

N° D'ORDRE :

70

THÈSES.

55876

1948

4

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JOSEPH KAPRON

Attaché de Recherches au C. N. R. S.

1^{re} THÈSE. — RÉDUCTION DES MÉLANGES ESTERS-CÉTONES PAR
LE SODIUM, EN PRÉSENCE D'EAU ET D'ACIDE ;
QUELQUES PROPRIÉTÉS DES CORPS OBTENUS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 19 décembre 1947 devant la Commission d'examen.

MM. WIEMANN..... *Président.*

FRANÇOIS..... } *Examineurs.*

ROIG..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1948



UNIVERSITÉ DE LILLE. FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen.....
Assesseur....

MM.
 PRYOST, Professeur de Géologie et Minéralogie.
 ROUELLE, Professeur de Physique et Electricité industrielle.

*Professeurs
 honoraires*....

CHATELET.
 BRUHAT.
 FOSSE.
 PASCAL.
 PATHEMIER.
 BEGHIN.
 CHAZY.
 PARISELLE.
 FLEURY.
 SWYNGEDAUV.
 MALAQUIN.
 JOURNAUX.
 CHAUDRON.
 GAU.
 MAZET.

*Maitre de
 conférences*....

QUINET

Professeurs....

ARNOULT.....
 CHAPELLO.....
 DEHORNE.....
 DOLLE.....
 DECARRIÈRE.....
 DUPARQUE.....
 FRANÇOIS.....
 GALLISSOT.....
 GAMBIER.....
 HOCOQUETTE.....
 KAMPE DE FÉRIET.....
 LEBEVRE.....
 LELONG.....
 LERICHE.....
 ROIG.....
 WIEMANN.....
 CORSIN.....
 HELM DE BALSAC.
 SAYARD.....
 CORDONNIER.....
 DEGUYPYER.....
 DEHORS.....
 DELOFFRE.....
 Mlle DELWADLLE
 FOURNIER.....
 MARTINOT.
 LAGARDE.....
 MICHEL.....

*Professeurs
 sans chaire*....

*Maitres de
 conférences*....

WATERLOT.....
 Mlle BLANCARD DE LÉRY.

*Chargé
 de cours*....

WATERLOT.....

Chargé du service de la chaire de géologie et géographie physique.

*Chef du
 Secrétariat*....

Mlle BLANCARD DE LÉRY.

A MA FAMILLE

A MON MAÎTRE

MONSIEUR J. WIEMANN

Professeur à la Faculté des Sciences de Lille

Hommage de ma profonde gratitude.

RÉDUCTION DES MÉLANGES ESTERS-CÉTONES PAR LE SODIUM EN PRÉSENCE D'EAU ET D'ACIDE ; QUELQUES PROPRIÉTÉS DES CORPS OBTENUS

Par M. J. KAPRON
Attaché de Recherches au C. N. R. S.

INTRODUCTION

Dans un mémoire récent (1), M. Wiemann a publié les premiers résultats que lui avait fournis la réduction du mélange d'un ester et d'une cétone. Au départ du mélange $\text{RCO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{R}'\text{COR}''$ il a isolé, outre l'acyloïne et le pinacol :

1° Un α -cétol $\text{RCO} \cdot \text{C}(\text{OH})\text{R}'\text{R}''$;

2° Un glycérol pentasubstitué $\text{R}'\text{R}''\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{OH})\text{R} \cdot \text{C}(\text{OH})\text{R}'\text{R}''$.

En faisant remarquer que, pour les glycérols, il n'existe pas d'autre méthode générale de préparation, M. Wiemann soulignait la nécessité d'une nouvelle étude sur cette question, en vue d'augmenter les rendements, assez faibles dans ses premiers essais.

C'est pourquoi, dans la première partie de ce travail, je présente la justification détaillée du mode opératoire que je recommande en conclusion ; j'ai groupé à la fin du chapitre quelques expériences qui donnent d'intéressantes précisions sur le mécanisme de cette réaction.

J'ai ensuite appliqué ma méthode de réduction à des mélanges d'esters et de cétones variés, et même à des aldéhydes. Je donne les constantes d'identification des produits obtenus, puis j'étudie quelques propriétés de ces composés qui contiennent une ou plusieurs fois la fonction alcool, le plus souvent tertiaire.

PREMIÈRE PARTIE

PRÉPARATION DES PRODUITS

CHAPITRE PREMIER

RECHERCHES SUR LES CONDITIONS OPÉRATOIRES

Afin de préciser les conditions optima pour les condensations recherchées, j'ai exploré un domaine étendu de variations des différents facteurs. Les essais les plus intéressants ont été contrôlés par de nombreuses répétitions et, dans les tableaux qui suivront, ils seront définis par les valeurs extrêmes des rendements que l'on peut, normalement, en attendre. Les résultats les plus médiocres, au contraire, sont caractérisés par un seul nombre, qui détermine simplement un ordre de grandeur.

J'ai effectué ces recherches systématiques avec l'acétone, et deux esters, le propionate et le butyrate d'éthyle, produits assez communs. L'application de la méthode à d'autres mélanges sera exposée dans la deuxième partie de mon travail.

A. — *POSITION DE CETTE ÉTUDE.* — Dans le mémoire déjà cité (1), M. Wiemann indique qu'il opère ses réductions en solution benzénique, maintenue à 5°, et en présence d'une solution saturée de soude. Ce procédé est à rapprocher d'une préparation des pinacols, au départ des cétones.

Mais on peut aussi chercher à adapter la condensation des esters, d'abord signalée par Bouveault et Locquin (2) et reprise par divers chercheurs (3). Snell et Mc Elvain (3) ont étendu leur méthode à de nombreux esters, et augmenté considérablement les rendements (presque quantitatifs dans le cas du pivalate d'éthyle, par exemple). Ils opèrent à reflux, avec ou sans diluant inerte ; ils recommandent, en conclusion, l'emploi de sodium très divisé et de produits rigoureusement anhydres.

Malheureusement, en milieu anhydre et neutre, le sodium réagit sur l'acétone de façon assez particulière. A — 15°, Freer (4) a isolé un

produit d'addition, $\text{CH}_3\text{C}(\text{ONa})\text{CH}_3$, que l'acide acétique décompose en régénérant l'acétone. A température plus élevée (30° à 70°) et en présence d'un ester, je n'ai obtenu qu'une pâte brune, d'un manie-ment incommode et ne paraissant donner, en définitive, que des résultats de peu d'intérêt pour ce travail.

B. — RÉDUCTION A BASSE TEMPÉRATURE. — Dans la méthode initiale de M. Wiemann, la saponification de l'ester est rapide, même à 5° , et malgré la protection que devrait assurer à l'ester son insolubilité dans la phase aqueuse. M. Wiemann a cherché à y remédier, par addition progressive de divers acides minéraux, mais il n'a observé aucune amélioration sensible des rendements. Aussi, au début de ces recherches, il m'a recommandé l'emploi d'acides organiques qui, solubles dans les deux phases liquides en présence, pourraient être sans doute plus efficaces.

L'expérience a bien vérifié cette hypothèse. En neutralisant la soude par de l'acide acétique, ajouté en léger excès, de façon à opérer constamment en milieu légèrement acide, j'ai pu récupérer une partie importante de l'ester mis en jeu, tout en constatant une nette amélioration du rendement. Pour l'obtention d'un poids déterminé de glycérol, je réalise ainsi une économie de 50 o/o sur le sodium et de 75 o/o sur l'ester. Enfin, la production de pinacol est pratiquement annulée, ce qui simplifie notablement la séparation des cétols mixtes et des acyloïnes.

Mais, à ces avantages substantiels, se mêle un grave inconvénient, lié à la médiocre solubilité de l'acétate de soude dans les conditions de l'expérience. Alors que la solution aqueuse saturée de soude réagit modérément sur le sodium, la solution d'acétate provoque un dégagement tumultueux d'hydrogène gazeux, inactif pour la réaction recherchée. Il faut se résoudre à laisser précipiter la majeure partie du sel formé ; on provoque ainsi un dépôt adhérent sur la paroi interne du ballon, dont le contenu est isolé du bain réfrigérant. Tout échauffement local provoque, dans ces conditions, une élévation de température dangereuse. La surveillance d'un tel essai est d'autant plus pénible qu'elle dure près de 15 heures, pour l'obtention de 4 g. de glycérol.

J'ai essayé différents artifices pour réduire ces difficultés. En solution étherée, j'ai observé les mêmes résultats qu'en solution benzénique. En solution hydro-alcoolique, l'attaque du sodium est très rapide, et les rendements pratiquement nuls.

C. — RÉDUCTIONS A TEMPÉRATURE PLUS ÉLEVÉE. — Pour faciliter la dissolution de l'acétate de soude j'ai élevé la température de la réaction. J'ai observé que les solutions saturées d'acétate de soude attaquent le sodium d'autant plus modérément qu'elles sont plus chaudes

(et, partant, plus concentrées en sel). Cette remarque est valable jusqu'à 75°-80°. Au-dessus de 85°, le voisinage du point de fusion du sodium provoque souvent des réactions extrêmement brutales et qui se déclanchent de façon inattendue à partir d'un fragment de métal apparemment inactif.

A 75°, la saponification de l'ester, un peu accrue par rapport aux réductions à 5°, peut être ramenée aux mêmes proportions par l'emploi d'un excès d'acide acétique plus important (50 o/o au lieu de 10 à 20 o/o). Cet excès d'acide, convenablement dilué, est d'ailleurs un excellent solvant de l'acétate de soude formé, et conduit aux solutions très concentrées qui conditionnent la bonne utilisation du sodium ; j'ai obtenu les meilleurs résultats par emploi d'acide à 80 o/o.

Les rendements en glycérol augmentent peu avec la température ; par exemple, pour 23 g. de sodium j'ai obtenu, en solution benzénique très diluée, 6,5 g. de glycérol à 70° pour 5,5 g. à 25°. De même, la vitesse de réaction varie peu entre 25° et 75°, en présence de solutions saturées (pour 23 g. de sodium, il faut de 3 à 5 heures). Mais elle est, comme on voit, très supérieure à ce qu'on peut obtenir vers 5°, avec des rendements acceptables. Pour la commodité de l'opération, les réductions à 70°-80° (benzène bouillant) se recommandent par leur surveillance facile et la régularité des résultats.

D. BAISSÉ DE RENDEMENT PENDANT LA RÉACTION. — L'analyse de certains essais interrompus prématurément a révélé que le sodium est beaucoup mieux utilisé au début des réactions qu'à la fin. J'ai soumis cette observation à un contrôle précis. Afin d'obtenir des poids notables pour les produits de synthèse, j'ai préféré conserver la même quantité de sodium (atome-gramme) et augmenter l'excès des substances à réduire.

Ester (Butyrate)	Acétone	Benzène	Ester retrouvé	Glycérol	Autres produits
60 120	30 60	50 100	13 65 à 92	5 à 5,5 5 à 9,5	13 16 à 20

Au delà, les résultats sont trop variables, la saponification de l'ester prenant, d'un essai à l'autre, des valeurs fort différentes. Il convient donc de se limiter à l'introduction d'une molécule d'ester et d'acétone par atome de sodium.

Pour l'interprétation de ce tableau, on peut songer à l'effet néfaste :
a) de la baisse de concentration des réactifs à réduire ;

b) de l'accroissement de concentration en produits créant des réactions parasites.

Les résultats qui suivent apportent une réponse :

Ester (propionate)	Acétone	Benzène	Ester retrouvé	Glycérol	Autres produits
102	60	100	40	5 à 7,5	12 à 19
102	60	50	47	2 à 3	6 à 10
102	60	0	50	1 à 3	6 à 10

La baisse de rendement est à imputer à l'accumulation de produits indésirables, dont l'effet croît très vite avec la concentration. Mais, pour préciser davantage il est plus délicat de déterminer les rôles respectifs de l'acide en excès et des alcools, éthylique et propylique, qui prennent naissance.

Ester (propionate)	Acétone	Benzène	Acide	Glycérol	Autres produits
102	60	100	90	6 à 7,5	12 à 19
102	60	100	105	4 à 6	15 à 22

Pour le glycérol, l'excès d'acide est nuisible ; il ne semble pas, pourtant, que ce soit par gaspillage d'hydrogène gazeux, puisque le poids des autres produits augmente un peu, et que les résultats ne sont guère modifiés par emploi d'acide à 85 ou 90 o/o. Malheureusement, on ne peut songer à réduire l'excès de 50 o/o, juste suffisant pour dissoudre l'acétate : sinon, on doit ajouter de l'eau, qui provoque une baisse notable du rendement et une saponification prohibitive de l'ester.

J'ai déjà signalé qu'en solution hydroalcoolique, les rendements sont pratiquement nuls. J'ai donc cherché à me débarrasser des alcools formés, par entraînement azéotropique au benzène humide. Mais le départ d'acétone, difficile à équilibrer par une addition continue, complique l'expérience et explique ses mauvais résultats.

J'ai encore essayé des esters d'alcools supérieurs, mais il semble qu'ils soient d'autant moins actifs que l'on s'adresse à un alcool plus élevé dans la série.

Ester	Butyrate d'éthyle	Butyrate de butyle	Butyrate d'amyle
Glycérol.	5 à 5,5	3 à 4	2 à 3

Pour les autres produits, la séparation, compliquée par le point d'ébullition élevé de ces esters, ne paraît pourtant pas donner de résultats bien encourageants.

E. ADDITION CONTINUE DES RÉACTIFS. — S'inspirant du même souci de maintenir identiques pendant toute la réaction les propriétés du milieu à réduire, différents essais ont été entrepris avec addition progressive des deux corps à attaquer par le sodium. Je les ai classés d'après les proportions moléculaires $\frac{\text{acétone}}{\text{ester}}$ qui prendront les valeurs 2, 1, $\frac{1}{2}$. En outre dans chaque série, j'ai fait varier la quantité de réactifs introduite dès le début. A différentes reprises, enfin, j'ai modifié la proportion d'acide ou de solvant inerte, et j'ai observé les effets déjà décrits plus haut : je n'y reviendrai pas. Pour les tableaux qui suivront, il est donc entendu que les quantités de sodium (23 g.), d'acide acétique (90 g.) et de solvant inerte (100 g.) restent fixes ; les quantités totales d'ester et d'acétone introduites sont constantes dans chaque série d'essais.

a) 2 molécules d'acétone pour 1 molécule d'ester. — Pour des concentrations en acétone aussi élevées, l'attaque du sodium est très vive, et les rendements, peu cohérents entre eux, sont généralement assez faibles.

b) 1 molécule d'acétone pour 1 molécule d'ester. — La réaction est régulière, et suffisamment rapide ; la récupération de l'ester en excès est bonne, et certaines combinaisons donnent des rendements intéressants.

c) 1 molécule d'acétone pour 2 molécules d'ester. — La réaction est lente et les rendements en glycérol médiocres. Dans certains cas, les poids de cérol mixte obtenus sont élevés, mais paraissent liés à des conditions difficiles à définir et à reproduire ; s'écartant trop du sujet principal, ce point n'a pas été précisé.

La série (b) montrant qu'il est préférable de ne pas introduire au début de l'essai trop de réactifs, ce point particulier a été vérifié dans le cas du propionate d'éthyle où les mêmes phénomènes ont été observés, quoique avec des écarts moindres.

Le tableau ci-dessous montre aussi qu'il est nettement avantageux

d'opérer avec des proportions équimoléculaires ester-cétone. Cette observation sera développée et commentée plus loin.

	Acétone		Ester (Butyrate)		Ester récupéré	Glycérol	Autres produits
	Début	Total	Début	Total			
a)	19	58	20	60	25 à 35	2 à 8	8 à 18
b)	29	58	60	120	70	4 à 5	8 à 10
	20	58	40	120	80	8 à 10	8 à 12
c)	10	30	20	60	36 à 40	4 à 4,5	5 à 18

F. EMPLOI DE L'ACIDE SULFURIQUE. — Tous les essais décrits jusq'ici ont été exécutés avec un acide organique, pour les raisons de solubilité exposées au début de cette étude. J'ai aussi analysé ce que deviennent les résultats acquis par emploi d'un acide minéral : SO_4H_2 . Eu égard aux risques d'action de cet acide fort sur les produits formés, j'ai opéré en solution étherée, vers 40°C .

En présence de SO_4HNa , partiellement dissous par de l'eau, la réaction est de marche capricieuse. Malgré l'espoir de pouvoir ainsi absorber l'alcool formé, j'ai dû abandonner ces essais d'une conduite trop délicate.

Un autre artifice a donné de meilleurs résultats. J'ai introduit, au début, une petite quantité d'acide acétique (correspondant à 3 g. de sodium) et je l'ai régénéré, au cours de la réaction, par addition prudente de SO_4H_2 , de façon à obtenir SO_4Na_2 . Dans ce milieu anhydre SO_4Na_2 précipité ne gêne en rien la suite de l'opération qui évolue aussi vite que par emploi exclusif d'acide acétique. Il est simplement nécessaire d'ajouter SO_4H_2 goutte à goutte, sa neutralisation durant 1 à 2 secondes.

J'ai enfin combiné ce procédé avec l'addition continue des réactifs, et j'ai ainsi obtenu des rendements intéressants.

Le tableau ci-après résume les différents résultats obtenus avec l'acide sulfurique.

Il ne semble pourtant pas que cette nouvelle méthode puisse changer l'ordre de grandeur des rendements obtenus.

Ester	Fraction introduite au début	SO ₃ H ₂	Glycérol
Propionate. . . 102 g.	1	2 équivalents	4 (impur)
Propionate. . . 102 g.	1	1 équivalent	6,5
Butyrate . . . 120 g.	1	1 équivalent	7
Butyrate . . . 120 g.	1/2	1 équivalent	8

G. RÉSULTATS OBTENUS. — Cette étude n'a pas conduit à une réaction sélective ne produisant qu'un seul composé en quantités notables. Cependant l'analyse détaillée des produits obtenus montre que la plupart présentent un intérêt réel.

Voici d'ailleurs le bilan d'une réaction bien conduite, utilisant le mélange butyrate-acétone :

a) *Emploi du sodium.* — 20 o/o en glycérol, 10 o/o en acyloïne, 10 o/o en α -cétol mixte, 20 o/o pour les autres produits de condensation, 25 à 30 o/o pour l'alcool isopropylique.

Total utilisé sous forme d'hydrogène fixé : 90 o/o.

b) *Emploi de l'ester.* — Pour le glycérol, l'acyloïne, l' α -cétol, respectivement 5 o/o; autres produits de condensation : environ 5 o/o. La récupération portant sur 75 o/o du produit introduit, la saponification ne fait perdre que 5 o/o, soit le quart de celui qui est utilisé.

c) *Emploi de l'acétone.* — 10 o/o pour le glycérol, 5 o/o pour le cétol, 15 o/o pour l'alcool. L'excès est difficile à récupérer, au laboratoire; pourtant, des dosages ont révélé que l'acétone subsistait à la fin de la réaction.

H. DESCRIPTION DÉTAILLÉE D'UN ESSAI TYPE. — *Appareil.* — Il faut prévoir une agitation énergique, assurée, par exemple, par rotation; une soupape de mercure garantit l'étanchéité de l'appareil. Une agitation insuffisante augmente le taux de saponification et abaisse le rendement. La volatilité de l'acétone, et le faible dégagement d'hydrogène qui subsiste, imposent un réfrigérant à reflux d'une grande efficacité. Le modèle de Vigreux donne de bons résultats.

Un autre réfrigérant, droit, permet l'introduction du sodium et sert, à l'occasion, de soupape de sûreté lorsque la réaction s'emballe et engorge le premier réfrigérant.

Mode opératoire. — Une molécule d'ester et de cétone sont dissous dans 100 g. de benzène. L'acide acétique, à 80 o/o, sera ajouté peu à peu. Un excès de 50 o/o est suffisant, mais, au début de la réaction, il est souvent nécessaire d'introduire l'acide un peu en avance

sur le sodium. Celui-ci est ajouté par petites bandes de 1 à 2 mm. de largeur (une plus grosse division est inutile, les morceaux trop gros provoquent des réactions irrégulières); on en introduit 2 g. à la fois (total : 23 g.).

La bonne utilisation du sodium n'est obtenue qu'en présence d'une solution saturée, et même légèrement sursaturée d'acétate de soude. L'instabilité de ce faux équilibre oblige à quelques précautions : il est utile de précéder l'addition du sodium par celle de la quantité correspondante d'acide. On évite ainsi, presque régulièrement, les débuts de précipitation. Si pourtant elle se produisait, il est indiqué d'ajouter un peu d'eau : 1 cm³ suffit souvent à dissoudre un précipité apparemment fort abondant.

Les précipitations recouvrent souvent certains fragments de sodium d'une croûte qui les isole; on les reconnaît à leur couleur terne, blanche ou ocre; il vaut mieux ne pas chercher à les dissoudre de suite, car il faudrait utiliser de telles quantités d'eau que la fin de la réaction en serait affectée. On s'en débarrassera en terminant l'essai, par des additions prudentes d'eau, espacées de quelques minutes.

Un essai normal dure 3 à 5 heures. On peut aller plus vite, mais l'expérience montre que les essais à vitesse forcée donnent des rendements médiocres, et, fait plus curieux, une mauvaise récupération d'ester en excès.

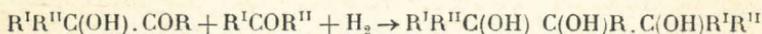
Après la fin de la réaction on refroidit, au besoin en faisant cesser la sursaturation; on essore à la trompe et neutralise l'acide en excès par CO₂Na₂ (en quantités assez faibles, une partie importante de l'acide en excès formant des complexes avec l'acétate de soude précipité). Après séchage sur SO₄Na₂ (CO₂K₂ est un peu soluble dans le liquide) on distille, d'abord à la pression atmosphérique, puis sous vide de la trompe à eau.

CHAPITRE II

MÉCANISME DES RÉACTIONS

A. — INFORMATION EXPÉRIMENTALE

1° CONDENSATION DES CÉTOLS MIXTES ET DE L'ACÉTONE. — J'ai cherché à réaliser la réaction :



qui permettrait d'utiliser les cétoles obtenus dans mes réductions pour la préparation de nouvelles quantités de glycérols.

Il m'a paru d'abord tout indiqué de reproduire les conditions mêmes des réductions de mélange ester-cétone. J'ai opéré sur 8 à 10 g. de cétone, en solution benzénique à l'ébullition. L'acétone réagit seule, avec production exclusive d'alcool isopropylique. J'ai diminué progressivement la proportion d'acétone. Par exemple, pour 12 g. de cétole, j'ajoute 6 g. d'acétone et, l'expérience montrant qu'elle disparaît assez vite, je complète par addition continue de 10 g. d'acétone. J'observe ainsi l'apparition de quantités infimes de produits de condensation, et les rendements n'augmentent guère si l'on accentue l'excès de cétole.

L'insuccès de ces essais montre qu'au moins dans les conditions habituelles de mes réductions, le cétole ne fournit pas de glycérol avec des rendements appréciables. On peut pourtant imaginer que, dans des conditions convenables, une telle réaction se produira partiellement. J'ai exécuté quelques réductions vers 7° et en milieu basique, circonstances favorables à une bonne condensation des cétones en pinacols (5). J'ai obtenu, par atome-gramme de sodium employé, quelques décigrammes d'un produit dont le point d'ébullition est voisin de celui du glycérol attendu. Malheureusement, dans ces essais, le cétole n'est récupéré qu'en très faibles proportions, et j'ai abandonné des expériences paraissant peu susceptibles d'application.

2° CONDENSATION DES ACYLOÏNES ET DE L'ACÉTONE. — En milieu acide, j'ai observé, comme en présence de cétoles mixtes, la réduction exclusive de l'acétone en alcool isopropylique. Mais, en milieu basique, et vers 7°, j'ai pu obtenir des produits de condensation mixte avec des rendements intéressants.

Une solution benzénique de 15 g. de butyroïne et 5 g. d'acétone, complétée par addition continue de 20 g. d'acétone, est réduite par 23 g. de sodium, en présence de 70 à 72 g. d'eau, ajoutée peu à peu (cette quantité d'eau donne un binaire eau-soude homogène au-dessus de 7°).

Par rectification, je sépare : 4 g. de pinacol, 6 g. de butyroïne inaltérée, 6 g. de glycol (4-5 octanediol) et 4 g. d'un corps dont voici les principales caractéristiques : E_{13} 131°-132° ; D_4^{20} 0,980-0,981 ; n_D^{20} 1,479-1,480.

L'analyse élémentaire conduit à la formule brute $C_{14}H_{22}O_{11}$ (Tr. o/o : C, 69,94 ; H, 12,1. Calc. : C, 70,96 ; H, 11,8). Elle dérive de la formule $C_{11}H_{24}O_3$, du glycérol attendu, par enlèvement d'une molécule d'eau. Une telle déshydratation peut conduire, théoriquement, à un glycol éthylénique, un cétole ou un époxyde. La valeur nulle de l'indice d'iode ou de la condensation avec l'hydroxylamine, ainsi que

le calcul des réfractions moléculaires, montrent un accord remarquable en faveur de l'époxyde (R. M. : expérimentale 53,7; calculée : pour un glycol 55,6; pour un cétol 55,2; pour un époxyde 53,9).

Tous ces résultats ont été reproduits avec la propioïne. J'ai obtenu un composé $C_9H_{18}O_2$ (Tr. o/o : C, 68,5; H, 11,3. Calc. : C, 68,3; H, 11,4) ayant les caractéristiques qui suivent : E_{14} 118°-119°; D_4^{23} 1,019; n_D^{23} 1,4885. R. M. : expérimentale 44,7; calculée : glycol 46,4; cétol 46,0; époxyde 44,7.

L'allure régulière des distillations effectuées avec les deux époxydes présumés rend peu probable l'hypothèse d'une déshydratation secondaire, provoquée par les rectifications successives. Il faut, au contraire, voir dans ce résultat une différence importante entre les condensations acyloïnes-cétones et celles qui donnent directement les glycérols au départ du mélange ester-cétone.

On notera que l'obtention de ces époxydes recommande aussi la réduction des esters en milieu acide, où l'on évitera ainsi une réaction parasite qui compliquerait considérablement la purification des glycérols recherchés.

3° RÉDUCTIONS ESTERS-CÉTONES. RÔLE DE LA PROPORTION DE CÉTONE. — J'ai déjà signalé que les proportions équimoléculaires cétone-ester donnaient les meilleurs rendements. Pour la vérification systématique, j'ai fait varier le poids de cétone, laissant toutes les autres conditions invariables. Les tableaux suivants consignent les résultats obtenus, les chiffres exprimant les poids en grammes.

a) *Acétate d'éthyle et acétone*. — Ester 88; toluène 100; acide acétique 90; sodium 23.

Acétone	Glycérol	CétoI + Acétoïne
42	1,9	Négligeable
56 (équimol.)	2,0	0,5
70	1,8	Négligeable

Le voisinage des points d'ébullition ne permet pas de séparer le cétoI et l'acétoïne sur d'aussi petites quantités de matière. Mais les rendements infimes obtenus en acétoïne, dans des conditions analogues, en l'absence d'acétone, montrent que l'acétoïne ne représente qu'une fraction bien petite du total cétoI mixte-acyloïne.

b) *Propionate d'éthyle et acétone*. — Ester 200; benzène 200; acide acétique 180; sodium 46.

Acétoïne	CétoI	Glycérol	Acyloïne + Glycol correspondant
90	3,5	7	12
120 (équim.)	5	12	11
150	3	9,5	10

c) *Butyrate d'éthyle et acétone*. — Ester 120 ; benzène 100 ; acide acétique 90 ; sodium 23.

Acétone	Cétol	Glycérol	Acyloïne + Glycol correspondant
—	—	—	—
20	5	3	9,5
40	5	5	8,5
60 (équim.)	7	7	6,5
80	7	4	6,5

d) *Isobutyrate d'éthyle et acétone*. — Ester 60 ; benzène 50 ; acide acétique 45 ; sodium 12.

Acétone	Glycérol	Acyloïne + Glycol
—	—	—
21	1,8	7,0
28 (équim.)	3,0	5,0
35	1,8	3,5

Dans ce dernier cas, je n'ai pas isolé de cétol ; ce résultat est d'autant plus curieux que les rendements en glycérol sont très satisfaisants.

e) *Butyrate d'éthyle et méthyléthylcétone*. — Ester 120 ; éther sulfurique 200 ; acide acétique 90 ; sodium 23.

Cétone	Cétol	Glycérol	Acyloïne + Glycol correspondant
—	—	—	—
48	4	2,5	6,5
72 (équim.)	5	3	5,5
96	3	1	5,5

f) *Butyrate d'éthyle et aldéhyde isobutyrique*. — Ester 120 ; benzène 300 ; acide acétique 90 ; sodium 23.

Aldéhyde	Cétol	Glycérol
—	—	—
48	3	3
72	4	7
120	2	5

Il se forme très peu d'acyloïne dans ces derniers essais.

L'observation de ces tableaux révèle que, pour des quantités croissantes de cétones, les rendements en cétoles mixtes et en glycérol passent par un maximum, les rendements en acyloïnes décroissant sans cesse.

Ces résultats peuvent être prévus par des considérations générales bien simples. Pour les produits de condensation mixte, le rendement est nul quand l'abondance relative de l'un des corps est telle qu'elle masque la présence de l'autre ; il y a donc nécessairement une valeur

optima du rapport des concentrations ester-cétone. Au contraire, pour l'acyloïne, qui dérive de la seule condensation de l'ester, on conçoit que les additions croissantes de cétone provoquent une baisse de rendement, une proportion croissante du sodium étant utilisée aux condensations mixtes ou à la réduction de la cétone.

Mais il est remarquable que certaines concentrations soient optima pour les cétoles et les glycérols. La formation d'une molécule de glycérol nécessitant 2 molécules de cétone, et la formation du cétole, une seule molécule de cétone, on aurait plus volontiers imaginé qu'une concentration plus élevée en cétone fût nécessaire pour le glycérol.

B. — HISTORIQUE

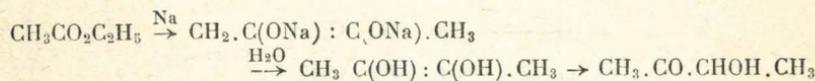
L'inactivité de l'hydrogène gazeux est établie par de nombreuses observations : effet néfaste d'un excès d'acide, des alcools provenant de la réaction, résultats négatifs obtenus avec le calcium ou le magnésium dans des conditions où le sodium donne de bons rendements.

Il est plus délicat de trancher si le sodium intervient directement ou s'il est la source d'hydrogène d'activité suffisante. Le matériel expérimental accumulé dans ce travail ne permettant pas de réponse catégorique, je réserverai cette question, et, dans ma notation, je désignerai par X le réducteur (X = Na ou H).

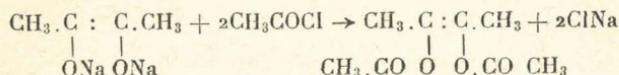
Par contre, les différents auteurs que je vais citer ci-après ont réalisé leurs réductions en milieu anhydre et neutre, et, dans leur discussion, ils considèrent uniquement des dérivés sodés.

En opérant à -15° , Freer (4) a observé l'existence du radical $\text{CH}_3\text{C}(\text{ONa})\text{CH}_3$ stable dans ces conditions.

Pour expliquer la formation d'acétoïne, Bouveault et Locquin (2) admettent le mécanisme suivant :



ils n'ont pas isolé le dérivé sodé mais, par action du chlorure d'acétyle, ils obtiennent un diacétate, isolable, de glycol éthylénique, suivant le schéma :



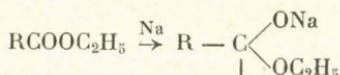
La formation directe de ce dérivé sodé implique la formation de radicaux bivalents, ce qui est peu acceptable. Elle ne rend compte de la présence des dicétones que par l'hypothèse d'une oxydation ulté-

rieure des acyloïnes, due à l'oxygène de l'air. La possibilité de cette oxydation a été contestée par Snell et Mc Elvain (3).

Divers mécanismes ont été proposés par l'obtention du dérivé sodé signalé par Bouveault et Locquin.

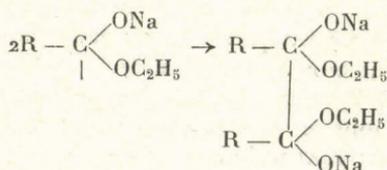
Scheibler et Emden (5) font intervenir la forme énolique de l'ester. Leur hypothèse prétend s'appuyer sur les mauvais rendements observés à chaud ou avec les esters trisubstitués en α . Or, divers expérimentateurs (3) (6) ont infirmé les observations de Scheibler et Emden, ce qui enlève tout intérêt à une théorie déjà peu satisfaisante.

Snell et Mc Elvain (3) ont présenté un mécanisme qui rend compte de nombreux résultats expérimentaux. Ils admettent d'abord la formation d'un radical :

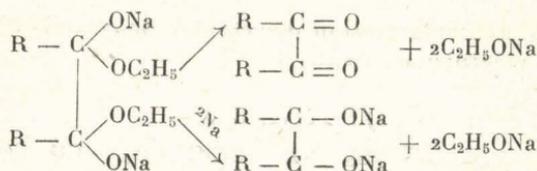


en se référant à une conclusion analogue de Blicke (7). La formation des composés mixtes que j'ai étudiée est d'ailleurs un cas où la formation de radicaux ne peut être évitée.

On a ensuite la condensation :



qui peut donner la dicétone ou un dérivé sodé de glycol éthylénique.



Les auteurs n'excluent pas la possibilité de réduction de la dicétone ; je pense pourtant que c'est assez peu probable, les réductions de dicétones que j'ai effectuées ne donnant pas d'acyloïnes.

C. — DISCUSSION THÉORIQUE

La concordance remarquable entre les maxima des rendements en cétoïl mixte et en glycérol suggère l'hypothèse d'une étape commune dans la formation de ces deux corps. Mais cette étape n'est pas le

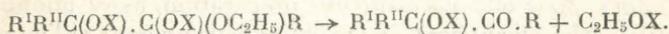
cétol lui-même, comme on pourrait le supposer par la seule confrontation des formules. J'ai, en effet, montré l'inactivité des cétoles mixtes, dans les conditions les plus variées. Cette inactivité est bien liée à la structure même du cétole; il paraît peu vraisemblable de l'attribuer à des conditions uniformément défavorables dans mes essais, puisque les acyloïnes dans certaines de ces conditions, se condensent à l'acétone avec de bons rendements. Dans ces dernières réactions, il est intéressant de constater que l'on n'obtient pas le glycérol attendu, et qu'il s'agit, sans doute, d'un mécanisme différent de celui qui explique les réductions esters-cétones.

J'ai cherché à concilier toutes ces observations en admettant un mécanisme analogue à celui que proposent Snell et Mc Elvain pour l'obtention des acyloïnes qui sont d'ailleurs obtenues assez abondamment dans mes réductions.

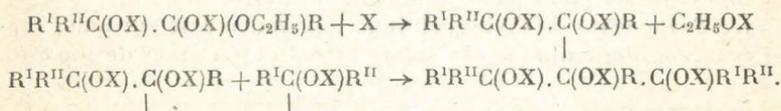
a) *Formation des radicaux* $R^I C(OX)R^{II}$ et $RC(OX)(OC_2H_5)$. —

L'existence de tels radicaux évite de considérer des réactions d'ordre égal ou supérieur à 3.

b) *Condensation de ces radicaux*. — On obtient ainsi le pinacol (surtout en milieu basique), la dicétone, l'acyloïne, par le processus déjà expliqué, et un produit mixte : $R^I R^{II} C(OX).C(OX)(OC_2H_5)R$. Ce composé peut perdre les éléments de l'alcool éthylique et donner le cétole mixte.



Mais il peut aussi être réduit et se condenser avec un nouveau radical :



Ce dernier corps est le glycérol (ou son dérivé sodé).

DEUXIÈME PARTIE

PRODUITS OBTENUS

CHAPITRE PREMIER

DESCRIPTION DES COMPOSÉS PRÉPARÉS

La méthode de réduction étudiée dans la première partie est d'une grande généralité. Outre les exemples détaillés ici, le lecteur trouvera, dans diverses publications (1, 8) d'autres cas étudiés par M. Wiemann.

A. — RÉDUCTION DES ESTERS SEULS. — Snell et Mc Elvain (3) décrivent une méthode qui donne généralement de très bons rendements en acyloïnes. Mais elle nécessite une préparation, assez minutieuse, de réactifs parfaitement secs, ce qui est peu avantageux si l'on n'a en vue que l'obtention fortuite de petites quantités de produits.

Il est possible d'appliquer à la réduction d'esters pris isolément la méthode mise au point pour les mélanges esters-cétones.

Avec le butyrate d'éthyle, j'obtiens les rendements suivants, rapportés au sodium employé et à l'ester introduit (en excès de 100 o/o).

	Dibutryle	Butyroïne	Octanediol 4-5	Retrouvé	Pertes
Partage du sodium .	3 o/o	45 o/o	20 o/o	—	22 o/o
Partage de l'ester .	4 o/o	30 o/o	7 o/o	35 o/o	24 o/o

De tels résultats sont comparables à ceux qu'annoncent les auteurs précités.

Les constantes physiques données pour la butyroïne présentent des écarts notables; j'ai donc cherché à préparer un produit pur.

L'acyloïne que j'obtiens par rectification, même très soignée, est souillée par de petites quantités de dicétone qui la colore en jaune. On peut l'en débarrasser par agitation avec du bisulfite de sodium,

pendant plusieurs jours. Après de nouvelles rectifications, j'ai observé, pour un produit parfaitement incolore : E_{15} 85°-85°5; $D_4^{19,5}$ 0,922; $n_D^{19,5}$ 1,4335.

La littérature donne : E_{10} 80°-82° (6); E_{10} 85°; E_{20} 95° (2); D_4^0 0,9367; $D_4^{16,7}$ 0,91075 (9); $D_4^{26,6}$ 0,916 (6); $n^{16,7}$ 1,43455; $n_D^{26,6}$ 1,4242 (6).

Avec les constantes proposées ici, on a, pour la réfraction moléculaire : Tr. 40,63; calc. 40,68. Pour la semi-carbazone, j'ai trouvé, par fusion au bain, F. 145°5-146° (corr.). On donne F. 147° (2).

B. — ACÉTATE D'ÉTHYLE ET ACÉTONE. — Les différents auteurs qui ont étudié la préparation des acyloïnes ont signalé les mauvais rendements obtenus avec l'acétate d'éthyle.

La méthode préconisée ici se heurte à la même excessive réactivité de l'ester. J'ai bien observé que l'acétate de butyle donne des rendements en acétoïne doubles de ceux de l'acétate d'éthyle. Mais, en mélange avec l'acétone, cet avantage est totalement perdu.

Du travail considérable que j'ai effectué sans succès je crois utile de dégager les conclusions suivantes :

a) Le choix du solvant paraît de peu d'influence si on opère dans chacun d'eux à l'ébullition (J'ai essayé l'éther, le benzène, le toluène).

b) L'introduction progressive des réactifs est ici nettement avantageuse, mais, même dans les conditions optima, les rendements en cétoïl mixte et glycérol ne dépassent pas, respectivement, 4 à 5 o/o.

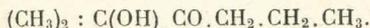
c) J'ai cherché à réduire la proportion d'alcool éthylique, libéré par saponification, en ajoutant de l'anhydride acétique et de l'acide acétique glacial, ou de l'anhydride acétique au début de la réaction et de l'acide sulfurique par la suite. Dans des conditions d'exécution incommodes, voire dangereuses, je n'ai pourtant pas observé d'amélioration appréciable.

Les produits obtenus ont déjà été décrits par M. Wiemann (8).

C. — PROPIONATE D'ÉTHYLE ET ACÉTONE. — Ce mélange a été soumis à de nombreux essais, rappelés dans la première partie; elle produit, avec de bons rendements, un glycérol bien cristallisé et de purification facile. Pour les constantes physiques, voir (8).

D. — BUTYRATE D'ÉTHYLE ET ACÉTONE. — Opérant sur des quantités importantes, j'ai pu isoler, outre les produits signalés en introduction, de petites quantités d'autres éléments. Les différents composés seront décrits dans l'ordre croissant des températures d'ébullition.

1° *Dibutyryle* $C_8H_{14}O_2$ et *cétoïl mixte* $C_7H_{14}O_2$:



La dicétone, produite en très faibles proportions, ne peut être séparée du cétoïl par simple distillation. Des rectifications répétées

donnent un cétol encore jaune, dont voici les constantes : E_{45} 60°-62° ; D_4^{18} 0,899 ; n_D^{18} 1,419.

Analyse. — Tr. 0/0 : C, 65,01 ; H, 10,87. Calc. : C, 64,61 ; H, 10,77.

Par contre la semi-carbazone, obtenue avec des rendements de 50 o/o, accuse 22,5 o/o d'azote, concordant avec la valeur attendue (22,5 o/o). Après plusieurs cristallisations dans l'alcool, j'ai obtenu F 136°-137° (corr.). Pour avoir un cétol incolore, on peut éliminer la dicétone par le bisulfite de sodium. On agite pendant plusieurs jours une solution benzénique de cétole et la solution commerciale de bisulfite, renouvelée toutes les 24 heures (le benzène diminue les pertes par solubilité du cétole). On extrait ainsi 10 o/o du cétole brut. Les composés bisulfiteux libèrent, par action du carbonate de sodium, à chaud, le mélange dicétone-cétole en poids égaux.

Pour le cétole incolore, j'ai noté : E_{11} 56°-56°5 ; D_4^{10} 0,894 ; n_D^0 1,414. R. M. : Tr. 36,3 ; calc. 36,2.

Le cétole se conserve limpide pendant plusieurs mois dans un simple tube à essais.

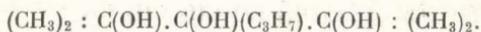
Spectre Raman (80 heures de pose) : 237 f ; 335 f ; 847 f ; 1 050 t. f. ; 1 065 f ; 1 102 t. f. ; 1 259 t. f. ; 1 303 m. ; 1 336 t. f. ; 1 450 T. F. ; 1 736 f ; 2 908 f.

2° *Butyroïne.* — Pour les constantes, voir : réduction des esters seuls.

3° *Glycol mixte* $C_7H_{16}O_2$, soit $(CH_3)_2 : C(OH).CHOH.CH_2.CH_2.CH_3$. — Ce composé, signalé par Meerwein (11) est engagé, ici, dans un azéotrope tel que E_9 88°5-89° ; E_{760} 200°, dont la composition moyenne correspond à $C_8H_{16}O_2$. Par distillation sur de l'acide oxalique, ajouté progressivement, j'ai isolé la propylisopropylcétone, qui provient certainement du glycol envisagé. Le reste (de 50 à 60 o/o de l'azéotrope) bout vers 108°-110° sous 14 mm., et n'est plus déshydratable, ni oxydable par le tétracétate de plomb en solution benzénique.

4° *Octanediol 4-5* $C_8H_{18}O_2$. — J'ai obtenu le mélange des diastéréoisomères ; la variété cristallisée bout un peu plus haut ; E_{10} 118° au lieu de E_{10} 112°-115° pour le mélange, d'après (12). Les cristaux, purifiés 2 fois dans l'alcool, m'ont donné F. 122°-122°5 (corr.) au lieu de 123° (13).

5° *Glycérol* $C_{10}H_{22}O_3$. — Diméthyl-2-4 propyl-3 pentane-triol-2-3-4.



Pour atteindre une pureté suffisante, il faut combiner la cristallisation et la rectification. Une fraction distillant sur 5° estensemencée

et maintenue vers 10°-15°. La cristallisation est lente et incomplète; la filtration, déjà longue à 15°, durerait plusieurs jours à 0°, même sous une différence de pression d'une atmosphère. Par de nouvelles rectifications et cristallisations on isole des quantités rapidement décroissantes de cristaux. Finalement, un résidu de plus de 50 o/o échappe à toute cristallisation.

Le glycérol reste liquide pendant des mois s'il n'est pasensemencé : j'ai obtenu les premiers cristaux de façon spontanée en hiver, sur un produit de pureté médiocre, mais distillant entièrement en dessous du point d'ébullition du glycérol rectifié. J'ai d'ailleurs observé, depuis, que les fractions bouillant plus haut gênaient considérablement la cristallisation.

Pour la purification, on emploiera un mélange, à volumes égaux, d'eau et d'alcool méthylique, le glycérol étant assez peu soluble dans ce mélange froid. Mais on n'obtient que peu de cristaux bien blancs, le rendement des cristallisations successives étant médiocre.

Voici les constantes observées :

a) *Glycérol liquide*. — E_{13} 139°-141°; $n_D^{18,5}$ 1,471; $D_4^{18,5}$ 0,998.
R. M. : tr. 52,9; calc. 52,95.

Analyse. — Tr. o/o : C, 64,92; H, 11,55. Calc. C, 63,16; H, 11,57.

b) *Cristaux*. — F. 60°-61°.

Analyse. — Tr. o/o : C, 62,18; H, 11,58.

E. — ISOBUTYRATE D'ÉTHYLE ET ACÉTONE. — J'ai préparé l'ester, actuellement produit peu commun, au départ de l'alcool isobutylique, suivant les étapes :

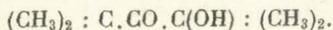
a) Oxydation chromique de l'alcool isobutylique, qui conduit à l'isobutyrate d'isobutyle (14), avec des rendements de 50 à 70 o/o dans les conditions optima (solutions étendues et froides; le mélange oxydant étant ajouté lentement dans la solution aqueuse d'alcool isobutylique).

b) Saponification à froid par la soude et déplacement de l'acide organique par l'acide sulfurique.

c) Estérification par un excès d'alcool éthylique en présence d'acide sulfurique, servant de catalyseur, et de benzène qui entraîne par azéotropisme l'eau formée.

Les dernières réactions sont pratiquement quantitatives.

Dans les produits de réduction, je n'ai pas isolé le cétole mixte $C_7H_{14}O_2$.



Par contre, les distillations successives à pression réduite (trompe à eau) accumulent vers 90° un résidu important que la distillation à

la pression atmosphérique dédouble aisément en deux glycols, dont le plus abondant est le composé $C_7H_{16}O_2$ qui provient certainement du cétol déjà cité. Ainsi, le bilan d'une réduction s'établit comme suit (pour 1 atome-g. de sodium) : isobutyroïne : 4 g. ; glycol $C_7H_{14}O_2$: 9 g. ; glycol $C_8H_{16}O_3$: 3 g. ; glycérol : 6 g. La formation de ces différents produits utilise 60 o/o du sodium employé.

1° *Isobutyroïne* $C_8H_{16}O_2$. — J'ai trouvé : E_{14} 65°5-66° ; E_{763} 177°-178° ; D_4^{15} 0,917 ; n_D^{15} 1,426 ; R. M. : Tr. 40,24 ; calc. 40,68.

Analyse. — Tr. o/o : C, 65,3 ; H, 11,1. Calc. C, 65,3 ; H, 11,1.

On donne E_{760} 152°-154° (15), 175°-180° (3) ; E_{14} 75°-77° (15) ; E_{26} 83° (16) ; $D_4^{26,6}$ 0,8990 (6).

2° *Diméthyl 2-4 pentanediol-2-3* $C_7H_{16}O_2$. — E_{760} 187°-189° ; F. 57° (Bloc Maquenne). On donne F. 59° (17) ; E_{760} 184°-188° (18).

3° *Diméthyl 2-5 hexanediol-3-4* $C_8H_{18}O_2$. — J'ai trouvé F. 120° (Bloc Maquenne).

4° *Diméthyl 2-4 isopropyl-3 pentanetriol 2-3-4* $C_{10}H_{22}O_3$. — Je n'ai pas obtenu ce corps à l'état cristallisé. E_{11} 134°5-135° ; n_D^{16} 1,477 ; D_4^{16} 1,014 ; R. M. : calc. : 52,95 ; tr. 52,95.

Analyse. — Tr. o/o : C, 64,76 ; H, 11,63. Calc. : C, 63,16 ; H, 11,57.

F. — PIVALATE D'ÉTHYLE ET ACÉTONE. — Ce mélange paraît constituer un cas particulier : sa réduction conduit essentiellement au corps : E_{13} 56°5-57° ; D_4^{16} 0,850 ; n_D^{16} 1,4105 qui n'agit pas sur l'hydroxylamine, bien que le spectre Raman paraisse révéler la raie cétonique ; on trouve à l'analyse la formule brute $C_6H_{14}O_2$.

Analyse. — Tr. o/o : C, 61,6 ; H, 11,4. Calc. : C, 61,0 ; H, 11,7.

Il s'agit sans doute d'un azéotrope.

G. — BUTYRATE D'ÉTHYLE ET MÉTHYLÉTHYLACÉTONE. — 1° *Méthyl-3 heptanol-3 one-4* $C_8H_{16}O_2$. — E_{760} 173°-174° ; D_4^{19} 0,882 ; n_D^{19} 1,423 ; R. M. : tr. 41,57, calc. 40,68 ; semicarbazone : F. 144°-144°5 (corr.) (Bloc Maquenne). On donne : E_{30} 93°-96° ; semicarbazone : F. 143°-144° (19).

2° *Diméthyl-3-5 propyl-4 heptanetriol-3-4-5* $C_{12}H_{22}O_3$. — E_{17} 134°-135° ; D_4^{21} 0,926 ; n_D^{21} 1,4708. R. M. : tr. 65,77 ; calc. 62,15.

H. — MÉLANGES ALDÉHYDES. ESTERS. — La réduction des aldéhydes, bien que comparable à celle des cétones, exige une exécution plus attentive des recommandations faites dans la première partie.

Je n'ai exécuté qu'un nombre restreint d'essais, à seule fin de constater la généralité de la méthode décrite dans cet exposé. Aussi,

renonçant à analyser complètement, sur de très petites quantités de matière, des mélanges à la fois plus complexes et plus fragiles que dans le cas des cétones, je me suis borné à vérifier l'existence des glycérols.

J'ai préparé les petites quantités d'aldéhyde nécessaires par oxydation catalytique sur cuivre divisé, des alcools correspondants. Pour avoir une production horaire acceptable, j'ai dû opérer vers 400°, et le catalyseur s'empoisonne très vite.

Je n'ai pu isoler les cétoles mixtes, qui paraissent engagés dans des azéotropes, sous 760 mm. et 15 mm. En outre l'abondance de produits cristallisés entre 100° et 130° dans le vide de la trompe à eau montre que les condensations réductrices sont suivies d'une réduction ultérieure importante des produits primaires, avec obtention de glycols.

La purification des glycérols, non cristallisés et moins stables que dans le cas des mélanges esters-cétones, est très délicate. Je n'indiquerai ici que les constantes de deux d'entre eux, les seules qui me paraissent avoir quelque signification.

1° *Propyl-4 heptanetriol-3-4-5* $C_{10}H_{22}O_3$. — E_{14} 145°-147°; D_4^{25} 0,976; n_D^{25} 1,465. R. M. : tr. 53,8; cal. 52,95.

Analyse. — Tr. o/o : C, 64,8; H, 10,5. Calc. : 63,2; H, 11,5.

2° *Ethyl-6 nonanetriol-4-5-6* $C_{11}H_{24}O_3$. — E_{14} 147°-148°; D_4^{25} 0,948; n_D^{25} 1,455. R. M. : tr. 58,36, calc. 57,57.

Analyse. — Tr. o/o : C, 67,7; H, 11,1. Calc. : C, 64,8; H, 11,6

CHAPITRE II

QUELQUES PROPRIÉTÉS DES CÉTOLS

A. — ESSAIS DE DÉSHYDRATATION. — Les α -cétols, à fonction alcool tertiaire, présentent une résistance remarquable à la déshydratation. Ils distillent à la pression atmosphérique sans décomposition appréciable.

Distillés en présence d'acide sulfurique, d'acide oxalique, de bromhydrate d'aniline, ils ne se décomposent que partiellement en produisant un mélange complexe. Chauffés plusieurs heures dans l'acide acétique à 90 o/o bouillant, ils sont à peine attaqués.

Cette résistance extraordinaire est assurément due au voisinage de

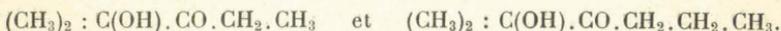
la fonction cétonique. J'ai en effet observé que les agents déshydratants cités plus haut étaient à peine plus actifs sur les acyloïnes.

B. — ESSAIS D'OXYDATION. — L'action du tétracétate de plomb paraît assez capricieuse. M. Lozac'h signale dans sa thèse (20) que le cétol $C_9H_{18}O_2$:



est oxydé en solution benzénique avec formation de méthyléthylcétone et d'acide β -méthyl-valérianique.

J'ai cherché à reproduire la même réaction sur les cétoles :



En présence d'excès variables d'oxydant (allant jusqu'au double de la quantité théorique), je n'ai obtenu aucun résultat,

— dans l'éther sulfurique, à 20°, pendant 3 semaines,

— dans le toluène, vers 20°, pendant 3 semaines, ou bouillant pendant 6 heures,

— dans le benzène, vers 20°, pendant 3 semaines.

Dans tous les cas, j'ai retrouvé tout le cétole employé.

C. — FORMATION D'OXIMES. — L'action de l'hydroxylamine présente aussi une particularité fort curieuse : tout se passe comme si une partie seulement du cétole était active.

Différents essais d'orientation réalisés dans des conditions variées ont uniformément révélé que la quantité d'oxime formée ne croissait plus alors qu'elle était fort éloignée du maximum possible. Je vais d'ailleurs décrire les essais définitifs.

1° *Cétole* $C_7H_{14}O_2$ en solution dans l'alcool absolu. — 1,223 g. de méthyl-2 hexanol-2 one-3 (soit $0,941 \cdot 10^{-2}$ mol.-g.) sont dissous dans 25 cm³ d'alcool absolu. Au temps 0, on ajoute 1,572 g. ($2,26 \cdot 10^{-2}$ mol.-g.) de chlorhydrate d'hydroxylamine en solution dans 25 cm³ d'alcool absolu. On neutralise fréquemment, en présence d'hélianthine, par une solution alcoolique de KOH (0,826 N). On note le volume N cm³ de potasse ajoutée au temps t . J'ai opéré à 24°.

Pour l'interprétation des résultats, considérons la formule appliquant la loi d'action de masse :

$$\frac{dx}{dt} = -k.c.h. \quad (1)$$

où x est la quantité de cétole présente, c sa concentration, h la concentration du chlorhydrate d'hydroxylamine, k une constante dépendant de la température et du solvant.

Soit alors X_0 la quantité initiale de cétole, H_0 celle du chlorhydrate

d'hydroxylamine, y celle d'oxime formée (en mol.-g.), V le volume en litres.

On a :

$$c = \frac{X_0 - y}{V} \quad h = \frac{H_0 - y}{V} \quad dx = -dy$$

$$\frac{dy}{dt} = K \cdot \frac{X_0 - y}{V} \cdot \frac{H_0 - y}{V} \quad \text{ou} \quad \frac{dy}{(X_0 - y)(H_0 - y)} = K \frac{dt}{V^2};$$

en intégrant :

$$\frac{1}{H_0 - X_0} \cdot \text{Log.} \frac{H_0 - y}{X_0 - y} = K \int \frac{dt}{V^2} + C^{\text{te}} \quad (2)$$

Pour les applications, je calculerai l'intégrale de droite par segments successifs, V restant constant entre deux neutralisations.

Dans la colonne $\Delta \log. \frac{H_0 - y}{X_0 - y}$ j'ai porté les différences entre la valeur de la fonction au temps t et la valeur à l'origine.

La dernière donne le coefficient $K \frac{10}{2,30(H_0 - X_0)}$ comme le montre la formule (2) établie ci-dessus. On peut admettre pour la valeur moyenne 1,61. En outre, la bonne constance de ce coefficient justifie l'hypothèse du calcul, qui consiste à admettre que la quantité de cétoï « actif » est $2,81 \cdot 10^{-3}$ mol.-g. alors qu'on a introduit $9,41 \cdot 10^{-3}$ mol.-g. de produit purifié avec soin.

2° Cétol $C_6H_{12}O_2$ en solution dans l'alcool à 93°. — 1,916 g. de méthyl-2 pentanol-2 one-3 ($16,5 \cdot 10^{-3}$ mol.-g.) et 1,872 g. de chlorhydrate d'hydroxylamine ($26,93 \cdot 10^{-3}$ mol.-g.) sont dissous dans 75 cm^3 d'alcool absolu et $6,1 \text{ cm}^3$ d'eau. On a suivi la neutralisation, en opérant à 29°. Je ne crois pas nécessaire de reproduire le tableau déjà donné pour le cétoï $C_7H_{14}O_2$, et j'indiquerai simplement les résultats fondamentaux.

Temps (minutes)	3	6	10	20	30	40	50	60	∞
$N \text{ cm}^3$	0,4	2,10	2,52	4,70	5,50	6,08	6,50	6,90	9,00
$10^5 \frac{\Delta \log}{\int \frac{dt}{V^2}}$	3,3	9,7	7,2	8,6	7,7	7,2	6,7	6,4	

La constance des chiffres de la dernière colonne est moins bien respectée. On peut pourtant admettre la valeur moyenne 7,2.

Ici encore, $\frac{9}{1000} \times 0,826 = \frac{7,43}{1000}$ mol.-g. de cétoï réagissent, sur un total de $16,5 \cdot 10^{-3}$ mol.-g., soit 54 o/o.

J'ai préparé un peu de cétoï par oxydation du glycérol $C_3H_{22}O_3$ (pour le mode opératoire, voir chapitre III) et observé que, pour le cétoï de cette origine, la réaction porte sur 70 o/o du produit.

Temps (minutes)	0	3	10	21	30	45	60	75	92	120	150	240	∞
N cm ³	0	0,2	0,5	1,02	1,30	1,80	2,10	2,30	2,60	2,80	3,00	3,20	3,40
mol.-g. $\frac{y}{1000}$	0	0,16	0,41	0,83	1,09	1,47	1,72	1,92	2,14	2,30	2,48	2,68	2,81
$X_0 - y$	2,81	2,65	2,40	1,98	1,72	1,34	1,09	0,89	0,67	0,51	0,33	0,13	
$\frac{H_0 - y}{X_0 - y}$	8,05	8,48	9,25	11,00	12,52	15,78	19,16	23,26	30,57	39,85	61	153	
$\frac{H_0 - y}{X_0 - y}$	0,996	0,928	0,966	1,041	1,097	1,198	1,282	1,366	1,485	1,600	1,785	2,184	
$10^3 \Delta \log \frac{H_0 - y}{X_0 - y}$	0	22	60	135	191	292	376	460	579	694	879	1278	
$10^{-2} \int \frac{dt}{V^2}$	0	12	39,8	82,9	117,5	174,5	230,5	285,6	347,9	448,6	555,8	876,6	
$10^5 \frac{\Delta \log}{\int \frac{dt}{V^2}}$		1,83	1,51	1,64	1,63	1,67	1,63	1,61	1,66	1,55	1,58	1,46	

Ainsi, le cétole provenant directement de la réduction étudiée dans ce travail paraît différer de celui qu'on obtient par dégradation ultérieure du glycérol obtenu en même temps.

Il est difficile de tirer d'un nombre aussi restreint de faits expérimentaux la moindre conclusion générale. J'ai cru pourtant utile de signaler ceux que j'ai observés.

CHAPITRE III

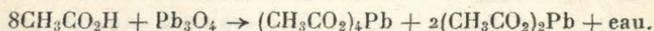
QUELQUES PROPRIÉTÉS DES GLYCÉROLS TRITERTIAIRES

L'identité des glycérols tertiaires préparés ici a été admise, par analogie, en se référant au terme le plus simple, le pentaméthylglycérol, préparé autrement par Faworski et Oumnova (21). J'ai cherché à confirmer directement cette structure.

A. OXYDATION PAR LE TÉTRACÉTATE DE PLOMB. — On sait que cet oxydant coupe les molécules des glycols $R^I R^{II} C(OH).C(OH)R^{III} R^{IV}$ avec production des deux cétones $R^I COR^{II}$ et $R^{III} COR^{IV}$. A ma connaissance, cette réaction n'a pas été essayée sur les glycérols.

1° *Préparation du tétracétate de plomb.* — J'ai opéré selon les indications de Vavon, Dulou et Lozac'h (22). J'ai d'ailleurs observé qu'il est avantageux de conduire la réaction à température aussi basse que possible. J'ai pu ainsi améliorer légèrement les rendements annoncés par ces auteurs.

La méthode est basée sur la réaction :

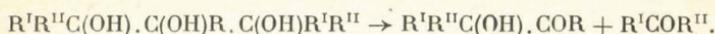


2° *Conduite des oxydations.* — Comme il m'a paru avantageux d'atteindre une dégradation aussi douce que possible, je n'ai introduit que la quantité d'oxydant juste suffisante pour provoquer une seule coupure. Cette précaution est sans doute inutile, puisque les produits obtenus par la première coupure paraissent résister à toute oxydation ultérieure.

Le glycérol étudié est dissous dans le minimum de benzène, variable avec le produit considéré. J'ajoute le tétracétate de plomb, et j'agite de temps en temps. Pour suivre l'utilisation de l'oxydant, j'ai prélevé de temps à autre un échantillon de la masse en réaction que j'ai additionné d'iodure de potassium. Le dosage de l'iode libéré renseigne sur le titre résiduel en oxydant.

J'ai remarqué une différence considérable dans les temps nécessaires pour cette réaction (2 jours pour $C_8H_{18}O_3$), quelques heures pour $C_9H_{20}O_3$, une à deux heures pour $C_{10}H_{22}O_3$. Ainsi, les glycérols sont d'autant plus fragiles qu'ils sont plus lourds. Je signale aussi qu'en solution étherée il n'y a pas réaction (ou, au moins, qu'elle évolue très lentement).

3° *Produits obtenus.* — La réaction suit la formule :



J'ai étudié les cas où $R' = R'' = CH_3$ et $R = CH_3, C_2H_5, n.C_3H_7$.

L'acétone libérée a été identifiée par son point d'ébullition, et son action sur le chlorhydrate d'hydroxylamine. Les cétoles isolés ont été purifiés très soigneusement, ce qui est d'ailleurs relativement facile, et leurs constantes confrontées avec celles des cétoles préparés directement dans mes réductions.

a) $C_8H_{18}O_3$. — 8 g. de glycérol, dissous dans 300 g. de benzène, sont oxydés par 22 g. de tétracétate de plomb. On isole 2 g. d'acétoïne (Rendement : 40 o/o).

J'ai observé $E_{760} 139^{\circ}-141^{\circ}$; $n_D^{14} 1,4135$; $D_4^{14} 0,934$; semicarbazone : F. $160^{\circ}-163^{\circ}$. On donne (8) : $E_{760} 141^{\circ}-142^{\circ}$ $n_D^{14,5} 1,4195$; $D_D^{14,5} 0,9668$; semicarbazone : F. $163^{\circ}5-164^{\circ}$.

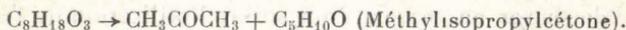
b) $C_9H_{20}O_3$. — 13 g. de glycérol, dissous dans 200 cm³ de benzène sont attaqués par 22 g. de tétracétate de plomb. On recueille 5 g. de cétole (60 o/o de la théorie).

J'ai trouvé $E_{760} 154^{\circ}$; $n_D^{16} 1,4225$; $D_4^{16} 0,939$; semicarbazone : F. $132^{\circ}-132^{\circ}5$ (non corr.). On donne (8) : $E_{760} 154^{\circ}$; $n_D^{14,5} 1,4238$; $D_D^{14,5} 0,938$.

c) $C_{10}H_{22}O_3$. — 4 g. de glycérol dissous dans 50 cm³ de benzène sont oxydés par 7 g. de tétracétate de plomb. On recueille 1,5 g. de cétole (Rendement : 60 o/o).

$E_{20} 67^{\circ}$; $n_D^{15} 1,426$; $D_4^{15} 0,913$; semicarbazone : F. $136^{\circ}8-137^{\circ}2$ (corr.). On donne : $E_{15} 60^{\circ}-62^{\circ}$; $n_D^{18} 1,419$; $D_4^{18} 0,899$; semicarbazone : F. $136^{\circ}-137^{\circ}$ (corr.).

B. — DÉSHYDRATATION. — L'action de l'acide sulfurique sur le pentaméthyl-glycérol est signalée par Faworski et Oumnova (21). Les auteurs ont obtenu la décomposition :



Je me suis assuré que la même réaction se produisait pour un homologue supérieur $C_{10}H_{22}O_3$, et j'ai obtenu, par dégradation, de

l'acétone, et la méthyl-2 hexanone-3, que j'ai identifiée par : E_{760} 131°-133°; semi-carbazone : F. 109°.

Analyse. — Tr. o/o : C, 72,8; H, 12,3. Calc. C, 73,6; H, 12,3.

On donne : E_{760} 131°-132° (11); semicarbazone : F. 119° (11).

J'ai ensuite cherché, longuement, mais sans succès, à provoquer la déshydratation sans scission. A titre indicatif, je rapporte quelques observations :

a) Par distillation, l'acide sulfurique, l'acide oxalique, le bromhydrate et l'iodhydrate d'aniline, le chlorure de cuivre, provoquent la scission, suivant la formule donnée plus haut. Les produits les plus purs s'obtiennent avec l'acide oxalique, que l'on ajoute progressivement par petits fragments. La déshydratation sur bromhydrate d'aniline fournit un mélange complexe où paraissent se former des produits intermédiaires, instables. Le passage des vapeurs de glycérol sur de l'alumine, vers 250°, provoque aussi une dégradation difficile à analyser.

Par contre, la distillation simple, à la pression atmosphérique, forme surtout des produits à haut point d'ébullition (sans doute polyglycérols).

b) La formation d'acétines se heurte à l'inactivité du glycérol, sans doute par empêchement stérique. Il n'y a pas réaction de l'anhydride acétique bouillant, ni dans des mélanges en proportions variables d'acide, d'anhydride acétiques et de pyridine.

CONCLUSION

La réduction par le sodium, en solution humide et acide d'un mélange d'ester et de cétone (ou d'aldéhyde), conduit à un mélange contenant des proportions notables d'un α -cétol mixte et d'un glycérol penta (ou mono) substitué, généralement isolables par simple distillation. Les rendements sont encore modestes, mais la méthode paraît d'une grande généralité, et d'une exécution commode.

Pour expliquer la formation des divers produits de condensation, il ne semble guère possible d'éviter l'hypothèse de radicaux libres, déjà présentée par d'autres auteurs dans des cas analogues (3).

J'ai simplement abordé l'étude des propriétés des composés obtenus. Les α -cétols préparés ici sont caractérisés par une faible réactivité et une stabilité remarquable. Les glycérols tertiaires sont naturellement assez fragiles, et je n'ai pu réaliser que des réactions de dégradation.

BIBLIOGRAPHIE

1. J. WIEMANN. — *C. R.*, **217** (1943), 697.
 2. BOUVEAULT et LOCQUIN. — *Bull. Soc. Chim.*, [3], **33** (1906), 629.
 3. SNELL et Mc ELVAIN. — *J. Am. Chem. Soc.*, **53** (1931), 750.
 4. FREER. — *Annalen Chem.*, **278** (1894), 122.
 5. SCHEIBLER et EMDEN. — *Annalen Chem.*, **434** (1923), 265.
 6. CORSON, BENSON et GOODWIN. — *J. Am. Chem. Soc.*, **52** (1930), 3988.
 7. BLICKE. — *J. Am. Chem. Soc.*, **47** (1925), 229.
 8. J. KAPRON et J. WIEMANN. — *Bull. Soc. Chim.* [5], **12** (1945), 945.
 9. ANDERLINI. — *Gazz. Chim. ital.*, [11], **25** (1895), 129.
 10. BOUVEAULT et LOCQUIN. — *C. R.*, **140** (1905), 1594.
 11. MEERWEIN. — *Annalen Chem.*, **419** (1919), 136-145.
 12. LOBL. — *Communic. partic.*
 13. BRAUN et KOCHENDÖRFER. — *Ber.*, **56** (1923), 2178.
 14. *Synthèses organiques*. Masson (1935).
 15. BASSE et KLINGER. — *Ber.*, **31** (1898), 1221.
 16. BOUVEAULT et LOCQUIN. — *Bull. Soc. Chim.*, [3], **35** (1908), 642.
 17. NICOLLE. — *Bull. Soc. Chim.*, [4], **39** (1926), 58.
 18. FAWORSKI. — *Chem. Zentr.*, **1** (1913), 1006.
 19. VENUS et DANILOWA. — *Bull. Soc. Chim.*, [4], **43** (1930), 581.
 20. LOZAC'H. — *Thèse Paris*. Masson (1945).
 21. FAWORSKI et OUMNOVA. — *J. Soc. Physico-Chim. russe*, **44** (1912), 1381.
 22. VAVON, DULOU et LOZAC'H. — *Manipul. de Chimie Org.* Masson (1946).
-

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Effet Raman et pivotement des molécules.

VU ET APPROUVÉ :

Lille, le 16 octobre 1947.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

PRUVOST

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Lille,

Pour le Recteur :

Le Doyen Délégué.