l'opération, elle échappe ainsi à une oxydation plus poussée. Voici le détail d'une opération :

Glycol 15 g.;  $Cr_2O_7Na_2$  35 g. (excès 60 o/o) dissous dans 80 g. d'eau; acide acétique 75 cm³; le mélange est maintenu en glacière à la température de  $+4^\circ$  à  $+7^\circ$  pendant 4 jours; au bout d'une heure il est devenu hétérogène et il se développe une couche supérieure de plus en plus abondante. Au bout de 4 jours on étend la solution de deux fois son volume d'eau, extrait 5 fois à l'éther, sèche et distille, il passe 9,5 g.  $E_{1,15}$   $72^\circ$ - $75^\circ$ , 2,5 g.  $E_{0,95}$   $98^\circ$ - $108^\circ$ , résidus 2 g. La première fraction est constituée par la lactone presque pure que l'on obtient avec un rendement de 75 à 80 o/o. Redistillée  $E_{14}$   $116^\circ$ 5- $117^\circ$ 5, elle présente les constantes suivantes :  $d_4^{24}$  0,971;  $n_5^{24}$  1,4410, d'où R. M. : tr. 38,58 pour 38,60 calculé. C'est un liquide incolore, mobile, très peu soluble dans l'eau à 18° au contact de laquelle il ne s'hydrolyse que très lentement.

Analyse. — C o/o: tr. 67,3, calc. 67,6; H o/o: tr. 9,73, calc. 9,85.

Sel d'argent de l'acide méthyl 3 heptanol-4 oïque-1 :  $C_8H_{15}O_3Ag$ . — 0,85 g. de lactone sont chauffés pendant 15 minutes, à 40°, avec 3 cm³ de soude 2N, on abandonne 2 heures à la température ambiante puis neutralise par de l'acide azotique dilué, on étend alors à 300 cm³ et ajoute un excès de nitrate d'argent légèrement azotique ; on obtient un abondant précipité blanc de sel d'argent, on filtre, sèche à l'étuve à 110° et titre l'argent à l'état de chlorure : Ag 0/0 : tr. 40,40, calc. 40,45.

Hydrazide de la γ-propyl β-méthylbutyrolactone :  $C_8H_{18}O_2N_2$ . — J'ai employé la méthode générale de Blaise et A. Luttringer (31) pour obtenir cet hydrazide. N'ayant pas à ma disposition de solution d'hydrazine, j'ai additionné à 1,5 g. de lactone 2,8 g. de sulfate acide d'hydrazine dissous dans 8,6 cm³ de soude 2,01N (quantité théorique); le mélange hétérogène est agité mécaniquement et chauffé au bain-marie bouillant durant 4 heures, on l'abandonne alors à lui-même pendant 36 heures, filtre la masse cristalline que l'on reprend 5 fois à l'alcool, on extrait la solution aqueuse à l'éther, chasse les solvants et recristallise le résidu dans l'acétate d'éthyle ou l'oxyde de butyle; après 6 recristallisations on obtient de belles aiguilles blanches, isolées ou en agrégats, fondant à 68°5 au bloc, à  $77^{\circ}$ - $77^{\circ}$ 3 au tube capillaire et se décomposant sous l'action de la chaleur. Dosage d'azote : No/o : tr. 16,06, calc. 16,09.

Dipropylethyleneglycol: C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. — L'hydrogénation poussée de l'α-hydroxy α'-propényl β'-méthyltétrahydrofuranne forme B fournissant, outre le glycol attendu dont la diphényluréthanne fond à 106°5, un peu d'un autre glycol C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> dont la diphényluréthanne fond à 113°, il était possible que ce dernier provienne de l'hydrogénation du dipropénylglycol qui aurait pu souiller l'alcool tétrahydrofurannique; la préparation des diphényluréthannes des formes méso et d-l du dipropyléthylèneglycol a montré qu'il n'en était rien, car ces diphényluréthannes ont des points de fusion bien différents de 113°.

J'ai isolé les formes méso et d-l du dipropyléthylèneglycol préparé par hydrogénation (Ni Raney) du dipropénylglycol, celui-ci avait été obtenu par réduction de l'aldéhyde crotonique au moyen du zinc et de l'acide acétique; j'ai retrouvé sensiblement les conclusions de William G. Young, Leo Levanas et Zene Jasaïtis (32). Les deux formes sont facilement séparées par trois tours de distillation suivis de cristallisations dans l'éther de pétrole, chacune d'elles constitue environ la moitié du glycol brut; à partir de 15 g. de dipropénylglycol j'ai obtenu 13 g. de dipropyléthylèneglycol, soit : 5,2 g. de forme méso F. 122°7-123° 5,1 g. de forme d-l F. 28°7-29° 2,8 g. du mélange des deux formes stéréoisomères.

La préparation des diphényluréthannes de chacun des stéréoisomères

s'effectue sans difficulté, le rendement est excellent; ce sont des cristaux incolores peu solubles à froid dans les hydrocarbures aromatiques et aliphatiques d'où l'on peut facilement les recristalliser. La diphényluréthanne de la forme méso est moins soluble dans la plupart des solvants que celle de la forme d-l, on pourrait facilement séparer les deux diphényluréthannes obtenues à partir d'un mélange des deux stéréoisomères du dipropyléthylèneglycol. Diphényluréthanne de la forme méso : F. 191°2 (tube). N o/o : tr. 7,36, calc. 7.30 pour  $G_{22}H_{28}O_4N_2$ .

Diphényluréthanne de la forme d-l: F. 133°3 (tube). N o/o : tr. 7,2,

calc. 7,30.

Synthèse de la  $\gamma$ -propyl  $\beta$ -méthylbutyrolactone. — Pour identifier avec certitude le glycol obtenu par hydrogénation de l' $\alpha$ -hydroxy  $\alpha'$ -propényl  $\beta'$ -méthyltétrahydrofuranne il fallait réaliser la synthèse de ce glycol par une autre voie, ou encore celle de son produit d'oxydation ménagée : la  $\gamma$ -propyl  $\beta$ -méthylbutyrolactone ; je suis parvenu à synthétiser cette dernière, après de nombreux insuccès, en suivant le chemin indiqué dans la partie théorique.

Préparation du butyrylacétate d'éthyle : C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>. — J'ai amélioré la méthode de préparation de Wahl (18) que j'ai utilisée sous la forme suivante : 70 g. de butyrate d'éthyle sont introduits dans un ballon à trois tubulures, celui-ci est muni d'un agitateur rotatif, d'un réfrigérant à boules et d'une ampoule à brome. On découpe 70 g. de sodium en 32 morceaux égaux et forme un mélange de 170 g. de butyrate et de 264 g. d'acétate d'éthyle, soit 485 cm<sup>3</sup>. On met l'agitateur en marche et ajoute un morceau de sodium puis 15,1 cm3 du mélange des deux esters, soit 5 cm3 brutalement aussitôt après l'addition du morceau de sodium et le reste pendant la disparition de ce sodium; on chauffe au bain-marie dès que la réaction devient plus lente, elle est terminée en moins de 15 heures; l'emploi de l'agitation mécanique et la modification de la concentration initiale en butyrate permettent d'opérer 4 fois plus vite que ne le faisait Wahl, le rendement est également meilleur. On dilue à l'éther, décompose le complexe sodé par la glace et l'acide chlorhydrique, décante et lave plusieurs fois à l'eau la solution éthérée, sèche cette solution et distille. Au second tour de distillation on récupère de l'acétate d'éthyle souillé d'un peu d'alcool éthylique, puis 21 g. de butyrate d'éthyle E<sub>760</sub> 115°-125°, 55 g. d'acétylacétate d'éthyle  $E_{12}$  60°-73°, enfin deux fractions :  $E_{12}$  74°-85° : 19 g. et E<sub>12</sub> 880-92°: 52 g. Ces deux dernières fractions sont traitées séparément par une solution d'acétate de cuivre, ce qui permet d'éliminer l'acyloïne; après décomposition du sel de cuivre cristallisé on obtient finalement 45 g. de butyrylacétate d'éthyle pur qui distille E<sub>12</sub> 88°5-90°. 10 minutes après la distillation le butyrylacétate d'éthyle présente

les constantes suivantes :  $n_{\rm D}^{13}$  1,4393 ;  $d_{\rm A}^{43}$  0,9836, d'où R. M. tr. 42,28. L'équilibre forme cétonique  $\rightleftarrows$  forme énolique est très différent à la température ambiante de celui qui existe à la température d'ébullition, les constantes varient en effet avec le temps ; le déplacement de l'équilibre est fortement catalysé par le verre, la mince pellicule liquide déposée entre les prismes du réfractomètre d'Abbe atteint le nouvel équilibre en moins de 20 minutes, il faut 80 minutes pour obtenir ce même équilibre dans un tube de 12 mm. de diamètre en verre « Omnium » d'Alfortville ; les constantes sont alors :  $n_{\rm D}^{13}$  1,43 ;  $d_{\rm A}^{13}$  0,9893, d'où R. M. tr. 41,23. La réfraction moléculaire calculée est de 40,81 pour la forme cétonique, et de 43,3 pour la forme énolique, en supposant dans ce dernier cas une exaltation de 1,5 due à la conjugaison de deux doubles liaisons ; il semble donc que par abaissement de température, l'équilibre forme énolique  $\rightleftarrows$  forme cétonique se déplace dans le sens d'un enrichissement en forme cétonique.

Je me propose d'appliquer l'effet Raman à l'étude du déplacement, en fonction de la température, de l'équilibre forme énolique ⇄ forme cétonique, et surtout à la recherche de l'influence sur cet équilibre de

substituants en a de la fonction ester.

Méthylbutyrylacétate d'éthyle la méthode de méthylation préconisée par Howard J. Lucas et William G. Young (33) pour la méthylation du malonate d'éthyle. 85 g. de butyrylacétate d'éthyle sont ajoutés en 4 fois, en agitant mécaniquement, à l'éthylate de sodium préparé à partir de 200 cm³ d'alcool absolu et 13,6 g. de sodium (excès 1/10); l'action est vive mais non dangereuse, la solution reste homogène mais brunit un peu; l'emploi d'un excès de sodium provoque la formation de diméthylbutyrylacétate d'éthyle, il ne gênera pas dans la suite des réactions et ceci évite qu'il ne reste du butyrylacétate d'éthyle non méthylé.

Tout en maintenant une bonne agitation, et une température de 80°, on fait barboter du bromure de méthyle dans la solution, rapidement d'abord, plus lentement ensuite. Le dosage de la basicité (tournesol) de quelques échantillons montre que la réaction est terminée en 3,30 h. On chasse l'alcool sous vide partiel, filtre le bromure de sodium que l'on dissout ensuite dans le minimum d'eau, extrait cette solution à l'éther, sèche sur sulfate de sodium et distille; on obtient 70 g.  $E_{12}$  91°5-95°5 qui, par redistillation, passent  $E_{12}$  94°-94°5, Rdt 76 o/o. Les constantes physiques du corps fraîchement obtenu varient ici encore avec le temps, 10 minutes après la distillation:  $n_{\rm p}^{12.5}$  1,4293;  $d_4^{12.5}$  0,9765; 50 minutes après la distillation:  $n_{\rm p}^{12.5}$  1,4295;  $d_4^{12.5}$  0,9730; la catalyse par le verre doit être ici tellement prononcée que je n'ai pu observer la variation de l'indice. R. M.: tr. 45,47 10 minutes après la distillation

et 45,62 à l'équilibre à 12°5. R. M. calc. : pour la forme cétonique 45,43, pour la forme énolique 45,47 + 1,5 = 47; le mélange obtenu paraît donc très riche en forme cétonique.

α-мέτηνι α-витуку ссимате d'éthyle :  $C_{13}H_{22}O_3$ . — Ce corps était encore inconnu, mais Blaise (34) avait préparé l'α-méthyl α-acétylsuccinate d'éthyle par action du bromacétate d'éthyle sur le méthylacétylacétate d'éthyle sodé ; j'ai opéré de façon analogue avec le méthylbutyrylacétate d'éthyle.

70 g. de méthylbutyrylacétate d'éthyle sont ajoutés à 10,7 g. (excès 10 o/0) de sodium dissous dans 300 cm³ d'alcool absolu ; on additionne alors, à cette solution agitée et ramenée à 40°, 75 g. de bromacétate d'éthyle, il se produit d'abord un léger précipité de bromure de sodium qui devient abondant dès que la moitié du bromacétate d'éthyle a été ajoutée ; l'addition est terminée en 20 minutes, à ce moment la température de la solution atteint 70°, on l'abandonne durant 14 heures, elle est alors pratiquement neutre au tournesol. On chasse l'alcool sous vide partiel, filtre, dissous le bromure de sodium dans le minimum d'eau, extrait à l'éther et sèche la solution éthérée sur sulfate de sodium. Après 3 tours de distillation on récupère 22 g. de méthylbutyrylacétate d'éthyle et on obtient 29 g. d' $\alpha$ -méthyl  $\alpha$ -butyrylsuccinate d'éthyle :  $E_{1,8}$  147°7-148°5;  $n_{\rm D}^{14,5}$  1,4420;  $d_{4}^{14,5}$  1,043; R. M. : tr. 65,45, calc. 0.5,55 pour la forme cétonique. Co 0.50 : tr. 60,10, calc. 0.5,0.50; H 0.50 : tr. 8,63, calc. 8,53.

Acide butyrryl-3 butyrrique :  $C_8H_{14}O_3$ . — On fait bouillir 28 g. d'α-méthyl α-butyrylsuccinate d'éthyle avec 55 cm³ d'acide chlorhydrique concentré dissous dans 55 cm³ d'eau; au bout de 2 heures on distille l'alcool éthylique libéré et maintient pendant 2 heures encore une légère distillation; on chasse alors la moitié de la liqueur sous 200 mm., récupère un peu de produit entraîné, extrait à l'éther, lave trois fois à l'eau, sèche et distille; au bout de deux tours de distillation on obtient  $\gamma$  g. d'acide  $\beta$ -butyrylbutyrique.  $E_{0,67}$  106°5-107';  $n_0^{17,5}$  1,4432;  $d_4^{17,5}$  1,0324; R. M. : tr. 40,60, calc. 40,69.

Dosage d'acidité: cet acide est traité par un léger excès de soude en milieu alcoolique, la soude résiduelle est titrée en présence d'hélianthine et la différence avec un témoin donne COOH o/o: tr. 27,6, calc. 28,47.

γ-PROPYL β-ΜέΤΗΥLΒUTYROLACTONE:  $C_8H_{14}O_2$ . — Le sel de sodium de 6,4 g. d'acide β-butyrylbutyrique dissous dans 12 cm³ d'alcool est formé par neutralisation de l'acide au moyen de soude 10N, on ajoute 2/10 de centimètre cube de soude suivant la technique de M. Delépine et A. Horeau (19) et hydrogène en présence de nickel de Raney; l'hydrogénation s'arrête rapidement par suite de la formation

du sel de sodium de l'acide alcool qui précipite sous forme d'une poudre blanche et enrobe le catalyseur, on dissout ce précipité par addition de quelques centimètres cubes d'eau et poursuit l'opération; on acidifie finalement par l'acide sulfurique, il se forme un produit demi-solide qui est sans doute l'acide alcool, un léger chauffage le transforme en huile, on chasse l'alcool et extrait à l'éther; par distillation on obtient 3,6 g. de  $\gamma$ -propyl  $\beta$ -méthylbutyrolactone:  $E_{10,5}$  1111°5-113°;  $n_{\rm p}^{13}$  1,4439 :  $d_4^{13}$  0,978; R. M.: tr. 38,56, calc. 38,60.

Cette lactone est bien identique au produit d'oxydation ménagée du méthyl-3 heptanediol-1-4, elle fournit en particulier un hydrazide fondant à 77°-77°3 au tube capillaire, point de fusion inchangé en mélange avec l'hydrazide de la lactone précédemment obtenue.

#### CHAPITRE IV

# DÉSHYDRATATION DES α'-HYDROXY α-PROPÉNYL β'-MÉTHYLTÉTRAHYDROFURANNES

### Déshydratation

de l'a-hydroxy a'-propényl 3'-méthyltétrahydrofuranne forme A.

- a) Par action de la chaleur. Par chauffage de 10 g. de cet  $\alpha$ -hydroxytétrahydrofuranne entre 170° et 220° et sous 100 mm. on n'obtient pas plus de 1,5 g. de produit volatil, fortement teinté en jaune et distillant  $E_{14}$  60°-62°, dont j'étudierai plus loin les propriétés; il reste dans le ballon un abondant résidu brun.
- b) Par action de l'acide oxalique. 10 g. de cet  $\alpha$ -hydroxytétra-hydrofuranne sont dissous dans 17 cm³ d'éther, on chauffe au bainmarie, sous réfrigérant à reflux, avec une solution de 4 g. d'acide oxalique dans 21 cm³ d'eau; après 3,30 h. d'ébullition la solution éthérée est décantée et l'on distille sans laver ni sécher; on obtient : 5 g.  $E_{40}$  60°-70° et 1 g. du produit  $E_{14}$  60°-62°.
- c) Par action du sulfate de cuivre. On chauffe durant 3 heures 10 g. d'a-hydroxy a'-propényl  $\beta'$ -méthyltétrahydrofuranne forme A avec 2 g. de sulfate de cuivre anhydre et 25 cm³ d'éther; par distillation on obtient 4 g. de produit volatil distillant surtout  $E_{14}$  59°-62°.

d) Par chauffage de l'acétine de l'a-hydroxy a'-propényl  $\beta$ '-méthyltétrahydrofuranne forme A. — On chauffe, au bain de paraffine entre 160° et 200° et sous 100 mm. 18 g. d'acétine, les produits volatils sont recueillis sur une solution concentrée de carbonate de sodium, après extraction éthérée et lavage du produit obtenu on distille 8,4 g. de corps incolore  $E_{*0}$  59°-60°. Rdt 70 o/o.

Déshydratation de l'α-hydroxy α'-propényl β'-méthyltétrahydrofuranne forme B. — Cet alcool se déshydrate bien plus facilement que son stéréoisomère forme A.

- a) Par action de la Chaleur. Par chauffage de 8 g. de cet alcool à 160°-170° sous 50 mm. on obtient 4 g. de produit légèrement jaune E<sub>14</sub> 59°-62°.
- b) Par action de l'acide oxalique. 14,5 g. d'alcool  $E_{10}$  108°-109°, dissous dans 28 cm³ d'éther anhydre, sont additionnés d'une solution de 5,5 g. d'acide oxalique dans 28 cm³ d'eau; après avoir maintenu le mélange à 60° durant 3 heures on décante, extrait à l'éther la partie aqueuse et distille les solutions éthérées; on obtient ainsi 1,2 g.  $E_{40}$  50°-60° et 5 g.  $E_{14}$  60°-70°.
- c) Par acrion du sulfate de cuivre. On maintient 4 heures à douce ébullition à reflux une solution de 8 g. de produit dans 40 cm³ d'éther additionné de 3,5 g. de sulfate de cuivre anhydre; après filtration du sulfate de cuivre on distille 5 g. E<sub>14</sub> 60°-62°.
- d) Par Chauffage de l'acétine. Le chauffage à 160°-180° et sous un vide de 100 mm. de l'acétine de l' $\alpha$ -hydroxy  $\alpha'$ -propényl  $\beta'$ -méthyltétrahydrofuranne forme B donne facilement le carbure  $E_{40}$  59°-60°, le rendement est de 75 à 80 o/o à condition de neutraliser l'acide acétique à mesure qu'il distille.

α-propényl β-méthyl α-β-dihydrofuranne :  $C_8H_{12}O$ . — C'est un liquide mobile, incolore, d'odeur agréable rappelant celle de la lavande ; il distille pour une petite fraction  $E_{40}$  57°2, la presque totalité passe  $E_{40}$  58"5-59°. On l'obtient par déshydratation oxalique de l'α-hydroxy α'-propényl β'-méthyltétrahydrofuranne forme A, ou mieux par chauffage des acétines des formes A ou B de cet alcool.  $n_{\rm D}^{15,5}$  1,4536;  $d_4^{15,5}$  0,8867;  $\gamma^{15,5}$  26,95; R. M. : tr. 37,9, calc. 37,65; P. M. : tr. 318,5, calc. 308,6 +  $\lambda$ , d'où une valeur égale à 10 pour l'increment de cycle.

Analyse. — C o/o: tr. 76,8, calc. 77,4; H o/o: tr. 9.76, calc. 9,52.

Indice de brome : une molécule de ce carbure diéthylénique ne fixe, à o° et en solution chloroformique, que deux atomes de brome.

Réaction sur l'hydroxylamine. — Il donne très difficilement une coloration violette avec le réactif de Schiff et réagit lentement sur l'hydroxylamine; en milieu N/40 en carbure et hydroxylamine, la réac-

tion n'est perceptible qu'après environ 20 minutes de contact, la demiréaction n'est atteinte qu'en 7 heures.

Addition d'acide acétique. — 8,5 g. d'a-propényl  $\beta$ -méthyl  $\alpha$ - $\beta$ -dihydrofuranne sont additionnés de 6,5 g. (excès 50 o/o) d'acide acétique cristallisable, le mélange est porté 10 minutes à 95°-100° puis distillé, on récupère 2,1 cm³ d'acide acétique puis on distille 11 g. d'acétine (rendement théorique)  $E_{12}$  108°-111°, après une seconde distillation elle passe  $E_{12}$  109°5-111°; c'est l'acétine de l' $\alpha$ -hydroxy  $\alpha$ '-propényl  $\beta$ '-méthyltétrahydrofuranne forme A que l'on obtient par ce procédé, comme le confirment l'examen du spectre Raman et des constantes physiques :  $n_{0}^{15}$  1,4521;  $d_{4}^{15}$  1,006. CH<sub>3</sub>CO o/o : tr. 24,15, calc. 23,3.

L' $\alpha$ -propényl  $\beta$ -méthyl  $\alpha$ - $\beta$ -dihydrofuranne pouvant être obtenu à partir de l'acétine de l' $\alpha$ -hydroxy  $\alpha'$ -propényl  $\beta'$ -méthyltétrahydrofuranne forme B, ce carbure constitue donc, comme je l'ai indiqué page 16, l'intermédiaire dans le passage de la forme B à la forme A

de l'alcool tétrahydrofurannique.

α-propėnyl β-mėthyltėtrahydrofuranne: C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O. — J'ai hydrogéné en présence de 7 g. de nickel de Raney, dont l'activité avait été très réduite par action de H<sub>2</sub>S, 5,4 g. d'α-propényl β-méthyl α-β-dihydrofuranne dissous dans 7 cm³ d'alcool absolu. H<sub>2</sub> à fixer pour saturer une double liaison: 960 cm³, fixé: 1000 cm³ en 30,30 h. à 13°5 et sous légère surpression d'hydrogène; après les traitements habituels on obtient 4,5 g. d'α-propényl β-méthyltétrahydrofuranne dont le spectre Raman ne présente qu'une seule raie de fréquence éthylénique à 1669 cm⁻¹; E<sub>40</sub> 68°5-70°;  $n_{\rm D}^{14}$  1,4428;  $d_4^{14}$  0,871; γ¹⁴ 27,83; R. M.: tr. 38,34, calc. 38,12; P. M.: tr. 332, calc. 320,5 +  $\lambda$ , l'incrément de cycle est donc ici trouvé égal à 11,7.

Ce liquide très mobile ne présente aucune action sur l'hydroxylamine après un contact de 24 heures, pourtant il fixe rapidement l'oxygène

de l'air.

Analyse. — Co/o: tr. 75,5, calc. 76,1; Ho/o: tr. 11,11, cal. 10,93.

α-propyl β-méthyltétrahydrofuranne :  $C_8H_{16}O$ . — 5,3 g. d'α-propényl β-méthyl α-β-dihydrofuranne sont dissous dans 5 cm³ d'alcool, on hydrogène en présence de 7,5 g. de nickel de Raney présentant une activité catalytique diminuée de moitié ; sous légère surpression d'hydrogène et à 14° l'hydrogénation est très rapide, elle est pratiquement terminée en 2 heures.

Après avoir chassé l'alcool on obtient au deuxième tour de distillation 4,5 g.  $E_{40}$  63,5-65;  $n_{\rm D}^{13,5}$  1,4279;  $d_4^{13,5}$  0,852;  $\gamma^{13,5}$  26,70 dynes/cm.; R. M.: tr. 38,64, calc. 38,69; P. M.: tr. 341, calc. 332 +  $\lambda$ , valeur de l'incrément de cycle: 9.

C'est un liquide mobile, incolore, stable vis-à-vis de la chaleur, ne fixant pas l'oxygène de l'air et sans aucune action sur l'hydroxylamine.

Analyse. - C o/o: tr. 74.8, calc. 75; H o/o: tr. 12,77, calc. 12,5.

α-propyl β-méthyl α β-dihydrofuranne : C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O. — Je l'ai obtenu facilement par chauffage des acétines des deux formes de l'α-hydroxy

α'-propyl β'-méthyltétrahydrofuranne.

10 g. de l'alcool sont acétylés à froid par une solution de 13 g. d'anhydride acétique dans 13 g. de pyridine, au bout de quelques heures on chasse les produits volatils et le résidu est chauffé au bain de paraffine à 170°-175° sous 150 mm., on recueille le distillat sur une solution concentrée de carbonate de sodium, extrait à l'éther, lave et distille ; on obtient 6,2 cm³ d'α-propyl  $\beta$ -méthyl  $\alpha$ - $\beta$ -dihydrofuranne et on récupère 2,5 cm³ d'un mélange d'acétine et d'alcool furannique :  $E_{12}$  96°-106°.

L'oxycarbure présente les constantes :  $E_{40}$  53°-53°5 ;  $n_{\rm D}^{16,5}$  1,4300 ;  $d_4^{16,5}$  0,8555 ;  $\gamma^{16,5}$  25,88 dynes/cm., d'où R. M. : tr. 38,05, calc. 38,12 ; P. M. : tr. 327,6, calc. 320,3 +  $\lambda$ , ce qui donne  $\lambda = 7,3$ . La fréquence Raman 1620 cm<sup>-1</sup> le différencie nettement de l' $\alpha$ -propényl  $\beta$ -méthyltétrahydrofuranne. C'est un produit incolore, sans action sur l'hydroxylamine, mais fixant facilement l'acide acétique.

Analyse. - C o/o: tr. 75,6, calc. 76,1; H o/o: tr. et calc. 11,11.

Fixation d'acide acétique. — 3,5 g. d'oxycarbure et 3,8 g. d'acide acétique (2,5 mol.) sont chauffés 10 minutes à 110°; après avoir chassé les produits volatils sous 100 mm. on distille 4 g. d'acétine (rendement 85 o/o) pure dès le premier tour de distillation, elle est identique au dérivé acétylé de l' $\alpha$ -hydroxy  $\alpha'$ -propyl  $\beta'$ -méthyltétrahydrofuranne forme A';  $E_{13}$  105°-105°5;  $n_{\rm p}^{17}$  1,4360;  $d_{4}^{17}$  0,979; il reste dans le ballon un peu de résine. L' $\alpha$ -propyl  $\beta$ -méthyl  $\alpha$ - $\beta$ -dihydrofuranne peut donc servir d'intermédiaire dans le passage de la forme B à la forme A de l' $\alpha$ -hydroxy  $\alpha'$ -propyl  $\beta'$ -méthyltétrahydrofuranne.

Hydrogénation. — 4,3 g. d'α-propyl β-méthyl α-β-dihydrofuranne, dissous dans 10 cm³ d'alcool, sont hydrogénés en présence de 9,5 g. de nickel Raney; à 16° et sous légère surpression d'hydrogène; l'hydrogénation est terminée en 46 minutes.

Le produit obtenu est bien l'α-propyl β-méthyltétrahydrofuranne

 $E_{40}65^{\circ}; n_{D}^{15.5}1,4268; d_{4}^{15.5}0,8515.$ 

Formaldéhyde-1 diméthyl-2-5 cyclopentène-1: C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O. — Il est très probable (p. 17) que le produit qui distille E<sub>14</sub> 58°-63° est le formaldéhyde-1 diméthyl-2-5 cyclopentène-1; on l'obtient par déshydratation oxalique de l'α-hydroxy α'-propényl β'-méthyltétrahydrofuranne

forme B, ou bien par action de la chaleur, seule ou conjuguée avec celle du sulfate de cuivre, sur les formes A et B de cet alcool. Après deux rectifications soignées ce corps distille  $E_{14}$  60°-62°, il présente alors les constantes suivantes :  $n_{\rm p}^{18}$  1,4715;  $d_4^{18}$  0,919;  $\gamma^{18}$  31,34; R. M.: tr. 37,75, calc. 36,48 + exaltation de doubles liaisons conjuguées; P. M.: tr. 319,2, calc. 308,6 +  $\lambda$ , ce qui attribue la valeur 10,5 à l'incrément de cycle à 5 carbones.

Analyse. — C o/o : tr. 76,9, calc. 77,4; H o/o : tr. 9,76, calc. 9,52. Brome absorbé à o° par molécule : 2 atomes.

Ce corps réagit très rapidement sur l'hydroxylamine; à  $18^{\circ}$  et en solution N/40 la demi-réaction est obtenue en 1 minute, en milieu N/10 la réaction est pratiquement totale en 5 minutes.

Semicarbazone :  $C_9H_{15}ON_3$ . — A une solution aqueuse concentrée de chlorhydrate de semicarbazide on ajoute la quantité théorique de carbonate de sodium, puis on additionne à cette solution un peu moins de la quantité théorique du corps, après une agitation énergique la semicarbazone précipite sans difficulté. La purification en est plus délicate; par cristallisations successives dans l'alcool, le benzène, la ligroïne, on obtient une première fraction F. 202° et une deuxième fraction F. 189°-189°5; la recristallisation de la seconde fraction dans un solvant organique ne change guère son point de fusion, mais, après quatre recristallisations dans 1 500 fois son poids d'eau, cette seconde fraction donne, sans pertes sensibles, la semicarbazone F. 202°, il s'agissait donc de la semicarbazone F. 202° accompagnée d'un peu d'impureté.

Analyse. — C o/o: tr. 59,56, calc. 59,67; H o/o: tr. 8,38, calc. 8,29; N o/o: tr. 23,45, calc. 23,20.

Formaldéhyde-1 diméthyl-2-5 cyclopentane :  $C_8H_{14}O$ . — Il est difficile d'obtenir l'hydrogénation partielle du formaldéhyde-1 diméthyl-2-5 cyclopentène-1 ; pourtant en fixant la quantité théorique d'hydrogène à l'aide d'un catalyseur peu actif, on obtient, à côté du corps initial et de l'alcool saturé, environ 60 o/o de formaldéhyde-1 diméthyl-2-5 cyclopentane :  $E_{12}$  52°-53°;  $n_{\rm p}^{12,5}$  1,4410;  $d_4^{12,5}$  0,892 ;  $\gamma^{12,5}$  28,8 ; R. M. : tr. 37,30, calc. 36,96 ; P. M. : tr. 327,2, calc. 320 +  $\lambda$ . Co/o : tr. 75,3, calc. 76,1 ; Ho/o : tr. 11,19, calc. 11,11.

Par action sur l'hydroxylamine, à 18° et en solution N/40 en chacun des réactants, la demi-réaction est obtenue en 20 minutes.

Semicarbazone: C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>3</sub>. — Elle s'obtient sans aucune difficulté; comme elle est très soluble dans les solvants organiques, on la purifie par extractions à l'eau chaude suivies de cristallisations. Après une

dizaine de tours d'extractions on sépare à peu près quantitativement deux constituants; le premier, F. 1210-1210 (bloc), ne constitue que 15 o/o environ du mélange brut, il est assez soluble dans l'eau chaude et peu soluble dans l'eau tiède; le second, F. 15202-15205 (bloc), est beaucoup plus abondant, il constitue au moins 65 o/o du mélange initial, est aussi soluble dans l'eau tiède que dans l'eau chaude mais est insoluble dans l'eau froide.

Analyse. - N o/o: tr. 22,90, calc. 22,95.

Méthylol-1 diméthyl-2-5 cyclopentane :  $C_8H_{10}O$ . — L'hydrogénation du formaldéhyde-1 diméthyl-2-5 cyclopentène-1 conduit très aisément à l'alcool saturé.  $E_{12}$  85°-86°5;  $n_D^{14}$  1,4603;  $d_4^{14}$  0,911;  $\gamma^{14}$  32,4 dynes/cm.; R. M.: tr. 38,50, calc. 38,47; P. M.: tr. 336, calc. 325 +  $\lambda$ . Co/o: tr. 74,7, calc. 75; Ho/o: tr. 12,69, calc. 12,50. C'est un liquide, incolore, assez mobile, pratiquement insoluble dans l'eau.

Phényluréthanne: C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N. — Elle s'obtient sans aucune difficulté; c'est un corps blanc, très soluble dans les alcools aliphatiques et le sulfure de carbone, assez soluble dans les carbures aromatiques et le tétrachlorure de carbone, peu soluble dans l'éther de pétrole léger. Après deux cristallisations dans le tétrachlorure de carbone ou un mélange de xylènes elle fond à 93°1-93°3 (capillaire). N o/o: tr. 5,55, calc. 5,66.

#### CHAPITRE V

#### RÉDUCTION CONDENSATRICE D'UN MÉLANGE D'ALDÉHYDE CROTONIQUE ET D'ALDÉHYDE BENZOIQUE IDENTIFICATION DE L'α-HYDROXY α'-PHÉNYL β'-MÉTHYLTÉTRAHYDROFURANNE

Préparation de l'α-hydroxy α'-phényl β'-méthyltétrahydrofuranne: C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. — La réduction d'un mélange d'aldéhyde crotonique et d'aldéhyde benzoïque fournit l'α-hydroxy α'-phényl β'-méthyltétrahydrofuranne. J'ai trouvé qu'il y avait avantage à employer un excès d'aldéhyde crotonique pour éviter qu'il ne se forme une trop grande proportion d'hydrobenzoïne et d'isohydrobenzoïne, la présence d'une trop grande quantité de ces deux corps oblige en effet à élever la température du bain au cours de la première distillation, ce qui n'est pas sans diminuer le rendement en alcools tétrahydrofuranniques.

L'opération suivante a été conduite entre - 20 et + 20; pour 120 g. (1,13 mol.) d'aldéhyde benzoique et 130 g. (1,0 mol.) d'aldéhyde crotonique dissous dans 600 cm3 d'acétone et 800 cm3 d'eau, j'ai utilisé 270 g. (45 mol.) d'acide acétique et 65 g. de magnésium. On chasse l'acétone sous vide partiel et extrait à l'ether; on obtient finalement 7 cm³ d'aldéhyde benzoïque et d'alcool benzylique, 49 g. d'a-hydroxya'-propényl β'-méthyltétrahydrofuranne, 10 g. de dipropénylglycol, 60 g. d'α-hydroxy α'-phényl β'-méthyltétrahydrofuranne E<sub>0.6</sub> 108°-114°, 19 g. de phénylpropénylglycol E<sub>0.6</sub> 119°-125° et 60 g. de résidus. Après 75 recristallisations des résidus dans l'alcool ou le toluène, j'en ai isolé de l'hydrobenzoïne F. 1350-13505 et de l'isohydrobenzoïne F. 119°-120°, cette dernière ne se trouve qu'en petite quantité dans le mélange; ces deux corps ont été identifiés par mesure de leur masse moléculaire (cryoscopie), par analyse, par les points de fusion de leurs dérivés acétylés, ainsi que par l'oxydation nitrique de leur mélange, opération qui ne fournit que du benzyle.

Par rectifications successives de la fraction  $E_{0,6}$  1080-1140 on obtient l' $\alpha$ -hydroxy  $\alpha$ '-phényl  $\beta$ '-méthyltétrahydrofuranne sous deux formes : une forme A, solide, qui recristallise bien de l'éther de pétrole,  $E_{0,4}$  1050, F. 530-5305; une forme B, liquide  $E_{0,5}$  10605-1080;  $n_{\rm D}^{21}$  1,5328;  $d_4^{21}$  1,099, d'où R. M. : tr. 50,31, calc. 50,36. C o/o : tr. 73,6, calc.

74,1; Ho/o: tr. 7,98, calc. 7,86.

La forme liquide est un produit visqueux, incolore, peu soluble dans l'eau.

Acétine de l'a-hydroxy a'-phényl  $\beta'$ -méthyltétrahydrofuranne forme  $A: C_{13}H_{16}O_3$ . — Cette acétine s'obtient sans difficulté par acétylation pyridinée de l'alcool tétrahydrofurannique forme A.  $E_{0,65}$  112°;  $n_0^{19,5}$  1,5039;  $d_0^{49,5}$  1,094; R. M.: tr. 59,72, calc. 59,72. Taux d'acétylation  $CH_3CO$  0/0: tr. 20,7, calc. 20,9.

Acétine de l'a-hydroxy a'-phényl  $\beta'$ -méthyltétrahydrofuranne forme  $B: C_{13}H_{16}O_3$ . — Elle a été obtenue par acétylation de l'alcool tétrahydrofurannique correspondant.  $E_{0.85}$  116°;  $n_{\rm D}^{20}$  1,5062;  $d_4^{20}$  1,088. R. M.: tr. 60,02, calc. 59,72.  $CH_3CO$  0/0: tr. 20,5, calc. 20,9.

α-phényl β-méthyl α-β-dihydrofuranne :  $C_{11}H_{12}O$ . — La déshydratation par l'acide oxalique, le sulfate de cuivre, ou par l'action de la chaleur seule de l'α-hydroxy α'-phényl β'-méthyltétrahydrofuranne forme A ou B donne l'α-phényl β-méthyl α-β-dihydrofuranne, mais le moyen le plus commode pour préparer ce dihydrofuranne consiste à chauffer l'acétine de l'alcool tétrahydrofurannique vers 180° sous

40 mm.; le rendement atteint aisément 65 à 70 o/o. C'est un corps incolore, mobile, d'odeur pénétrante ; il fixe à froid deux atomes de brome par molécule de carbure.  $E_{13}$  99°-100°;  $n_{\rm b}^{18}$  1,5234;  $d_4^{18}$  1,0105. R. M.: tr. 48,39, calc. 48,37. C o/o: tr. 81,8, calc. 82,4; H o/o: tr. 7,7, calc. 7,5.

α-phényl β-méthyltétrahydrofuranne :  $C_{14}H_{14}O$ . — L'hydrogénation catalytique du carbure furannique précédent donne aisément le dérivé saturé.  $E_{12}$  107°5-108°2;  $n_D^{13,5}$  1,5220;  $d_4^{13,5}$  1,0086. R. M. : tr. 48,97, calc. 48,84. C o/o : tr. 81,1, calc. 81,4; H o/o : tr. 8,67, calc. 8,64.

J'ai également obtenu ce corps en distillant lentement sous 100 mm. un mélange de : 6 g. de phényl-1 méthyl-2 butanediol-1-4, 14 g. d'eau, 7 g. d'acide sulfurique (d 1,84). On n'obtient guère que 2 g. de carbure :  $E_{14}$  109°5-110°5 ;  $n_D^{19}$  1,5220 ;  $d_4^{49}$  1,004.

Phényl-1 méthyl-2 butanediol-1-4:  $C_{11}H_{16}O_2$ . — C'est un corps transparent, de consistance presque pâteuse, mais que je n'ai pu encore cristalliser. On l'obtient facilement par hydrogénation à 50° sur nickel Raney de l' $\alpha$ -hydroxy  $\alpha'$ -phényl  $\beta'$ -méthyltétrahydrofuranne, forme A ou B (voir p. 20 pour les vitesses d'hydrogénations). Il distille  $E_{0,5}$  130°-131°. C o/o : tr. 72,77, calc. 73,33; H o/o : tr. 9,02, calc. 8,89.

DIPHÉNYLURÉTHANNES: C<sub>25</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. — 1,5 g. du glycol précédent donnent sous l'action de l'isocyanate de phényle: 2,35 g. d'une diphényluréthanne fondant à 148°2-148°5, 0,4 g. d'une autre diphényluréthanne qui fond à 105°-105°2, il reste 0,3 g. de mélange. La séparation de ces diphényluréthannes s'obtient facilement par cristallisations dans les xylènes puis dans la ligroïne. Le dosage d'azote a donné pour la première 6,80 o/o et pour la seconde 6,74 o/o pour 6,70 calculé.

Phénylpropyléthylèneglycol. — J'ai craint que la diphényluréthanne précédente qui fond à 105°-105°2 ne soit due à une impureté : le phénylpropyléthylèneglycol ; pour lever ce doute j'ai préparé les deux diphényluréthannes du phénylpropyléthylèneglycol. Ce glycol est un corps presque solide que j'ai obtenu par hydrogénation (voir p. 20) du phénylpropényléthylèneglycol, ce dernier avait été préparé par réduction d'un mélange d'aldéhydes crotonique et benzoïque au moyen du zinc et de l'acide acétique. Le phénylpropyléthylèneglycol obtenu distille E<sub>0,4</sub> 115<sub>0</sub>-116°, il donne en quantités sensiblement égales deux diphényluréthannes F. 182°3-182°5 et F. 118°-118°3 (bloc); ces deux stéréoisomères sont facilement séparés par cristallisations dans le benzène ou le toluène additionné de méthyléthylcétone.

Synthèse du phényl-1 méthyl-2 butanediol-1-4.

Benzoylméthylacétate d'éthyle : C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>. — Je l'ai préparé par deux méthodes.

ге ме́тноре. — C'est celle de J. B. Dorsch et S. M. Mc Elvain (35); elle consiste à condenser le benzoate d'éthyle et le propionitrile en présence d'éthylate de sodium, puis à former le chlorhydrate d'iminoéther par action d'une solution alcoolique d'acide chlorhydrique, et enfin à hydrolyser par l'eau ce chlorhydrate d'iminoéther:

$$\begin{split} C_6H_5-COOC_2H_5+CH_3-CH_2-CN &\xrightarrow{NaOC_2H_5} C_6H_5-CO-CH(CH_3)-CN \\ \xrightarrow{C_2H_5OH} C_6H_5-CO-CH(CH_3)-C(OC_2H_5)=NH, HCL \\ \xrightarrow{H_3O} C_6H_5-CO-CH(CH_3)COOC_2H_5. \end{split}$$

Cette méthode donne avec régularité un produit très pur, mais elle est un peu longue lorsque l'on doit préparer le propionitrile.

2° ме́тноре. — Elle consiste à méthyler le benzoylacétâte d'éthyle. Le plus intéressant des procédés de préparation du benzoylacétate d'éthyle est celui de Claisen (36) amélioré par R. L. Shriner et A. G. Schmidt (37) et repris par  $Organic\ Syntheses$  (38). On condense le chlorure de benzoyle avec l'acétylacétate d'éthyle sodé, puis on fait agir une solution ammoniacale de chlorure d'ammonium sur le benzoylacétate d'éthyle, on obtient ainsi presque exclusivement le benzoylacétate d'éthyle; ce corps n'est pas très stable à la distillation, même sous 0,4 mm., il y a intérêt à le distiller rapidement, puis à en méthyler le dérivé sodé par le bromure de méthyle. Le benzoylméthylacétate d'éthyle, beaucoup plus stable, est soigneusement rectifié.  $E_{0,3}\ 102^{\circ}-104^{\circ}$ ;  $n_{D}^{19,5}\ 1,5122$ ;  $d_{A}^{19,5}\ 1,0856$ ; R. M.: tr. 56,93, calc. 55,68 (pour la forme cétonique) + exaltation due à la conjugaison du groupement C = O avec le noyau benzénique.

α-benzoyl α-méthylsuccinate d'éthyle:  $C_{16}H_{20}O_5$ . — J'ai d'abord essayé de condenser le bromacétate d'éthyle avec le benzoylméthylacétate d'éthyle sodé, dans les conditions où j'ai fait réagir ce bromacétate d'éthyle avec le butyrylméthylacétate d'éthyle; dans ce dernier cas j'avais obtenu principalement l'α-butyryl α-méthylsuccinate d'éthyle accompagné d'un peu d'une fraction volatile  $E_{14}$  54°5-57°, cette fois il se forme très peu de benzoylméthylsuccinate d'éthyle, mais on isole surtout deux fractions:  $E_{14}$  54°5-57° et  $E_{13}$  92°5-93°5, cette dernière est du benzoate d'éthyle qui donne après saponification de l'acide benzoïque; il y a eu scission de l'α-benzoyl α-méthylacétate d'éthyle sodé car la fraction  $E_{14}$  54°5-57° semble être du lactate d'éthyle; elle en

possède les constantes physiques :  $E_{14}$  55°-56°;  $n_{\rm D}^{25}$  1,406°;  $d_4^{25}$  1,022, l'indice d'acidité potentielle : COO o/o : tr. 36,2, calc. 37,2, et la composition: C o/o: tr. 50,54, calc. 50,84; H o/o: tr. 8,60, calc. 8,47.

Il s'est pourtant formé de l'a-benzoyl a-méthylsuccinate d'éthyle, mais le rendement ne dépasse pas 3 o/o ; j'ai donc été amené à rechercher des conditions expérimentales plus favorables. J'ai en particulier opéré la condensation à froid dans le benzène ou à chaud dans le toluène; les rendements sont dans chaque cas de l'ordre de 50 o/o, mais la réaction est évidemment bien plus rapide à chaud.

15 g. de benzoylméthylacétate d'éthyle dissous dans 200 g. de toluène sont agités mécaniquement à l'ébullition avec la quantité théorique (1,67 g.) de sodium, au bout de 2 heures la presque totalité du sodium est digérée ; on refroidit dans la glace et ajoute 12,1 g. de bromacétate d'éthyle, on maintient la solution 1,30 h. dans la glace, puis 1,30 h. à la température ambiante et chauffe ensuite 2 heures à 50°. Après avoir refroidi à + 5° on ajoute 200 cm³ d'eau en agitant énergiquement, on lave la solution toluénique à l'eau, sèche et distille sous vide; on récupère 2 g. de bromacétate d'éthyle et 6 g. de benzoylméthylacétate d'éthyle, puis on distille 6,5 g. d'a-benzoyl α-méthylsuccinate d'éthyle.  $E_{0,75}$  153°-155°;  $n_D^{24}$  1,5052;  $d_4^{24}$  1,112. C o/o: tr. 65,12, calc. 65,75; H o/o: tr. 6,93, calc. 6,84.

Acide β-benzoylbutyrique : C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. — 17,5 g. d'α-benzoyl α-méthylsuccinate d'éthyle sont portés à l'ébullition et agités mécaniquement avec 28 cm3 d'acide chlorhydrique concentré dilués par 28 cm3 d'eau, au bout de 2 heures on chasse l'alcool libéré et maintient une légère distillation pendant encore 5 heures; on extrait alors à l'éther, lave la solution éthérée et sèche. On distille enfin 10 g. d'acide β-benzoylbutyrique (rendement 85 o/o).  $E_{0,55}$  150°-152°;  $n_0^{20,5}$  1,5143; d<sub>4</sub><sup>20.5</sup> 1,129; R. M.: tr. 51,22, calc. 50,95. COOH o/o: calc. 23,44, tr. 25,7.

 $\gamma$ -phényl β-méthylbutyrolactone:  $C_{11}H_{12}O_2$ . — 10 g. d'acide β-benzoylbutyrique sont neutralisés par de la soude 10N, dilués par 50 cm<sup>3</sup> d'alcool à 80°, et hydrogénés à 70° sur nickel de Raney en présence d'un léger excès de soude suivant la technique de M. Delépine et A. Hereau (19); on chasse l'alcool puis acidifie par HCl étendu, on porte ensuite quelques minutes à l'ébullition pour lactoniser l'acide alcool; après extraction éthérée et séchage on distille 6 g. de lactone.  $E_{0,5}$  128°-130°;  $n_D^{19,5}$  1,5262;  $d_4^{19,5}$  1,111; R. M. tr. 48,70, calc. 48,85. C o/o: tr. 74,1, calc. 75,0; H o/o: tr. 6,85, calc. 6,76.

Phényl-1 méthyl-2 butanediol-1-4: C11H16O2. - 6 g. de γ-phényl β-méthylbutyrolactone sont hydrogénés par la technique de Semmler (23). On ajoute la lactone à 150 g. d'alcool, puis on agite mécaniquement et

introduit 15 g. de sodium aussi vite que le permet la vivacité de la réaction; on décompose ensuite par l'eau, chasse l'alcool, sature la solution aqueuse de sulfate d'ammonium et extrait à l'éther, on distille après séchage ce qui fournit 0,5 g.  $E_{0,5}$  60°-90° et 1,2 g. de glycol  $E_{0,6}$  129°-132°. Une importante fraction de la lactone qui a échappé à l'hydrogénation est passée en solution aqueuse sous forme du sel de sodium de l'acide alcool.

Le phényl·1 méthyl-2 butanediol-1-4, ainsi péniblement préparé, m'a donné deux diphényluréthannes F. 105° et F. 147°5-148°, identiques à celles que l'on obtient à partir du glycol formé par hydrogénaion de l'α-hydroxy α'-phényl β'-méthyltétrahydrofurann e.

# SPECTRES RAMAN

Pour me permettre de contrôler la pureté des corps isolés, et éventuellement pour obtenir des indications supplémentaires sur leur structure, j'en ai enregistré les spectres Raman, le plus souvent en lumière polarisée.

Dans l'examen des clichés décrits ci-après, on remarquera la grande analogie des spectres Raman des produits furanniques et de ceux des dérivés du cyclopentane; dans les dihydrofurannes que j'ai examinés la fréquence Raman de la liaison éthylénique varie entre 1610 et 1623 cm<sup>-1</sup>, elle correspond à la fréquence 1615 cm<sup>-1</sup> attribuée par

L. Piaux (39) à la liaison éthylénique du cyclopentène.

L'examen des enregistrements microphotométriques des clichés Raman des corps furanniques attire immédiatement l'attention sur la présence dans la région 850-900 cm<sup>-1</sup> d'une raie souvent forte, presque toujours double, quelquefois triple, elle correspond à la raie relevée vers 880-900 cm<sup>-1</sup> dans les spectres Raman de dérivés du cyclopentène (40). Ce doublet est toujours assez polarisé comme il est prévu pour une fréquence de cycle (Kohlrausch, p. '156); je me suis particulièrement attaché à suivre les variations de sa fréquence dans les différents produits furanniques dont j'ai obtenu le spectre Raman.

On trouve ce doublet vers 860 cm<sup>-1</sup> dans les clichés Raman des carbures tétrahydrofuranniques à chaînes latérales saturées, et vers 885 cm<sup>-1</sup> pour les carbures dihydrofuranniques possédant les mêmes chaînes latérales saturées. Les spectres Raman des  $\alpha$ -hydroxytétrahydrofurannes à chaînes latérales saturées présentent ce même doublet vers 890 cm<sup>-1</sup>, cette fréquence est un peu abaissée, vers 880 cm<sup>-1</sup>, dans les spectres de leurs acétines. L'introduction en  $\alpha'$  d'une chaîne latérale éthylénique provoque un abaissement de la fréquence de ce doublet, abaissement qui est de l'ordre de 10 cm<sup>-1</sup> pour les carbures tétrahydro et dihydrofuranniques et de 30 cm<sup>-1</sup> pour les  $\alpha$ -hydroxytétrahydrofurannes ; dans le cas des  $\alpha$ -hydroxytétrahydrofurannes l'abaissement peut atteindre 50 cm<sup>-1</sup> si le substituant en  $\alpha'$  est le groupement phényle.

Dans les tableaux suivants le premier nombre indique la fréquence Raman, le second l'intensité de la raie cotée de 0 à 10, le troisième nombre est le facteur de dépolarisation. La fréquence du doublet caractéristique dont il vient d'être question est indiquée en caractères italiques, ainsi que la fréquence correspondante dans les dérivés du cyclopentane.

```
\alpha-éthyltétrahydrofuranne. — 405 (7-0,1); 450 (bande 1-0); 768 (2-0); 780 (1-0); 841 (4-0,1); 868 (3-0,1); 923 (TF.-0,1); 1013 (2-0,7); 1035 (4-0,2); 1051 (2-0,3); 1113 (1-6/7); 1192 (1-6/7); 1288 (1-0,7); 1282 (1-6/7); 1387 (1-0,7); 1447 (10-6/7); 1465 (5-6/7); 1488 (2-6/7); 2917 (af.); 2940 (af.); 2973 (a.f.).
```

```
$\appropyl \beta-\text{m\text{ethylt\text{ethydrofuranne.}}$ = 265 (1,6-0); $325 (1,5-0,1); $420 (1,5-0,1); $552 (1,3-0); 790 \approx 825 (3,4-0); $877 (2,3-0,25); $897 (4,5-0,25); $14 (2,5-0,2); $930 (2,4-0,15); $990 (1,2-0,55); $1039 (2-0,25); $1115 (1,6-0,3); $1150 (2-0,23); $1197 (1,1-0,7); $1224 (1,5-0,25); $1295 (2,5-0,5); $1359 (2,2-0,5); $1432 (4,1-0,55); $1455 (10-0,45); $1484 (3-0,36).$
```

α-propényl β-méthyltétrahydrofuranne. — 194 (1,6 0,5); 264 (0,5-0,5); 371 (4,2-0,12); 420 (1,6-0,35); 534 (1,6-0,5); 576 (0,6-0,08); 774 (0,4-0); 801 (0,5 0); 810 (1,6-0); 864 (2,3-0,08); 897 (0,5-0,02); 913 (1-0,3); 935 (1 0,25); 968 (0,3-6/7); 993 (1-0,5); 1040 (1-0,25); 1095 (0,8-0,5); 1119 (0,6-0,7); 1146 (1-0,25); 1194 (0,35-0,4); 1215 (0,45-0,35); 1243 (0,5-0,3); 1295 (3-0,35); 1352 (1-0,25); 1377 (1,2-0,5); 1451 (3,7-0,6); 1483 (1-0,45); 1670 (10-0,65); 2779 (f.-très pol.); 2866 (AF.-très pol.); 2919 (bande AF. très pol.).

```
α-propyl β-méthyl α-β-dihydrofuranne. — 263 (f.); 304 (f.); 348 (tf.); 392 (f.); 549 (af.); 807 (af.); 888 (AF.); 903 (AF.); 1009 (af.); 1040 (af.); 1074 (f.); 1101 (tf.); 1148 (F.); 1308 (AF.); 1368 (af.); 1436 (af.); 1459 (F.); 1620 (TF.); 2902 à 2940 (bande af.); 2964 (af.); 3106 (tf.).
```

```
α-phényl β-méthyl α-β-dihydrofuranne. — 203 (0,4 0,7); 259 (0,8 0,6); 314 (0,35 6/7); 341 (0,5-0,6); 357 (0,4-0,7); 514 (0,3-0,2); 538 (0,6 0,1); 623 (1,1-6/7); 747 (0.8-0); 800 (0,7-0,3); 817 (0,5-0,4); 836 (0,8 0,4); 874 (0,4-0,4); 889 (0,35-0,7); 936 (0,3-0,4); 948 (0,4-0,6); 965 (0,35-0,7); 1005 (10-0,15); 1034 (1,4 0,6); 1075 (0,6-0,2); 1105 (0,35-0,4); 1144 (1-0,4); 1158 (0,7-0,6); 1182 (0,65-0,4); 1211 (1,4-0,15); 1250 (0,35-0,2); 1296 (0,6-0,1); 1342 (0,3-0,4); 1370 (0,4-0,2); 1456 (0,5-0,1); 1513 (0,3-6/7); 1607 (3,3-0,15); 1619 (3,4-0,5).
```

\$\alpha \cdot vinyl \alpha \sigma' - \displa' - \displ

\$\alpha\_propényl\$ \$\beta\_méthyl\$ \$\alpha\_3\$-dihydrofuranne.\$ — 179 (3-6/7); 265 (2-6/7); \$300 (2-6/7); 382 (7-0,3); \$400 (4-0,4); 544 (6-0); 651 (1-6/7); 713 (1-0,3); 775 (1-0,5); 806 (3-0,3); 835 (2-0,4); 873 (6-0,5); 900 (4-0,4); 958 (4-0,4); \$1012 (3-0,4); \$1040 (2-0,5); \$1061 (5-0,4); \$1082 (4-0,4); \$1139 (100,6); \$1157 (5-0,7); \$1177 (3-0,5); \$1247 (3-0,5); \$1301 (10-0,5); \$1349 (4-0,6); \$1377 (4-6/7); \$1452 (7-6/7); \$1577 (2-0,1); \$1610 (TF.-Part. pol.); \$1669 (TF.-part. pol.).\$

α-hydroxy  $α'-\acute{e}thylt\acute{e}trahydro/uranne$  forme A. = 372 (1-0,2); 402 (3-0,1); 417 (2-0,1); 443 (2-0,2); 769 (3-0,5); 783 (3-0,4); 844 (10-0,1): 968 (6-0,1); 947 (2-0,3); 879 (2-0,3); 1006 (2-0,4); 1020 (2-0,3); 1042 (2-0,2); 1130 (2-0,2); 1198 (2-0,4); 1277 (2-0,4); 1337 (1-0,3); 1360 (2-0,3); 1384 (2-0,6); 1440 (10-0,7); 1460 (6-0,6).

α-hydroxy α-propyl β'-méthyltétrahydrofuranne forme A. — 235 (tf.) : 385 (f. dep ); 488 (f.) : 577 (tf.) ; 745 (tf.) ; 800 (tf.-pol.) ; 821 (AF.-T. pol.) ; 878 (af.-0,3) ; go3 (AF.-0,3) ; g36 (tf.-T. pol.) ; g85 (f.-6/7) ; g85 (f.-6/7) ; g85 (f.-dep.) ; g85 (f.-dep.)

α-hydroxy α'-propyl β'-méthyltétrahydrofuranne forme B. — 255 (bande, 1-6/7); 315 (bande, 1-6/7); 738 (2-0,1); 753 (2-0,1); 785 (3-0,7); 813 (10-0,2); 878 (5-0,2); 901 (5-0,2); 937 (3-0,3); 978 (2-0,2); 1038 (5-0,3); 1098 (5-0,6); 1132 (5-0,3); 1302 (6-0,2); 1361 (3-0,4); 1433 (10-0,4); 1458 (TF.-0,5); 2902 à 2960 (af.-T. pol.).

α-hydroxy α'-phényl β'-méthyltétrahydrofuranne. — 208 (0,2-0,3); 253 (0,9 0,3); 310 (0,4-0,5); 352 (0,35-0,4); 382 (0,35-0,4); 478 à 527 (0,4-0,2); 571 (0,4-0,1); 597 (0,5-0,2); 619 (1,6-0,7); 636 (0,45-0,4); 673 (0,4-0,1); 703 (0,4-0,1); 749 (0,9 0,2); 806 (2,2-0,1); 821 (2-0,15); 861 (1,2-0,2); 931 (0,8-0,3); 947 (1-0,2); 1002 (10-0,1); 1033 (2,6-0,1); 1095 (0,6-0,4); 1116 (0,6-0,4); 1156 (1,3-0,4); 1180 (1,6-0,3); 1216 (5-0,1); 1251 (0,4-0,1); 1267 à 1335 (1-0,4); 1360 à 1411 (1,2-0,3); 1459 (1,2-0,05); 1574 (0,7-0,5); 1606 (TF.-peu pol.); 2923 (F.-T. pol.); 2979 (f.-T. pol.); 3059 (AF.-T. pol.).

 $\alpha$ -hydroxy  $\alpha'$ -vinyltétrahydrofuranne forme A. — 306 (1-0); 346 (2-0); 417 (1-0); 445 (1-0); 834 (3-0,2); 852 (10-0,1); 903 (4-0,2); 926 (2-0,6); 964 (1-6/7); 991 (2-0,5); 1015 (1-0,4); 1096 (tf.-0); 1197 (1-0,6); 1286 (4-0,4); 1308 (1-0,3); 1428 (2-0,3); 1442 (2-0,7); 1643 (TF.-0,1).

α-hydroxy α'-vinyltétrahydrofuranne forme B. — 347 (0,7-0,55); 423 (0,6 0,1); 446 (0,9-0,1); 592 à 678 (0,6-0); 775 (0,7-0,2); 850 (large, 2,3-0,1); 910 (1,7-0,2); 928 (1,2-0,3); 964 (0,6-0,4), 997 (1,5-0,4); 1024 (1,2-0,4); 1062 (0,6-0,1); 1102 (0,6-0,1); 1145 (0,3-0,2); 1199 (0,9-0,3); 1236 (0,5-0,3); 1290 (10-0,1); 1321 (1,6-0,3); 1361 (0,8-0,2); 1409 (1,6-0,2); 1430 (4-0,15); 1447 (2,4-0,3); 1548 (0,25-0,2); 1591 (0,6-0,7); 1647 (TF.-T. pol.); 2927 à 2959 (F.-T. pol.); 2988 (AF.-T. pol.); 3015 (af.-T. pol.).

α-hydroxy α'-propényl β'-méthyltétrahydrofuranne forme A. — 200 (bande, 1-6/7); 355 (2-0,5); 380 (3-0,5); 407 (4-0,5); 615 (1-0); 778 (1-0,4); 834 (3-0,2); 866 (3-0,2); 938 (3-0,2); 978 (2-0,3); 995 (2-0,6); 1-045 (2-6/7); 1-102 (bande, 3-0,4); 1-154 (2-0,4); 1-198 (1-6/7); 1-250 (2-0,3); 1-303 (10-0,3); 1-348 (3-0,3); 1-383 (4-0,3); 1-455 (10-0,6); 1-6/7 (TF.-0,3).

α-hydroxy α'-propényl β'-méthyltétrahydrofuranne forme B. — 207 (bande, 3-0,8); 380 (2 0,5); 397 (5-0); 770 (2-0); 782 (3-6/7); 837 (8-0,2); 872 (5-0,3); 932 (4-0); 982 (bande, 3-6/7); 1042 (3-0,8); 1095 (bande, 3-0,3); 1152 (3-0,1); 1161 (3-0); 1195 (2-0); 1246 (3-0); 1302 (10-0,5); 1346 (3-0,8); 1378 (5-0,8); 1452 (10-0,7); 1675 (TF.-0,25).

Acétine de l'a-hydroxy a'-propyl  $\beta'$ -méthyltétrahydrofuranne forme B.— 180 (tf.-pol.); 310 (3,5-0); 620 (3,5-0,25); 725 (1,8-0,5); 753 (3,5-0,25); 778 (2,7-0); 807 (6-0,15); 836 (3,5-0,5); 873 (4,5-0,2); 896 (6-0,1); 938 (5,5-0,15); 950 (7-0,15); 990 (3,5-0,1); 1013 (5,5-0,2); 1040 (5,5-0,5); 1102 (bande, 3,5-0,5); 1140 (4,5-0,4); 1170 (2,8-0,7); 1234 (2,8-0,7); 1300 (4,5-0,6); 1354 (3,5-0,7); 1381 (3,5-0,7); 1433 (7-6/7); 1455 (10-6/7); 1739 (6,5-0,3).

Acétine de l'a-hydroxy a'-phényl  $\beta$ '-méthyltétrahydrofuranne. — 200 (0,2-0); 244 (0,75-0,5); 256 (0,7-0,5); 306 (0,6-0,4); 316 (0,5-0,5); 342 (0,25-0,6); 352 (0,25-0,7); 584 (0,20-0,5); 621 (1,7-0,7); 664 (0,65-0,6); 746 (0,7-0,15); 757 (0,6-0,3); 790 (0,65-0,1); 807 (1,3-0,15); 846 (0,75-0,4); 884 (0,31-0,75); 914 (0,7-0,3); 937 (1,2-0,2); 960 (0,5-0,2); 1 004 (10-0,1); 1 033 (2,7-0,2); 1 158 (0,6-6/7); 1 179 (0,7-6/7); 1 203 (1-0,3); 1 213 (1,8-0,2); 1 249 (0,25-0,3); 1 279 (0,5-0.5); 1 309 (0,7-0,5); 1 327 (0,35-6/7); 1 352 (0,3-6/7); 1 374 (0,5-0,7); 1 446 (0,4-6/7); 1 456 (0,7-6/7); 1 590 (0,5-6/7); 1 605 (3 0,7); 1 677 (1) (0,8 0,4); 1 738 (0,4-0,6).

Acétine de l'\$\alpha\$-hydroxy \$\alpha'\$-vinyltétrahydrofuranne forme \$A\$. \$= 220 \(\alpha\$ 250 (bande, 0,8-0,1); \$322 (1,5-0,3); \$348 (2.0,3); \$452 (1-0,1); \$608 (1,1-0,5); \$634 (1,6 0,4); \$645 (1,5-0,5); \$749 (1,5-0); \$828 (2,3 0,17); \$850 (1,5-0,17); \$892 (2,3-0,17); \$933 (1,2-0,5); \$958 (4,2-0,13); \$1 012 (1-0,5); \$1 193 (1-0,5); \$1 274 (3-0,15); \$1 288 (10-0,12); \$1 334 (3-0,32); \$1 412 (2,7-0,25); \$1 428 (8,8-0,21); \$1 443 (F.-0,3); \$1 642 (TF.-0,2 (?)); \$1 736 (4,2-0,15).}

<sup>(1)</sup> Déplacement de la raie 1 693 cm-1 du benzène?

Acétine de l'\$\alpha\$-hydroxy \$\alpha'\$-vinyltétrahydrofuranne forme \$B\$. \$-215 \(\alpha\$ 247 (bande, 1,3-0); \$324 (1,8-0,1); \$351 (2,5-0,35); \$454 (1,3-0,3); \$613 (1,4 0,25); \$636 (1,8-0,2); \$659 (0,7-0,25); \$751 (1,3-0); \$832 (2,3-0,23); \$848 (2-0,18); \$889 (1,8-0,2); \$934 (1,3-0,55); \$960 (3,7-0,2); \$1 014 (1,3-0,55); \$1 098 (0,4-6/7); \$1 196 (0,7-6/7); \$1 273 (1,8-0,4); \$1 290 (4,5-0,36); \$1 337 (1,8-0,4); \$1 411 (1,3-0,4); \$1 432 (2-0,55); \$1 443 (1,6-6/7); \$1 643 (10-0,1); \$1 734 (1,1-0,33).}

Acétine de l'a-hydroxy a'-propényl  $\beta'$ -méthyltétrahydrofuranne forme A. — 210 (2,7-6/7); 288 (1,9-0,2); 312 (5,8-0,2); 370 (2,3-0,5); 407 (2,6-0,45); 530 (1,5-6/7); 595 (3,1-0,6); 640 (5,2-0,4); 760 (5,7-0,45); 774 (4,6-0,65); 815 (2,6-6/7); 828 (7,3-0,3); 868 (8,8-0,35); 902 (3,8-0,6); 931 (5,2-0,5); 958 (7,6-0,35); 988 (3,1-6/7); 1 015 (2,6-0,6); 1 033 (3,1-6/7); 1 078 (3,1-6/7); 1 096 (4,2-0,7); 1 150 (3,5-0,8); 1 186 (1,9-6/7); 1 238 (2,3-0,7); 1 260 (3,8-0,5); 1 300 (10-0,5); 1 348 (3,5-6/7); 1 380 (5,7-6/7); 1 451 (F.-dep.); 1 675 (TF.-assez pol.); 1 727 (7-0,4).

Acétine de l'a-hydroxy v'-propényl  $\beta'$ -méthyltétrahydrofuranne forme B. — 214 (0,65-6/7); 314 (1,8-0,22); 372 (0,5-0,6); 407 (0,5-0,6); 530 (0,33-0,25); 600 (0,65-0,6); 634 (0,75-0,5); 757 (1-0,4); 774 (1-0,6); 828 (1,7-0,3); 868 (1,4-0,6); 913 (1-0,5); 934 (1,3-0,6); 957 (1,4-6/7); 992 (1-6/7); 1013 (0,8-6/7); 1041 (1-6/7); 1090 (1,1-0,7); 1150 (0,8-0,6); 1175 (0,8-0,6); 1240 (1,1-0,7); 1301 (4,6-0,6); 1380 (3,8-6/7); 1451 (5-6/7); 1676 (10-0,5); 1734 (3,3-0,3).

γ-propyl β-méthylbutyrolactone. — 258 bande tf.; 298 tf.; 316 tf.; 382 bande tf.; 491 tf.; 519 af.; 603 tf.; 632 tf.; 665 f.; 705 tf.; 754 f.; 808 af.; 825 af.; 880 f.; 903 af., large; 941 f.; 978 af.; 1 040 AF., large; 1 094 af.; 1 125 af.; 1 166 tf.; 1 181 tf.; 1 215 f.; 1 245 tf.; 1 271 tf.; 1 302 AF.; 1 362 tf.; 1 432 AF.; 1 461 TF.; 1 776 F.; 2 904 à 2 941 bande af.; 2 972 f., large.

Méthylol-1 diméthyl-2-5 cyclopentane. — 331 (1-0,25); 408 (2-0,2); 518 (1,5-0); 760 (9-0); 779 (0,35-0); 822 (1,1-0); 879 (1,5-0,35); 955 (2-0,3); 982 (1,5-0,4); 1 018 (2,3-0,4); 1 053 (2-0,5); 1 073 (1,5-0,6); 1 113 (1,4-0,6); 1 146 (1,5-0,6); 1 197 (1,2-0,2); 1 247 (1,4-0,3); 1 276 (1,2-0,4); 1 305 (2-0,3); 1 346 (1,8-0,3); 1 377 (0,9 0,15); 1 453 (10-0,4); 2 868 (F.-T. pol.); 2 917 (af.-pol.); 2 957 (f-pol.).

Formaldéhyde-1 dimé/hyl-2-5 cyclopentane. — 238 (1,2-0,75); 265 (0,9-0,3); 404 (1,35-0,7); 503 (3-0); 743 (2,7-0,2); 766 (4,5-0,13); 810 (2,1-0,2); 882 (2,4-0,6); 926 (0,8-0,6); 955 (1-0,5); 979 (1,5-0,5); 1020 (0,7-0,4); 1036 (1-0,3); 1102 (1,5-0,3); 1148 (1,9-0,28); 1192 (1,3-0,2); 1224 (1-0,2); 1258 (1,2-0,3); 1291 (1,85-0,25); 1314 (1,85-0,35); 1346 (2,1-0,15); 1390 (1,9-0,1); 1452 (10-0,45); 1714 (6-0,2).

Formaldehyde-1 diméthyl-2-5 cyclopentène-1. — 178 (2-6/7); 226 (2 0,7); 249 (3-6/7); 288 (1-6/7); 442 (3-0); 560 (3-0,1); 766 (4-0); 780 (3-0); 893 (2-0,5); 910 (2-0,8); 980 (5-0,6); 1013 (1-0,4); 1050 (1-0,4); 1082

```
(2·0,2); 1·102 (2·0,2); 1·141 (2·0,5); 1·162 (2·0,4); 1·198 (3·0,3); 1·239 (2·0,3); 1·267 (2·0,2); 1·280 (2·0,3); 1·352 (3·0,4); 1·383 (8·0,6); 1·433 (10·0,8); 1·455 (5·0,8); 1·610 (TF.-0,6); 1·678 (TF.-0,7).
```

```
\begin{array}{l} Divinylglycol. \ -3\,25\ (o,2\cdot o,3)\ ;\ 38o\ (o,13\cdot o,5)\ ;\ 457\ (o,1\cdot o)\ ;\ 505\ (o,13\cdot o)\ ;\\ 848\ (o,2\cdot o,7)\ ;\ 952\ (o,45\cdot o,6)\ ;\ 994\ (o,45\cdot o,7)\ ;\ 1\ 037\ (o,3\cdot o,55)\ ;\ 1\ 140\ (o,08\ 6/7)\ ;\\ 1\ 240\ (o,1\cdot o,5)\ ;\ 1\ 293\ (7\cdot o,1)\ ;\ 1\ 420\ (o,8\cdot o,3)\ ;\ 1\ 430\ (1\cdot o,22)\ ;\ 1\ 642\ (10\cdot o,04) \end{array}
```

Acétal (de l'acétone) du divinylglycol. — 340 (1f.); 819 (tf.); 934 (tf.); 965 (f.); 1 007 (tf.); 1 177 (af.); 1 226 (AF.); 1 260 (f.); 1 293 (af.); 1 330 (AF.); 1 419 (af.); 1 444 (AF.); 1 465 (f.); 1 653 (TF.); 2 946 (AF.); 2 992 (F.); 3 032 (af.); 3 103 (f.).

Hexanediol-1-4. — 153 (f.); 307 (tf.); 454 (tf.); 615 (tf.); 758 (tf.); 781 (f.); 828 (tf.); 882 (af.); 966 (af.); 1030 (f.); 1131 (AF.); 1183 (tf.); 1231 (tf.); 1300 (F.); 1430 à 1479 (bande TF.); 2912 (F.); 2932 (F.); 2969 (af.).

Méthyl-3 heptanediol-1-4. — 293 (f.); 317 (tf.); 419 (tf.); 774 à 803 (bande f.); 835 à 866 (bande f.); 902 (F.); 951 (af.); 977 à 1019 (bande f.); 1051 (AF.); 1072 (af.); 1119 à 1160 (bande af.); 1236 (large, f.); 1304 (F.); 1384 (tf.); 1440 (F.); 1463 (TF.); 2905 (F.); 2915 (AF.); 2933 (af.); 2969 (AF.).

### CONCLUSION ET RÉSUMÉ

La réduction par le magnésium et l'acide acétique des aldéhydes α-éthyléniques, seuls ou en mélanges, permet d'obtenir avec de bonsrendements des α-hydroxytétrahydrofurannes qui possèdent en α' une chaîne éthylénique ou aromatique; j'ai dans chaque cas isolé deux stéréoisomères dénommés forme A et forme B, ils diffèrent par la position spatiale du groupement hydroxy et de la chaîne hydrocarbonée fixée surle carbone α', ces formes A et B sont nettement différenciées par leurs propriétés physiques et physicochimiques.

Ces corps s'oxydent facilement au contact de l'oxygène de l'air et sont très sensibles à l'action des acides mais, après purification, ils se conservent bien en tube scellé. Une hydrogénation ménagée en présence de nickel de Raney permet d'obtenir les z-hydroxytétrahydrofurannes à chaînes latérales saturées correspondants; grâce à la structure d'hémi-

acétal de ces composés on peut obtenir sans difficulté une hydrogénation plus poussée, dans ce cas on arrive à un glycol 1-4 souvent diffi-

cile à obtenir par une autre méthode.

La déshydratation d'un α-hydroxytétrahydrofuranne donne des produits différents suivant les agents employés, elle peut être anormale et dans ce cas on obtient un formaldéhyde-i cyclopentène-i, ou normale et alors on isole un α-β-dihydrofuranne; la structure de ce carbure dihydrofurannique résulte d'une part de ses propriétés physiques, d'autre part de son hydrogénation en un carbure tétrahydrofurannique que l'on obtient également par déshydratation sulfurique d'un γ-glycol.

Les  $\alpha$ - $\beta$ -dihydrofurannes, obtenus à partir des  $\alpha$ -hydroxytétrahydrofurannes formes A ou B, fixent très facilement l'acide acétique en donnant les monoacétines des  $\alpha$ -hydroxytétrahydrofurannes forme A, ils permettent donc de passer des isomères B de ces alcools furanniques

aux isomères A.

La structure des α-hydroxytétrahydrofurannes résulte des considérations suivantes: la molécule de ces corps contient deux atomes d'oxygène qui ne donnent pas de raie Raman caractéristique du groupement C = O, ils ne fournissent que des monoacétines et les déshydratants ne leur enlèvent qu'une molécule d'eau, par conséquent un seul des deux atomes d'oxygène est engagé dans une fonction alcool, le second, compte tenu du mode de préparation employé, ne peut donc appartenir qu'à une fonction époxy; l'hydrogénation facile de ces corps en glycols indique qu'il s'agit d'hémiacétals, la structure des glycols obtenus permet d'affirmer que la fonction époxy est en 1-4 et de déterminer la position des substituants.

J'ai été conduit à admettre qu'à l'état pur ou en solution alcoolique ces corps n'existent que sous la forme hétérocyclique, par contre en solution aqueuse ils donnent lentement les réactions des aldéhydes, la mesure des vitesses de réaction sur l'hydroxylamine fait penser que dans ce cas il existe un équilibre entre la forme ouverte : γ-hydroxy-

aldéhyde, et la forme hétérocyclique : hémiacétal.

Les spectres Raman des dérivés furanniques étudiés présentent tous une raie généralement double dans la région 850-900 cm $^{-1}$ , elle correspond à la fréquence 880-900 cm $^{-1}$  que L. Piaux attribue à une fréquence de cycle des cyclopentènes. La fréquence 1 610 à 1 623 cm $^{-1}$  de la liaison éthylénique nucléaire des  $\alpha-\beta$ -dihydrofurannes renforce le rapprochement entre ces deux cycles possédant 5 atomes.

Laboratoire de Chimie générale de la Faculté des Sciences de Lille.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1. GRINER. Ann. Chim. [6], 26 (1892), 369.
- 2. Charon. Ann. Chim. [7], 17 (1899), 266.
- 3. J. WIEMANN. Ann. Chim. [11], 5 (1936), 271.
- 4. Ch. GLACET et J. WIEMANN. C. R., 206 (1938), 1736.
- 5. J. WIEMANN. Ann. Chim. [11], 5 (1936), 274.
- Helferich et M. Gehrke. Ber., 54 (1921), 2644; Helferich et Köster.
   Ber., 56 (1923), 2088.
- 7. J. WIEMANN. C. R., 222 (1946), 143.
- 8. J. WIEMANN. Bull. Soc. Chim. [5], 6 (1939), 1125.
- A. J. VAN PELT Jr et J. P. WIBAUT. Rec. Trav. Chim. P. B., 57 (1938), 1055; 60 (1941), 55.
- 10. L. BRUNEL. Ann. Chim. [8], 6 (1905), 215.
- 11. VAN ROMBURG, VAN DER BURG. Zent., 1 (1923), 1086.
- 12. HELFERICH. Ber., 52 (1919), 1811.
- 13. WOLGEMUTH. Ann. Chim. [9], 2 (1914), 422.
- 14 A. Müller et Wachs. Monatsh., 53 (1929), 122.
- 15. R. PAUL. Bull. Soc. Chim. [5], 6 (1939), 1170.
- 16. WOLGEMUTH. Ann. Chim. [8], 2 (1914), 409.
- 17. LIPP. Ber., 22 (1889), 1197.
- 18. WAHL. Ann. Chim. [8], 23 (1911), 546 à 551.
- 19. M. DELÉPINE et A. HOREAU. Bull. Sec. Chim. [5], 4 (1937), 31.
- 20. URION. Ann. Chim. [11], 1 (1934), 68.
- 21. L. PIAUX Ann. Chim. [11], 4(1935), 176.
- 22. J. WIEMANN. Ann. Chim. [11], 5 (1936), 296.
- 23. SEMMLER. Ber., 39 (1906), 2852.
- 24. S. S. Bhatnagar et Balwant Singh. J. Chim. Phys, 25 (1928), 27.
- 25. J. DŒUVRE. Bull. Soc. Chim. [5], 1 (1934), 202.
- 26. R. PAUL. Ball. Soc. Chim. [5], 3 (1936), 2333.
- 27. WOLGEMUTH. Ann. Chim. [9], 2 (1914), 428.
- 28. R. Delaby. Ann. Chim. [9], 19 (1923), 278 et 287.
- 29. Bouis. Ann. Chim. [10], 9 (1928), 410 à 414 et 421.
- 29 bis. Ch. Prévost. Ann. Chim. [10], 10 (1928), 124 à 126.
- 30. R. LESPIEAU. Bull. Soc. Chim. [4]. 47-48 (1930), 847.
- 31 BLAISE et A. LUTTRINGER. C. R., 140 (1905), 790.
- 32. William G. Young, Leo Levanas et Zene Jasaïris. J. Am. Chem. Soc., 58 (1936), 2275.
- Howard J. Lucas et William G. Young. J. Am. Chem. Soc., 51 (1929), 2536.
- 34. BLAISE. Bull. Soc. Chim. [3], 23 (1900), 920.
- 35. J. B. Dorsch et S. M. Mc Elvain. J. Am. Chem. Soc., 54 (1932), 2960.
- 36 CLAISEN. Annalen Chem., 291 (1896), 71.
- 37. R. L. Shriner et A. G. Schmidt. J. Am. Chem. Soc., 51 (1929), 3636.
- 38. Organic Syntheses, 18 (1938), 33.
- 39 L. PIAUX. Ann. Chim. [11], 4 (1935), 178.
- 40. L. PIAUX. Ann. Chim. [11], 4 (1935), 170 à 179.

0+0 301439

# DEUXIÈME THÈSE

## PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Séparation des isotopes.

Vu et approuvé :

Lille, le 15 février 1947.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

PRUVOST

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Lille, le 20 février 1947.

Le Recteur de l'Académie de Lille,

SOURIAU

