

N° d'ordre :

14

50376

1951

十

50376
1951

T H E S E S

présentées

à la Faculté des Sciences

de l'UNIVERSITE de LILLE

pour obtenir

1e TITRE D'INGENIEUR-DOCTEUR

par

Madame Marcelle LEVAS

Ingénieur-Chimiste I.C.L.

Stagiaire de Recherches au C.N.R.S.



10000 5000 0 5000 10000 15000 20000 25000 30000 35000 40000 45000 50000 55000 60000 65000 70000 75000 80000 85000 90000 95000 100000

1ère Thèse.- Contribution à l'étude des propriétés des éthers vinyliques : action sur le n- butoxyéthylène des phénols, des acides aliphatiques, du tétrachlorure de carbone et du tétracétate de plomb.

2^{ème} Thèse.- Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 15 Mars 1951 devant la Commission d'examen

MM. H. LEFEBVRE Président
E. DECARRIERE)
H. NORMANT) Examineurs.

UNIVERSITE de LILLE

FACULTE des SCIENCES

II

Doyen (M. LEFEBVRE, Professeur de Chimie appliquée et Chimie de la houille

Assesseur (M. ROUELLE, Professeur de Physique et Electricité industrielle

Doyen honoraire (M. PRUVOST

Professeurs honoraires (MM. BEGHIN
(CAU
(CHATELET
(CHAUDRON
(CHAZY
(DOLLE
(FLEURY
(CAMBIER
(JOUNIAUX
(MAZET
(PARISELLE
(PASCAL
(PAUTHENIER
(SWYNGEDAUX
(WIEMANN

Maître de Conférences honoraire (M. QUINET

Professeurs (MM. ARNOULT, Radiotechnique générale
(CHAPELON, Analyse supérieure et Calcul des probabilités
(CORSIN, Paléobotanique
(DEHORNE, Zoologie générale et appliquée
(DECARRIERE, Chimie et Physico-Chimie industrielles
(DUPARQUE, Géologie et Minéralogie
(GALLISSOT, Mathématiques appliquées et Astronomie
(HOCQUETTE, Botanique générale et appliquée
(KAMPE de FERIET, Mécanique des Fluides
(LELONG, Mécanique rationnelle et Mécanique expérimentale
(Mme LELONG, Calcul différentiel et intégral
(MM. NORMANT, Chimie générale et Chimie organique
(ROIG, Physique générale
(WATERLOT, Géologie houillère
(N..... Chimie minérale

Professeurs sans chaire (MM. CORDONNIER, Physique
(DECUYPER, Mathématiques appliquées
(DELOFFRE, Chimie agricole et Botanique P.C.B.
(HEIM de BALSAC, Zoologie
(MICHEL, Chimie appliquée et Métallurgie générale
(SAVARD, Chimie générale

Maîtres de Conférences (MM. BONTE, Géologie appliquée
(DEHORS, Physique industrielle
(Mlle DELWAULLE, Chimie P.C.B.
(MM. FOURNIER, Physique
(MARTINOT-LAGARDE, Mécanique des Fluides
(N..... Géologie générale et Géographie physique

Chef du Secrétariat (Mme BOUCHEZ

III

A MES PARENTS

A MON MARI

A MON MAITRE

Monsieur le Professeur Henri LEFEBVRE
Doyen de la Faculté des Sciences de Lille
Directeur de l'Institut de Chimie Appliquée de Lille

INTRODUCTION

é:-:-:-:-

Bien que certains éthers vinyliques soient connus depuis plus de cinquante ans, l'étude chimique et technique de ces composés et de leurs dérivés ne s'est développée que récemment à la suite des remarquables travaux de W. Reppe et de ses collaborateurs de la "Badische Anilin und Soda Fabrik". Ces travaux permirent en effet de préparer industriellement, suivant la réaction:



toute une série d'éthers vinyliques quasi inconnus jusqu'à là ou qui n'étaient préparables que par des procédés de laboratoire incommodes et ne donnant que de faibles rendements.

Comme nous le verrons plus loin, cette réaction ne s'effectue bien pour les alcools inférieurs que sous pression, ce qui nécessite un appareillage spécial et la mise au point d'un certain nombre de mesures de sécurité.

Les éthers vinyliques n'étant pas encore des produits commerciaux en France au moment où nous avons commencé ce travail, nous avons choisi par suite pour effectuer ce dernier le n-butoxyéthylène préparable à pression ordinaire.

Les éthers vinyliques ont une très grande réactivité chimique due à la présence d'une double liaison activée par le groupement alcoxy et offrent par suite un vaste champ d'étude qui n'est encore que très partiellement défriché puisqu'actuellement seules l'hydrolyse et la polymérisation semblent avoir fait l'objet d'études approfondies en vue d'applications industrielles directes (préparation de l'acétaldéhyde et d'éthers polyvinyliques utilisables comme matières plastiques, colles vernis. . . etc). C'est ce qui nous a incité à étudier certaines réactions d'addition au n-butoxyéthylène qui feront l'objet de ce travail dont les résultats seraient très probablement facilement généralisables aux

autres éthers vinyliques que l'industrie allemande est maintenant en mesure de fournir. Les réactions étudiées sont les suivantes :

1°- L'addition des phénols: préparations d'acétals mixtes aryl-aliphatiques.

2°- L'addition des acides aliphatiques: préparation d'esters de semi-acétals.

3°- L'addition du tétrachlorure de carbone: préparation d'éthers α -halogénés dont l'hydrolyse mène à la β -dichloracroléine.

4°- L'action du tétracétate de plomb: préparation d'un diester dont l'hydrolyse constitue un nouveau mode de formation de l'aldéhyde glycolique.

Au cours de ce travail furent également étudiées:

a) la préparation au laboratoire du n-butoxyéthylène

b) les propriétés chimiques de la β -dichloracroléine.

Ce travail fut effectué dans les laboratoires de Recherches de l'Institut de Chimie appliquée et de Chimie de la Houille de LILLE. Nous prions Monsieur le Doyen LEFEBVRE, Directeur de l'Institut de Chimie appliquée de Lille d'accepter l'expression de toute notre reconnaissance pour les nombreuses facilités qu'il nous a données, et pour le bienveillant intérêt qu'il n'a cessé de nous porter au cours de ce travail.

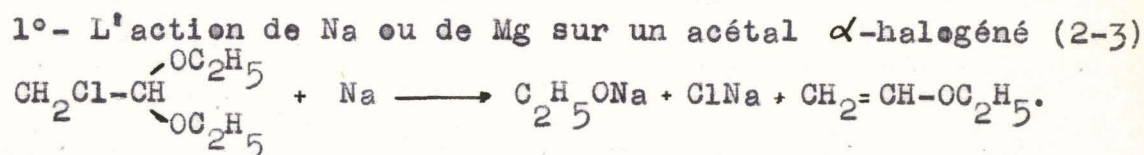
Nous tenons également à remercier M. André DUHAMEL, Assistant à la Faculté des Sciences, de la sympathie qu'il nous a constamment témoignée et des précieux conseils qu'il nous a donnés pour la préparation du n-butoxyéthylène en phase liquide.

Que MM. les Professeurs DECARRIERE et NORMANT veuillent bien agréer l'hommage de nos très respectueux remerciements.

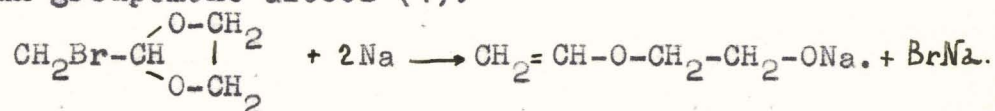
Nous exprimons enfin notre gratitude au Centre National de la Recherche Scientifique dont les subventions nous ont permis de mener à bien ce travail de thèse.

Préparation du n-butoxyéthylène.

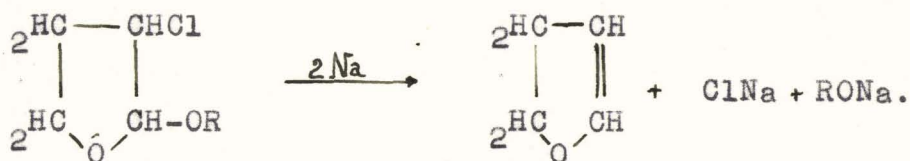
Comme nous l'avons indiqué précédemment, on ne connaissait avant les travaux de Reppe que quelques éthers vinyliques préparés par des procédés d'application restreinte tels que* :



Cette réaction a pu être généralisée à certains acétals cycliques et constituer alors un mode de préparation intéressant d'éthers vinyliques renfermant un groupement alcool (4).



La préparation du dihydre 2-3 furanne de Normant (5) fait également partie de ce type de réaction:

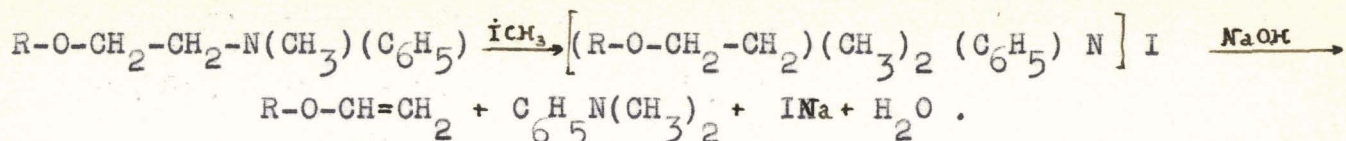


Il y a en outre dans ce cas rupture de l'hétérocycle avec formation de $\text{CH}_2\text{ONa}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{OR}$.

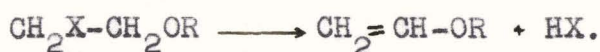
2°-L'ébullition prolongée de l'acétal diéthylique avec du P_2O_5 en présence de quinoléine (6).

* Nous ne citerons que pour mémoire les brevets de Plausen (1), selon lesquels les éthers vinyliques peuvent être obtenus en faisant agir l'alcool sur le produit de la dissolution sous pression de C_2H_2 dans SO_4H_2 entre 0° et -15° et en présence de SO_4Hg : Reppe a trouvé² qu'il ne se forme dans ces conditions aucune trace d'éther vinylique.

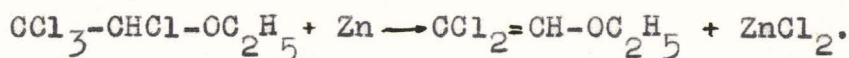
3°- L'action de NaOH sur un sel d'alcoxyéthylammonium (7)



4°- L'enlèvement d'une molécule d'hydracide aux éthers β -halogénés par action de la potasse solide en général (8 à 15).

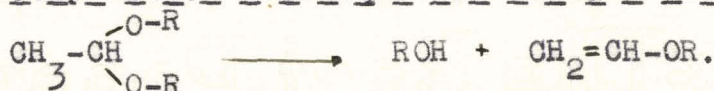


Cette méthode permet en particulier la préparation des éthers aryl-vinyl et de l'oxyde de vinyle à partir de $(CH_2Cl-CH_2)_2O$ (4 et 5). Notons également dans ce type de réaction l'action du zinc sur certains éthers polyhalogénés (renfermant trois halogènes sur le carbone en β et un ou plus sur le carbone en α) qui conduit à l'obtention d'éther vinylique halogéné (14).



TRAVAUX DE REPPE (Badische Anilin et I. G. Farben). Le but initial de ces travaux commencés en 1928 était la recherche de nouveaux dérivés susceptibles d'être polymérisés: les éthers vinyliques furent retenus comme pouvant donner des polymères à priori insaponifiables et ayant par suite des avantages pratiques particuliers; ces recherches aboutirent à la mise au point de trois méthodes viables de préparation de ces composés; c'est la dernière qui est la plus importante tant du point de vue scientifique que du point de vue technique: elle constitue le point de départ d'une nouvelle branche de la chimie de l'acétylène et permet de préparer relativement facilement toute une série de composés jusqu'alors difficilement accessibles; cette nouvelle technique est maintenant connue sous le nom de vinylation.

1°- Décomposition thermique des acétals suivant le schéma:



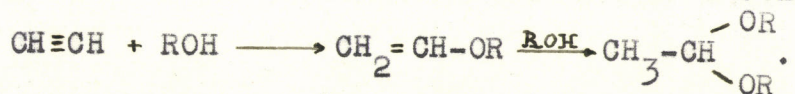
Cette réaction avait déjà été étudiée: Siegmund et Uchann (16) utilisaient un catalyseur au nickel et M^{lle} Cabanac (17) certains oxydes

métalliques (ThO_2 , Al_2O_3): ces catalyseurs ne donnaient que de faibles rendements en éthers vinyliques par suite de la formation d'un grand nombre de sous-produits tels que CH_3CHO , C_2H_4 , CO , CO_2 . . . etc.

Par l'emploi de catalyseurs à base de métaux précieux tels que l'or, l'argent et le platine (18), le rendement a pu être porté à 90% par rapport à l'acétal mis en oeuvre.

2°- Action des alcoolates sur les halogénures de vinyle. Reppe montra que, contrairement à une opinion généralement admise, les halogénures vinyliques réagissent avec les alcoolates ou les alcools en présence d'hydroxydes alcalins en donnant des éthers vinyliques. Les rendements peuvent atteindre 90% si l'on opère vers 80-100° à l'autoclave et au sein d'un solvant qui est généralement l'alcool correspondant (19). On peut, en utilisant une quantité double de base (20), remplacer les halogénures de vinyle par ceux d'éthylène ou d'éthylidène plus faciles à manipuler.

3°- Action de l'acétylène sur les alcools catalysée par les alcoolates alcalins. On sait qu'en présence de catalyseurs acides tels que $\text{SO}_4\text{H}_2 + \text{SO}_4\text{Hg}$ ou une solution [dans l'alcool] de BF_3 additionnée de HgO (47), l'acétylène réagit avec les alcools pour donner des acétals. On peut supposer qu'il y a formation intermédiaire d'éther vinylique:



Reppe (21) montra que si l'on utilise par contre un catalyseur alcalin, un alcoolate de sodium par exemple, la réaction s'arrête au stade éther vinylique. Cette réaction ne se faisant bien en général en phase liquide que vers 150-160°, on conçoit qu'il faille pour préparer les éthers vinyliques des alcools inférieurs opérer sous pression, c'est à dire dans des conditions jugées autrefois irréalisables par suite du danger que repré-

* Conduites et appareils exempts de toute trace d'oxygène; appareils éprouvés à des pressions dépassant dix fois la pression de travail. Utilisation d'un mélange d'acétylène et d'azote renfermant au maximum 60% d'acétylène; pas de cuivre dans l'appareillage.

sente l'emploi de l'acétylène sous pression.

Une étude poussée de la décomposition de l'acétylène et la mise au point de mesures de sécurité ^{*(page 5)} en permit cependant la réalisation à l'échelle industrielle. Reppe montra également par la suite que l'on pouvait vinyler d'autres types de composés tels que les mercaptans (préparation de thioéthers vinyliques), les acides organiques (préparation d'esters vinyliques), les amines (préparation de N-vinyl-amines), NH_3 (préparation de la méthyl-2 éthyl-5 pyridine), les amides (préparation de N-Vinyl-amides).etc.

Dans le cas des alcools, il suffit de leur ajouter avant de faire agir l'acétylène une petite quantité de sodium ou d'hydroxyde alcalin ou même d'un sel alcalin d'acide faible tel que CNK.

Ce mode de vinylation est applicable à presque ^{**} tous les composés hydroxylés: alcools, phénols, glycols, glycérols, sorbite, pentaérythrite, aminealcools. . . etc.

Les composés à point d'ébullition élevé peuvent être vinylés à la pression ordinaire. Les alcools inférieurs le sont sous pression d'un mélange d'acétylène et d'azote (20 kg/cm^2 pour CH_3OH , 10 kg/cm^2 pour $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ par exemple), comme nous l'avons déjà précisé antérieurement. On peut aussi pour ces alcools opérer à la pression ordinaire en dissolvant dans l'alcool une quantité de potasse telle que le point d'ébullition du mélange atteigne la température de vinylation (22): c'est ce procédé, moins intéressant du point de vue technique que la vinylation sous pression étant donné la grande quantité de potasse utilisée, que nous avons employé pour préparer au laboratoire le n-butoxyéthylène nécessaire à nos essais.

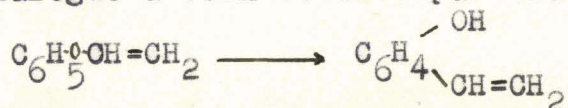
* * Selon Reppe la vinylation par C_2H_2 échouerait dans le cas des alcools α -éthyléniques (alc. allylique ou vinylique par ex.). Paul et ses collaborateurs (25) ont cependant obtenu récemment l'éther vinylallylique avec un rendement de 71% en faisant agir sous ^{une} pression de 15 atm, C_2H_2 sur de l'alcool allylique renfermant 30% d'allylate de potassium.

On peut également faire passer un mélange d'acétylène et de vapeurs d'alcool sur un catalyseur fortement basique (chaux sodée par exemple) à des températures comprises entre 150° et 350° (23). Ce dernier procédé n'a pas atteint l'importance technique du premier (vinylation en phase liquide). Dans le cas des phénols on peut également utiliser comme catalyseur en phase gazeuse un sel organique de zinc ou de cadmium (acétate ou napténate par exemple)^h*(24).

RESULTATS DE NOS TRAVAUX. Les recherches de Reppe furent décrites dans des brevets ne paraissent que sous forme de résumés dans les périodiques scientifiques. Nous ne disposions par suite d'aucun mode opératoire précis ce qui nous amena à étudier la préparation au laboratoire du n-butoxyéthylène par condensation de l'acétylène avec l'alcool butylique en phase liquide et en phase gazeuse. Précisons tout de suite que seul le premier procédé nous donna des résultats entièrement satisfaisants.

a) vinylation en phase liquide. Il est préférable pour effectuer cette réaction d'utiliser un récipient en fer, le verre étant attaqué à chaud par le mélange d'alcool et de potasse. L'appareil que nous avons employé était constitué par un récipient cylindrique en fer de 2,5 litres de capacité chauffé électriquement et portant trois tubulures. La tubulure centrale laissait passer la tige d'un agitateur mécanique, l'étanchéité étant assurée par un joint de mercure; la deuxième tubulure portait le tube d'arrivée de l'acétylène ayant barboté dans un laveur à SO_4H_2 et provenant d'une bouteille du type commercial courant, le tube débouchant au-dessus du liquide réactionnel de façon à éviter toute obturation au cours de l'opération, la saturation du liquide par le gaz se

* En phase liquide et en présence de ces catalyseurs, on n'obtient pas dans le cas des phénols des éthers vinyliques mais des oxystyrolènes qui se polymérisent immédiatement en produits résineux. Les éthers vinyliques initialement formés subissent probablement dans ces conditions un réarrangement analogue à ceux étudiés par Claisen:



8
faisant grâce à une violente agitation; enfin la troisième tubulure portait une colonne Vigreux de 20 cms reliée à un réfrigérant descendant aboutissant par l'intermédiaire d'un tube en Y à une ampoule à décantation permettant de soutirer le liquide condensé sans interrompre l'opération. La deuxième branche du tube en Y était reliée à un tube de verre plongeant dans une garde de mercure ^{jouant le rôle de soupape.} et permettant d'établir à l'intérieur de l'appareil une pression d'environ 2 cm de mercure. Un thermomètre placé dans une gaine plongeant dans le liquide et soudée sur le récipient en fer indiquait, avec une précision suffisante, la température de réaction.

Pour la mise en route on introduisit dans le récipient 865 g d'alcool n-butylique redistillé et 183 g de KOH fraîchement fondue. Après avoir purgé l'ensemble de l'appareil par un courant d'acétylène et mis l'agitateur en route, on chauffe graduellement le mélange à 120-120° et admet l'acétylène de façon à maintenir à l'intérieur une surpression, lue sur un manomètre intercalé dans le circuit d'arrivée, de 1 à 2 cms de mercure. La vitesse d'arrivée du gaz dépend évidemment de la vitesse d'absorption par le mélange; quand cette absorption ne se fait plus que très lentement, on distille l'éther formé en élevant la température et en recueillant ce qui distille jusque 100° environ; on laisse ensuite refroidir le récipient jusque vers 120-130° et l'on maintient à nouveau à cette température. Au début de l'opération la vitesse d'absorption est toujours faible et il est bon de distiller assez souvent (on recueille alors presque uniquement de l'eau). Par la suite 2 à 3 distillations par jour suffisent, le distillat ne renferme sensiblement plus d'eau et le rendement horaire en éther vinylique est nettement meilleur. Ces observations montrent bien que c'est le butylate de potassium formé avec production d'eau aux dépens de la potasse et d'une partie de l'alcool, et non la potasse elle-même qui agit comme catalyseur dans cette réaction: la même observation fut faite à propos de nos essais de préparation en phase gazeuse. Cette préparation peut être faite d'une façon quasi ininterrompue: il suffit d'ajouter de

temps en temps (tous les jours par exemple) une quantité d'alcool équivalente à l'éther recueilli. On peut même, lorsque l'appareil est convenablement réglé, laisser l'absorption de C_2H_2 se poursuivre sans surveillance ^{durant} la nuit.

Les distillats obtenus sont, après élimination éventuelle de l'eau par décantation, redistillés à l'aide d'une colonne Vigreux de 70 cms de longueur utile, ce qui donne:

1)- un hétéroazéotrope eau-butoxyéthylène passant vers 74-76° et qui se scinde par repos en deux couches.

2)- du butoxyéthylène brut renfermant un peu d'alcool butylique entre 90° et 94° que l'on rectifie E 93°. Les dernières traces d'alcool butylique peuvent être éliminées si nécessaire, suivant la méthode décrite page 13.

3)- un résidu constitué par l'alcool butylique entraîné que l'on peut recycler.

Le rendement horaire en éther vinylique qui n'est que de 5 à 8 cms³ les premiers jours, s'élève par la suite à 20 cms³ environ pour s'abaisser progressivement au bout d'une dizaine de jours. Il se forme au cours de cette condensation un peu d'acétal dibutylique que l'on peut isoler du résidu se trouvant dans le récipient en fin d'opération.

b) Vinylatation en phase gazeuse. On fit passer un courant d'acétylène ayant barboté dans un saturateur à alcool butylique chauffé électriquement vers 115°, dans un tube (longueur 1 m; diamètre 2 cms) rempli de chaux sodée préparée extemporéennement et placée dans un four électrique maintenu au voisinage de 265°. Un compte-bulles placé après le réfrigérant en queue d'appareil montra qu'il n'y avait sensiblement pas d'acétylène fixé durant la première heure de passage mais on constata par contre que la quantité d'alcool condensé après refroidissement des gaz sortant était nettement inférieure à celle qui avait disparue dans le satu-

rateur. La fixation de l'acétylène commença peu après et l'on obtint du butoxyéthylène avec un rendement horaire bien supérieur à celui obtenu dans nos essais de vinylation en phase liquide puisqu'en une heure on recueillit 70 cc d'un liquide renfermant 35 cc de butoxyéthylène (l'afflux d'acétylène étant réglé à une vitesse telle que ce gaz soit en léger excès par rapport à l'alcool combiné). Il nous fut malheureusement impossible de continuer pendant plusieurs heures cette opération, la perte de charge provoquée par la colonne de chaux sodée devenant de plus en plus grande jusqu'à empêcher le passage des gaz entrant dans le tube: un examen de cette colonne après refroidissement nous montra que cette résistance accrue était due à un foisonnement de la chaux sodée éteinte par l'eau provenant de la réaction



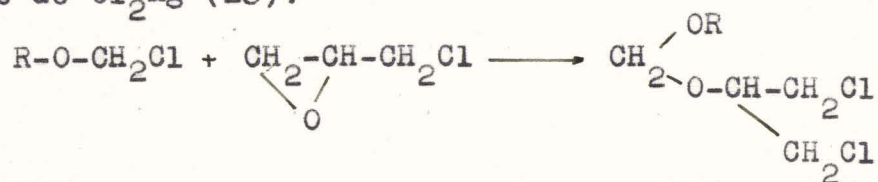
réaction qui permet d'interpréter la disparition d'une partie de l'alcool observée lors de la mise en route. L'emploi de divers artifices tels que l'utilisation d'une plus faible densité de remplissage initiale, l'emploi d'une chaux sodée non calcinée ou d'une chaux sodée diluée ^{de la ponce ou} par de la magnésie, le remplissage du tube par de la chaux sodée chargée de butylate ⁿprovenant de l'essai décrit ci-dessus et préalablement désagrégée..etc; ne nous donna pas satisfaction ce qui nous fit, malgré ses promesses abandonner ce procédé au laboratoire.

Condensation du n-butoxyéthylène avec les phénols.Préparation d'acétals mixtes aryl-aliphatiques.

Les acétals mixtes aliphatiques et surtout aryl-aliphatiques sont des corps relativement mal connus dont aucune méthode générale de préparation n'a encore été décrite. Seuls quelques formals mixtes furent obtenus sans trop de difficulté par action des phénates ou des alcoates sur les éthers α halogénés (26) préparés par action de ClH sur un mélange d'alcool et de HCHO (ou de ses polymères):

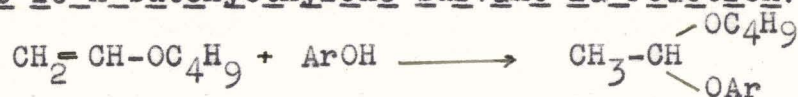


A partir de $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{Cl}$ on prépara également des formals mixtes primaire-tertiaire par action sur un alcool tertiaire en présence de pyridine (27) et des formals halogénés par action sur une épihalohydrine en présence de Cl_2Hg (28):



Les acétals mixtes dérivant des aldéhydes autres que HCHO sont encore moins nombreux: Geuther et Bachmann (29) prétendirent avoir préparé de petites quantités de l'acétal mixte méthyl-propyl en chauffant à 120° un mélange d'acétal diméthyllique et d'alcool propylique, mais Rübenkamp (30) mit en doute l'identité des produits ainsi préparés; l'action sur les alcools d'éthers du type R-O-CHX-R permet évidemment d'obtenir ces acétals, mais cette méthode est ici beaucoup moins intéressante que dans le cas des formals car l'éther de départ est assez souvent difficilement accessible: Leimu (31) prépara ainsi une série d'acétals mixtes dérivant de CH_3CHO .

RESULTATS DE NOS TRAVAUX. Nous avons trouvé que l'on pouvait préparer facilement les acétals mixtes aryl-aliphatiques par condensation des phénols avec le n-butoxyéthylène suivant la réaction:



Cette réaction est en général assez lente et nous avons cherché un catalyseur sélectif qui en accroisse la vitesse sans toutefois prouver la polymérisation si facile de l'éther vinylique. Cette recherche nécessita une étude systématique assez longue qui montra que:

1°- Le meilleur catalyseur de tous les composés minéraux ^{essayés} est l'acide orthophosphorique: il permet d'obtenir sans chauffage un très bon rendement en acétal (de l'ordre de 70% par rapport à l'éther vinylique au bout de quelques heures).

2°- La masse de catalyseur utilisée n'est pas sans importance et qu'il faut, n'en utiliser en général qu'une très petite quantité (de l'ordre de quelques milligrammes pour 10 g d'éther vinylique) si l'on veut réduire au maximum la polymérisation.

3°- Les divers phénols ont une réactivité différente: dans le cas des crésols par exemple, c'est l'isomère le moins acide, l'ortho-crésol, qui réagit le plus difficilement comme on pouvait s'attendre à priori.

I-Condensation butoxyéthylène-phénol ordinaire.

1°- En l'absence de catalyseur: à température ordinaire la réaction est lente. Le rendement croît avec le temps de réaction et semble indépendant de la nature du vase de réaction (pyrex-platine) et de l'éclairement (lumière du jour ou obscurité). On ne constate pas de polymérisation notable. A 100° la réaction est beaucoup plus rapide comme le montre le tableau suivant qui résume quelques-uns de nos essais (rdt par rapport au butoxyéthylène):

Temps de réaction	Température	Rdt en acétal	butoxyéthylène inaltéré
3 ^h	t.o.	18 à 25%	47 à 54%
5 à 6 ^h	t.o.	33%	40
3 ^h	100°	68 à 70%	-

2°- En présence de catalyseur: le tableau suivant résume les résultats de nos essais relatifs à la condensation à température ordinaire de 20 g de phénol (0,21 mol.) avec 10 g d'ether vinylique (0,1 mol.). Notons tout de suite que dans ces essais on ne retrouva pas d'ether inaltéré sauf avec ClH N et CH₃CO₂H (47 et 50% respectivement).

Catalyseur (masse en mg)	Rdt par rapport à l'ether vinylique	
	acétal	polymères
PO ₄ H ₃ .à 85% . . . 3,1	66,6%	traces
" 19	65	"
Cl ₂ Hg. 3,7	59,5	9,4
" 159	62	10,5
P ₂ O ₅ 2	58	14,7
Cl ₂ Zn.sec. . . . 8,9	57	13,6
Cl ₄ Sn anh. . . . 3	52	30,5
" 9,3	28	51
Cl ₃ Al. 2,7	49	15,8
POCl ₃ 1,2	48	19,6
ClH 22° B. . . . 11,3	41	21
CH ₃ CO ₂ H. 9	24,3	traces
ClH N. 2,9	22	"
Complexe BF ₃ -(C ₂ H ₅) ₂ O.* . 2,8	12,8	71,2
Cl ₃ Fe anh. . . . 11,5	0	41,4
ClO ₄ H 65%. . . . 10	0	13,8
SO ₄ H ₂ 65° B. . . 2,7	0	15,8

Il faut remarquer que:

a) PO₄H₃ est le meilleur catalyseur et permet d'atteindre sans chauffage les rendements qui ne furent obtenus en l'absence de catalyseur qu'en chauffant à 100°. ClH N et CH₃CO₂H ne semblent avoir aux concentrations utilisées aucune activité catalytique.

* Ce composé d'addition équimoléculaire (E: 126°) s'obtient facilement en faisant barboter du fluorure de bore dans l'ether ordinaire(32).

b) l'emploi d'une plus forte proportion de catalyseur ne nuit pas dans le cas de PO_4H_3 et de Cl_2Hg . Par contre, avec Cl_4Sn on observe une nette diminution du rendement en acétal due à une augmentation de la polymérisation.

c) dans le cas de PO_4H_3 , l'action sur le condensat de NaOH à 10% qui précède la distillation ne sépare que l'excès de phénol. Par contre avec Cl_3Fe , ClO_4H et SO_4H_2 (rdt en acétal nul), il se forme une assez grande quantité de produits de condensation solubles dans la soude mais qui se décomposent à la distillation, même sous pression réduite.

d) la distillation du condensat après traitement par la soude donne toujours une tête (1 à 2 g lorsqu'on utilise 10 g d'éther vinylique) d'un liquide incolore qui fut identifié comme étant de l'acétal dibutylique $E_{14} 75-76^\circ$; E_{757} (non corrigé) $184-186^\circ$; $n_D^{15} 1,4111$; $d_4^{15} 0,839$.

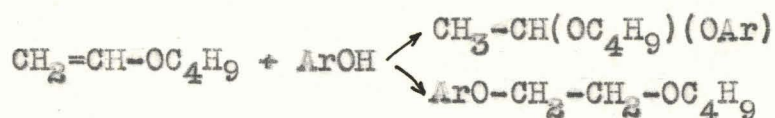
C'est la présence de cet acétal qui attira notre attention sur l'alcool butylique qui subsiste toujours même après plusieurs rectifications dans le butoxyéthylène préparé selon la méthode de Reppe et qui nous amena par la suite à rechercher un mode chimique de purification de cet éther (voir chapitre III); cet acétal, résultant de l'action sur une partie de l'éther vinylique en présence de catalyseur de cet alcool butylique, n'est pas gênant dans le cas présent car il bout beaucoup plus bas que les acétals mixtes attendus. Il faut toutefois remarquer que les rendements en acétals indiqués dans le tableau précédent sont par suite des minima; l'emploi d'un éther vinylique purifié suivant le mode opératoire indiqué page 49 les améliorerait sans aucun doute.

II-Condensation butoxyéthylène-crésols. Le paracrésol se comporte sensiblement comme le phénol ordinaire. Par contre, dans le cas de l'ortho et surtout du métacrésol, seule la catalyse par PO_4H_3 permet d'obtenir de bons rendements. Il est même nécessaire, pour l'orthocrésol, d'utili-

ser soit de plus grandes quantités de PO_4H_3 , soit une température de réaction de l'ordre de 100° .

	Conditions de condensation		Rendement en acétal	Ether n'ayant pas réagi.
p-crésol	(sans catal. 3^h à 100°		74 %	0
	(PO_4H_3 6,3 mg 3^h à t.o.		72	0
m-crésol	(sans catal. 3^h à 100°		58 à 59,5	0
	(PO_4H_3 3,7 mg 3^h à t.o.		73	0
o-crésol	(sans catal. 3^h45 à 100°		36,4	27,6
	(PO_4H_3 4,1 mg 3^h25 à t.o.		23,2	49,4
	(PO_4H_3 22,3 mg 3^h à t.o.		74,2	0
	(PO_4H_3 4,7 mg 1^h à 100°		70,5	0

III- Caractéristiques des acétals $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{OAr})(\text{OC}_4\text{H}_9)$. Théoriquement la condensation pourrait mener soit à un acétal, soit à un diéther de glycol:



L'hydrolyse par SO_4H_2 à 2 % montre que les produits obtenus ont la structure d'un acétal: elle provoque en effet un dégagement de CH_3CHO et donne une solution d'où l'on peut isoler de l'alcool butylique et du phénol.

Ar	E_{12}	n_D^{14}	d_4^{14}	R.M. théorique	R.M. trouvée
phényle	113,5	1,4849	0,9660	57,30	57,55
p-crésyle	126,5	1,4845	0,9538	61,92	62,44
m-crésyle	125	1,4853	0,9546	-	62,47
o-crésyle	120,5	1,4853	0,9562	-	62,37

PARTIE EXPERIMENTALE

1°- Condensation en l'absence de catalyseur.- Il suffit de mélanger 20 g de phénol avec 7 à 10 g de l'éther vinylique (il n'y a pas d'élévation sensible de la température), puis selon le cas d'abandonner à température ordinaire ou de chauffer au bain-marie bouillant le ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant. Il est nécessaire d'utiliser un matériel rigoureusement propre si l'on veut obtenir des résultats concordants : on

a vu en effet l'influence que peuvent avoir sur cette condensation d'infimes quantités de certains corps. Le mélange reste incolore sauf dans le cas de l'orthocrésol où il jaunit au cours du chauffage. Après condensation, on agite le mélange avec 75 cc de soude à 10% de façon à éliminer les composés phénoliques, sèche la couche organique sur Cl_2Ca , fractionne sous pression ordinaire pour éliminer l'éther vinylique intact, puis sous vide.

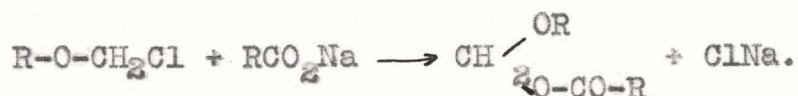
2°-Condensation en présence de catalyseur. Au phénol (porté à 40° dans le cas du phénol ordinaire, pris à température ordinaire dans le cas des crésols qui sont liquides ou facilement en surfusion) ayant dissous le catalyseur, on ajoute peu à peu l'éther vinylique; il y a élévation de la température que l'on maintient au-dessous de 50° en refroidissant ~~de~~ si nécessaire puis l'on continue comme ci-dessus. Quand on utilise PO_4H_3 les condensats restent incolores dans le cas du phénol, du para et du métacrésol; ils deviennent jaune (condensation à température ordinaire) ou brun (~~après~~ condensation à 100°) dans le cas de l'orthocrésol. Quand on utilise des catalyseurs provoquant une polymérisation de l'éther vinylique on obtient des condensats dont la coloration peut varier du rose (faible proportion de polymères: cas de Cl_2Hg , P_2O_5) au brun (rendement en acétal nul: cas de Cl_3Fe , ClO_4H , SO_4H_2).

Condensation du n-butoxyéthylène avec les acides aliphatiques

Préparation d'esters de semi-acétal.

On ne connaissait jusqu'ici que quelques esters de semi-acétal qui avaient été préparés par des procédés non généraux tels que :

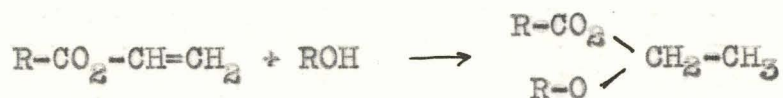
1°- L'action d'un sel d'acide gras sur un éther α' -halogéné, méthode surtout utilisable pour les esters de semi-formal (33)



2°- Le long chauffage d'un acétal avec l'anhydride acétique (34).

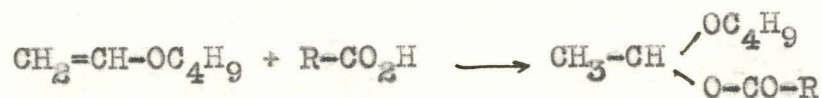
3°- L'action du chlorure d'acétylène ou de l'anhydride acétique sur un alcoolate d'aldéhyde (35) lorsque celui-ci est isolable (cas du chloral par exemple).

On pourrait également penser les préparer par action d'un alcool sur un ester vinylique suivant :



mais le stade ester de semi-acétal est en fait dépassé comme il a été montré dans un mémoire récent (36) et l'on obtient l'acétal avec mise en liberté de l'acide.

RESULTATS DE NOS TRAVAUX.- Nous avons trouvé que l'on pouvait préparer facilement et avec de bons rendements des esters de ce type par condensation des acides aliphatiques avec le butoxyéthylène suivant la réaction :



Il y a une assez grande différence de comportement entre l'acide formique et ses homologues supérieurs qui ont des constantes d'acidité beaucoup plus faibles : l'acide formique réagit facilement en l'absence

de catalyseur; par contre les acides acétique, propionique et butyrique ne s'additionnent à l'éther vinyl-butyl que lentement dans ces conditions.

Pour ces derniers nous avons trouvé que de petites quantités de PO_4H_3 permettent d'accroître la vitesse de réaction; cette vitesse croît d'ailleurs avec la masse de catalyseur utilisée, tant que la concentration en PO_4H_3 n'atteint pas un seuil au delà duquel le rendement en ester reste sensiblement constant. Il est à noter d'autre part que dans le cas de l'acide formique le mode opératoire a une très grande importance: si l'on additionne l'éther à l'acide, le rendement en ester est faible car il se forme surtout des produits supérieurs. Par contre, on obtient de bons rendements en ajoutant goutte à goutte l'acide au butoxyéthylène.

Le tableau suivant résume les résultats de nos essais:

	PO_4H_3 à 85% en 3mg	Temps de réaction	Rend. (%) en ester par rap- port à l'éther vinylique	Ether inal- téré récupé- ré à la dis- tillation (%)
HCO_2H	{ 0 0	30 min 30 min	66 22,4	0 0
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	{ 0 0 2,6 3,7 5,4 8,9 35,3 51,1 71,2	$1^{\text{h}}30$ $3^{\text{h}}30$ $1^{\text{h}}30$ " " " " " "	38,3 52 52 68,7 71,4 77,5 82,5 83,7 83,5	42 32 29 20 14 7 0 0 0
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$	{ 0 14,8 44,4	" " "	7 62 86,5	82 26 0
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$	{ 0 44,7 65,8	" " "	traces 84,6 85,2	81 0 0

Remarque: Nous avons déjà signalé (voir chapitre II) que le butoxyéthylène préparé selon la méthode de Reppe renferme de l'alcool butylique qu'il est ici nécessaire d'éliminer complètement: en effet PO_4H_3 catalyserait

l'addition de cet alcool sur une partie de l'éther vinylique avec formation d'acétal dibutylique difficilement séparable des esters de semi-acétal, en particulier dans le cas des acides acétique et propionique (points d'ébullition voisins). Plusieurs rectifications successives ne suffisent pas: du butoxyéthylène rectifié trois fois à la colonne Robert ne donna avec $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ qu'un ester à 91% de pureté (déterminée par dosage alcalimétrique). Peut-être y a-t-il formation d'un azéotrope entre l'alcool butylique et le butoxyéthylène: nous avons constaté en effet que le point d'ébullition de l'éther vinylique était dans ce cas de $92^{\circ}75$ tandis que le butoxyéthylène purifié par le procédé décrit ci-après passait à 93° . Nous avons alors utilisé pour ^{séparer} ~~préparer~~ cet alcool la réaction qui le rendait gênant dans nos condensations: il suffit en effet de distiller le butoxyéthylène en présence d'une trace de PO_4H_3 (10 mg pour 200 cc) pour obtenir un produit pur permettant la préparation d'esters ayant d'emblée des titres de 97-99%; l'acétal dibutylique formé restant en totalité dans la queue de distillation.

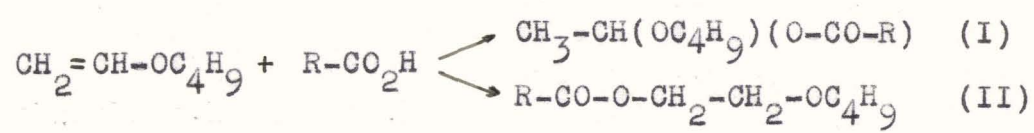
Il ^{également} est/nécessaire d'utiliser des acides bien exempts d'eau qui pourrait provoquer sous l'influence de PO_4H_3 l'hydrolyse d'un peu de l'éther vinylique avec formation d'alcool: pour $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ le chauffage avec de l'anhydride suivi d'une distillation se révéla plus pratique et plus efficace que la cristallisation fractionnée de l'acide cristallisable commercial.

Caractéristiques des esters de semi-acétal $\text{CH}_3-\text{CH} \begin{array}{l} \nearrow \text{OC}_4\text{H}_9 \\ \searrow \text{O}-\text{CC}-\text{R} \end{array}$

Ce sont des liquides d'odeur agréable, non distillables sans décomposition sous la pression ordinaire.

R	E_b ($^{\circ}\text{C}$)	20		R.M.	
		n_D^{20}	d_4^{20}	théorie	trouvée
H. . . .	49-49,5	1,4014	0,9361	37,82	37,92
CH_3 . . .	59	1,4024	0,9195	42,44	42,41
C_2H_5 . . .	70,5-72,5	1,4065	0,9094	47,06	47,06
$n\text{-C}_3\text{H}_7$. . .	83,5-84,5	1,4110	0,9024	51,68	51,75

Ils s'hydrolysent par l'eau avec formation d'éthanal, d'alcool et d'acide que l'on peut titrer par la soude en présence de phénolphtaléine. La formation d'éthanal montre bien qu'il s'agit d'esters de semi-acétal (I) et non d'esters de glycol (II):



L'hydrolyse est lente et d'autant plus difficile que la masse moléculaire est plus élevée: pour les esters formique et acétique l'hydrolyse est totale à froid au bout de quelques heures si l'on agite assez souvent; pour les esters propionique et butyrique elle est encore incomplète après un temps de contact d'une douzaine d'heures avec l'eau (taux d'hydrolyse de 10% seulement dans ces conditions pour l'ester butyrique): on peut l'accélérer en chauffant la solution au bain marie bouillant ce qui permet de la rendre totale au bout de 1^h30 environ. Par contre, en milieu homogène hydroalcoolique l'hydrolyse est beaucoup plus rapide et les titrages peuvent être rapidement terminés, mais on constate alors que la quantité d'acide libérée est systématiquement plus faible que celle obtenue lors de l'hydrolyse par l'eau seule: il se superpose très probablement dans ce cas à l'hydrolyse un début d'alcoolyse.

R	Acide libéré par hydrolyse d'une molécule d'ester	
	par l'eau pure	par l'alcool à 60%
H	0,98 mol.	-
C ^H ₂	0,99	0,875
C ^H ₂	0,97	0,91
n-C ^H ₃	0,97	0,91

Partie expérimentale.

I-Condensation du butoxyéthylène avec les acides acétique, propionique et butyrique. A 0,1 mol-g. d'acide ayant éventuellement dissous le catalyseur, on ajoute en une seule fois 0,06 mol-g. d'éther vinylique; l'élévation de température nulle ou faible lorsqu'on opère en l'absence de catalyseur (4 à 5° dans le cas de CH₃CO₂H) peut atteindre 20 à 40°

21.
quand on utilise 30 à 50 mg de PO_4H_3 . Après un repos un certain temps à la température ordinaire, on agite le condensat incolore avec 30 cc. de CO_3K_2 à 40%, décante le plus rapidement possible de façon à éviter l'hydrolyse de l'ester de semi-acétal, sèche sur Cl_2Ca et distille sous pression réduite. Les résidus de distillation sont très faibles (0,2 à 0,4 g).

II-Condensation du butoxyéthylène avec l'acide formique. Nous avons vu que dans ce cas, si l'on voulait un bon rendement en ester de semi-acétal il fallait additionner l'acide par petites portions à l'éther vinylique et non l'inverse: les premières additions provoquent une élévation rapide de la température qui peut atteindre 70° pour décroître ensuite assez rapidement. Le condensat reste incolore. On continue ensuite comme précédemment

Condensation du n-butoxyéthylène avec le tétrachlorure de carbone.

Préparation de la β -dichloracroléine.

Kharasch, Jensen et Urry ont montré (37-38-39) que les peroxydes d'alcyle ou une lumière de longueur d'onde appropriée catalysent l'addition des tri et tétrahalogénométhanés aux oléfines renfermant une double liaison terminale.

Les modalités de la réaction et la nature des composés obtenus dépendent essentiellement de l'halogénure utilisé.

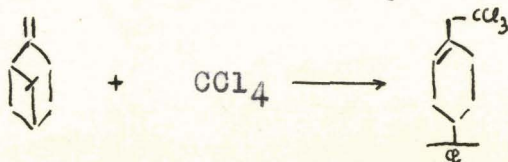
a) CCl_4 et CBr_4 mènent à des composés d'addition équimoléculaire du même type*



On constate toutefois que dans le cas de CCl_4 il y a toujours formation d'une quantité plus ou moins grande de composés résultant de la condensation d'une molécule de CCl_4 avec deux ou plusieurs molécules d'oléfine; cette formation de produits supérieurs peut être même prédominante dans certains cas: ainsi le styrolène ne donne qu'un polymère chloré avec CCl_4 , tandis qu'avec CBr_4 on obtient avec un excellent rendement (96%) le tétrabrome 1113 phényl 3 propane. D'autre part, les réactions d'addition de CBr_4 peuvent être catalysées par la lumière visible, tandis que CCl_4 nécessite l'emploi d'un rayonnement ultra-violet.

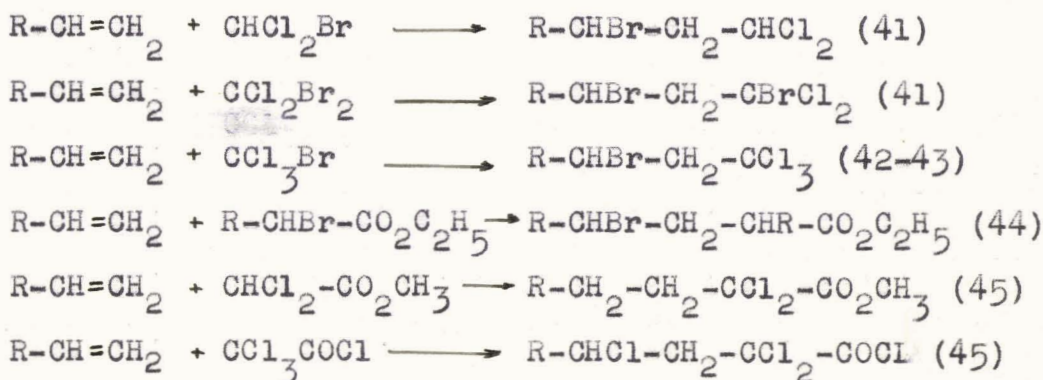
b) CHCl_3 et CHBr_3 donnent (avec des rendements beaucoup moins bons que ceux que l'on obtient avec les tétrahalogénures) des composés d'addition nettement différents

* Dupont, Dulou et Clément ont toutefois trouvé que CCl_4 s'additionne au nopinène suivant un mécanisme un peu différent (40)



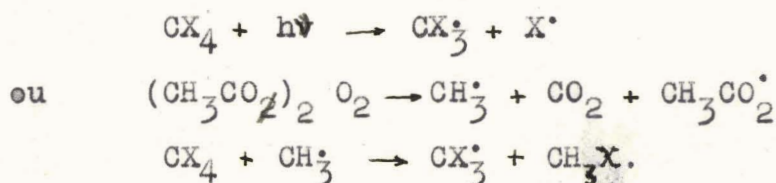


c) ce type d'addition fut par la suite étendu à divers chlorobromures de carbone et même à certains éthers α -halogénés.

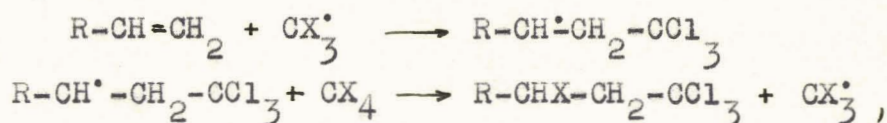


Remarque Selon Kharasch, on aurait dans ces ^{condensations} conditions une réaction en chaîne amorcée par des radicaux libres provenant soit de la décomposition du peroxyde d'acyle, soit de l'action de la lumière sur les composés halogénés.

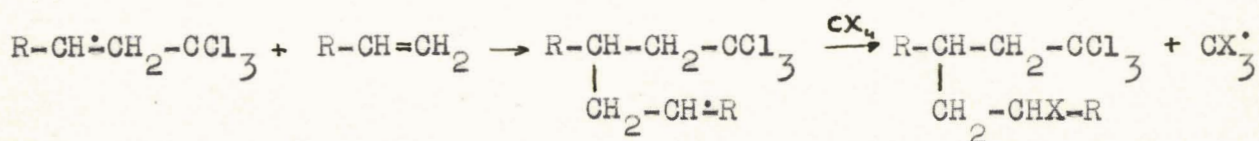
Dans le cas de CX_4 on aurait par exemple :



Le radical $\text{CX}_3^\bullet$ jouerait ensuite le rôle de porteur de chaîne

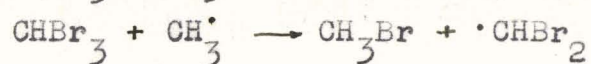


le radical transitoire $\text{R-CH}^\bullet\text{-CH}_2\text{-CCl}_3$ pouvant donner lieu à des réactions secondaires (prédominantes dans le cas de CCl_4 si R est aromatique) du type



Dans le cas de CHCl_3 et de CHBr_3 les produits de la réaction ne seraient pas du même type parce que ces halogénures subiraient une scission diffé-

rente sous l'action du radical $\text{CH}_3^\bullet$



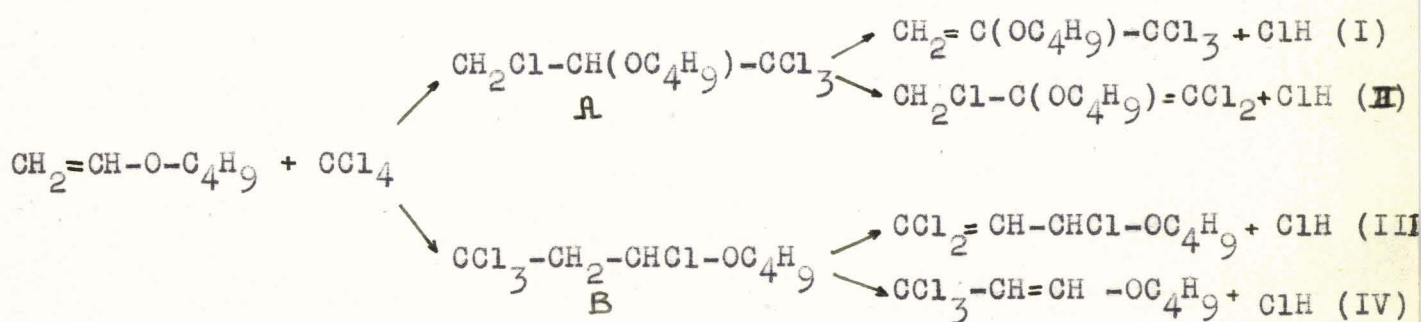
Notons que cette théorie a une base expérimentale fournie en particulier par l'étude de la décomposition du peroxyde d'acétyle dans divers solvants (46) et l'isolement de CH_3Cl et CH_3Br dans certaines condensation effectuées avec CCl_4 , CBr_4 et CHBr_3 .

RESULTATS DE NOS TRAVAUX. Nous avons tenté de généraliser ce type de réaction aux éthers vinyliques en étudiant l'addition de CCl_4 au n-butoxyéthylène. Etant donné la grande réactivité de cet éther, nous craignions d'avoir surtout une polymérisation comme cela se produit lorsque l'on essaie de condenser CCl_4 avec l'acrylate de méthyle ou le styrolène (38). En fait, il ne se forme que relativement peu de produits supérieurs et nous avons trouvé qu'en présence de peroxyde de benzoyle, CCl_4 réagit facilement avec le n-butoxyéthylène pour donner avec un bon rendement (65% par rapport au butoxyéthylène) un composé d'addition équimoléculaire. Ce composé tétrachloré est peu stable: il se détruit très facilement avec perte de ClH et production d'un dérivé éthylénique trichloré; il faut, pour l'obtenir à l'état pur, le distiller sous une pression de quelques dixièmes de millimètres bien que son point d'ébullition soit relativement bas: c'est un liquide incolore, n'ayant qu'une très légère odeur de ClH quand il est fraîchement distillé, $E_{0,23}$ 51-52°; n_D^{20} 1,4706; d_4^{20} 1,261; R.M. trouvé 56,24, calculé 55,64; $\text{Cl}\%$ trouvé 54,88, théorie pour $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{OCl}_4$ 55,90. Pour obtenir rapidement le dérivé trichloré, il suffit de chauffer vers 130° le ~~composé~~ dérivé tétrachloré ou même

*La teneur en chlore un peu faible et la réfraction moléculaire un peu trop élevée montrent que ce composé doit encore renfermer, malgré les précautions prises, un peu de produit de décomposition trichloré.

directement le condensat, puis de distiller: c'est un liquide incolore fumant à l'air, E_{11} 97-98°; n_D^{17} 1,475^{*}; $d_4^{17,5}$ 1,217; R.M. calculé pour $C_7H_{11}OCl_3$: 50,29; trouvé: 50,30; Cl% théorie 48,96; trouvé 48,75. Le rendement d'une décomposition thermique d'un échantillon de dérivé tétrachloré pur atteint 75% par rapport à ce dernier. Les rendements des décompositions directes du condensat initial furent compris entre 51 et 64,5% par rapport au butoxyéthylène mis en oeuvre.

Structure des composés tri et tétrachlorés obtenus. A priori, la condensation peut mener à deux isomères A et B d'où peuvent dériver théoriquement quatre isomères trichlorés:



L'étude des propriétés des produits obtenus montre que le dérivé tétrachloré a la structure B et le dérivé trichloré la formule III, c'est à dire que ce sont des éthers α halogénés.

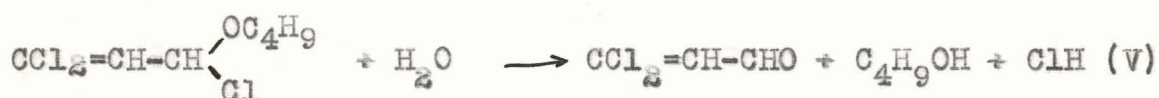
En effet:

1°- Comme la plupart des éthers α halogénés, ces deux composés sont hydrolysables: le dérivé trichloré s'hydrolyse très rapidement à froid (l'hydrolyse de 1 g de produit par 25 cc d'eau est totale au bout de quelques minutes) en libérant un ClH par molécule; on peut en faire un dosage alcalimétrique en utilisant toutefois un indicateur virant à

* On a constaté que l'indice d'une même goutte de ce composé pris à quelques instants d'intervalle diminue légèrement avec le temps: une série de mesures effectuées sur une même goutte donna par exemple à 17°5 des valeurs comprises entre 1,4762 et 1,4746.

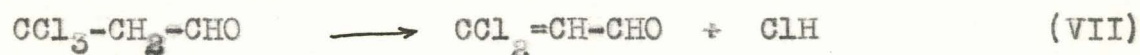
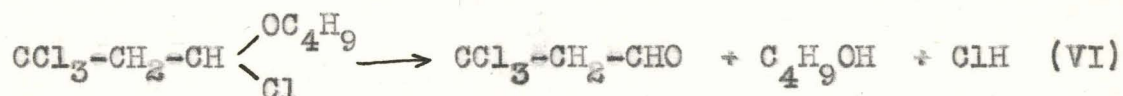
un p_H inférieur à 7 (l'hélianthine par exemple): en effet dès que le milieu devient légèrement basique (cas du dosage en présence de phénol-phtaléine dont la zone de virage est comprise entre 8,2 et 10 par exemple) un deuxième chlore entre en réaction et le dosage manque de netteté.

L'équation d'hydrolyse serait donc la suivante :



L'hydrolyse du dérivé tétrachloré, très lente à froid, s'effectue assez rapidement vers 100° : on constate que dans ces conditions ce composé libère sensiblement deux ClH par molécule (exactement 1,905 mol. au bout d'une heure dans le cas d'une dilution du produit dans 50 fois son poids d'eau).

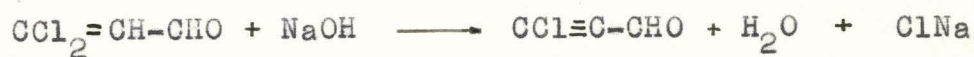
Il est probable que l'aldéhyde trichloropropionique qui devrait se former est instable et se décompose rapidement avec perte de ClH



2°- Les réactions V, VI, VII montrent que l'hydrolyse des dérivés tri et tétrachlorés (à chaud pour ce dernier) doit s'accompagner si nos hypothèses sur la structure de ces composés se révèlent exactes, de la formation de β -dichloracroléine. Nous avons pu effectivement l'isoler ainsi que l'alcool butylique des liqueurs d'hydrolyse par l'intermédiaire de sa combinaison bisulfite. La mise au point de sa préparation et de sa caractérisation sera décrite plus loin (page 28). Notons cependant tout de suite que cette étude nous a permis de trouver un mode pratique de préparation, à partir de composés facilement accessibles et peu coûteux, de cet aldéhyde particulièrement intéressant étant donné qu'il s'agit de la seule acroléine β -dihalogénée connue et qu'il n'a fait jusqu'ici l'objet d'aucune étude. Il fut

déjà isolé antérieurement*, sans indication de rendement, à partir du produit d'hydrolyse de l'acétate de brome 1 trichloro **33** propyle $\text{CH}_3\text{-CO}_2\text{-CHBr-CH}_2\text{-CCl}_3$ lui-même obtenu par condensation de CCl_3Br avec l'acétate de vinyle (42).

3°- Les dérivés tri et tétrachlorés, comme la β -dichloracroléine qu'ils engendrent par hydrolyse chauffés avec une solution diluée de soude se décomposent avec production de chloracétylène spontanément inflammable: il y a très probablement formation intermédiaire d'aldéhyde chloropropiolique (inconnue), cette réaction étant à rapprocher de l'action de la soude sur l'aldéhyde propiolique qui donne lieu à un dégagement de C_2H_2 (48):



4°- La mobilité des deux atomes de chlore en α des deux éthers obtenus est encore mise en évidence par leur action sur les alcools.

a) le dérivé trichloré permet, par exemple, de préparer l'acétal dibutylique de la β -dichloracroléine suivant la réaction:



Il suffit de mélanger à froid ce dérivé et l'alcool butylique pendant 1^h30 environ (si on chauffe le mélange la condensation est beaucoup plus rapide mais les rendements sont moins bons). L'acétal ainsi obtenu avec un rendement de 64% est un liquide incolore, d'odeur assez agréable $E_{13,5}$ 126-128°; n_D^{18} 1,4529; d_4^{18} 1,045; R.M. trouvé 65,88, calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Cl}_2$ 65,55; Cl% trouvé 27,84 calculé 27,84; facilement hydrolysé par ClH dilué avec mise en liberté de l'aldéhyde correspondant. Cet acé-

* Nous n'avons d'ailleurs pas encore eu connaissance de cette préparation lorsque nous avons résumé nos recherches dans une note aux comptes rendus de l'Académie des Sciences (51) où nous signalions que la β -dichloracroléine constituait la première acroléine β -dihalogénée connue.

tal se décompose à la longue (au bout de plusieurs mois) avec perte de ClH et formation de produits supérieurs.

Il est à noter que nous avons constaté la présence de $\text{di-}t\text{-butylacétal}$ dans les produits d'hydrolyse à froid de $\text{CCl}_2=\text{CH}-\text{CHCl}-\text{OC}_4\text{H}_9$; il provient sans doute de l'action d'une partie de ce composé sur l'alcool butylique formé au cours de l'hydrolyse.

b) l'action de l'alcool butylique sur le dérivé tétrachloré mène principalement à un liquide bouillant à $137-139^\circ$ sous 12,5 mm. et vers $80-83^\circ$ sous 0,4 mm. et devant constituer à priori l'acétal dibutylique de l'aldéhyde trichloropropionique. Il nous fut cependant impossible de caractériser formellement ce corps à partir de cette fraction car celle-ci sembla se décomposer partiellement au cours des rectifications ne permettant pas l'obtention de chiffres d'analyse corrects: on obtint par exemple, après plusieurs rectifications, un produit titrant 31,7% de chlore au lieu de 36,6% pour $\text{CCl}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$.

5°- Le dérivé trichloré donne HAI avec le bromure d'éthylmagnésium à une réaction de double décomposition avec production de l'éther butylique du dichlorovinyl-éthyl-carbinol, réaction mettant à nouveau en évidence la plus grande mobilité d'un des atomes de chlore du dérivé trichloré (voir page 35):



Préparation de la β -dichloracroléine. Nous venons d'exposer les modalités de l'hydrolyse des dérivés $\text{CCl}_3-\text{CH}_2-\text{CHCl}(\text{OC}_4\text{H}_9)$ et $\text{CCl}_2=\text{CH}-\text{CHCl}(\text{OC}_4\text{H}_9)$, dont l'étude nous a permis de mettre au point un nouveau mode pratique de préparation de la dichloracroléine; il nous suffira donc de résumer ici ce mode opératoire qui sera décrit en détail dans la partie expérimentale.

a) préparation par hydrolyse de $\text{CCl}_2=\text{CH}-\text{CHCl}(\text{OC}_4\text{H}_9)$. Nous avons signalé que l'hydrolyse de ce corps à froid fournit à côté de la

dichloroacroléine des quantités relativement importantes d'acétal dibutylique de cet aldéhyde. Cette réaction secondaire diminue évidemment le rendement en dichloroacroléine : par exemple, dans un essai préliminaire où nous avons traité à froid 43 g de $\text{CCl}_3\text{-CH=CH(OC}_4\text{H}_9\text{)Cl}$ par 200 cc. d'eau nous n'avons obtenu que 9,8 g d'aldéhyde brute (théorie 24,7 g) et 11,5 g d'acétal. On peut diminuer fortement la proportion d'acétal en chauffant à l'ébullition l'éther α -halogéné avec une solution diluée de ClH , ce qui nous a permis de faire passer le rendement de 37 à 46 % (soit 23,4 à 29,7 % par rapport à l'éther vinylique puisque le rendement de la préparation du dérivé trichloré est de 51 à 64,5 % par rapport à ce corps). On peut également agiter l'éther halogéné avec une solution de bisulfite qui dissout l'aldéhyde formé, mais les rendements obtenus sont moins bons (31 %) et il se forme encore une assez grande proportion d'acétal.

b) Préparation par hydrolyse de $\text{CCl}_3\text{-CH}_2\text{-CHCl(OC}_4\text{H}_9\text{)}$. C'est la méthode qui donne les meilleurs rendements par rapport à l'éther vinylique mis en jeu; elle présente de plus l'avantage de ne pas nécessiter l'isolement du dérivé tétrachloré: le condensat résultant de l'action de CCl_4 sur le butoxyéthylène est, après élimination de l'excès de tétrachlorure sous pression réduite, additionné par petites fractions à un excès d'eau maintenue à l'ébullition. Par distillation de la solution aqueuse on entraîne l'aldéhyde que l'on purifie par l'intermédiaire de sa combinaison bisulfitique (rdt 32 à 40 % par rapport à l'éther vinylique).

La dichloroacroléine est un liquide lacrymogène, jaune pâle quand il est fraîchement distillé, donnant facilement une combinaison bisulfitique solide, un peu soluble dans l'eau et détruisant à la longue les bouchons de caoutchouc, E 124-125°; $n_D^{17,5}$ 1,5090; $d_4^{17,5}$ 1,395; sa réfraction moléculaire présente une exaltation notable: trouvé 26,75 calculé pour $\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}$ 25,33; Cl % trouvé 56,36; calculé 56,80; son oxydation par

une suspension aqueuse de Ag_2O à froid* confirme sa structure: on obtient avec un bon rendement (89%) un acide $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$ (PM par alcalimétrie trouvé 143, théorie 141; $\text{Cl}\%$ trouvé 50,35, théorie 50,35) qui fut identifié à l'acide β -dichloracrylique, dont nous avons pu mettre en évidence les deux formes probablement monotropes F 76-77° et 61-62°**. Cette oxydation fournit un mode de préparation commode à partir d'un éther vinylique de l'acide β -dichloracrylique préparé antérieurement par action de ClH sur l'acide chloropropiolique (50) obtenu lui-même par action de ClOH sur l'acide propiolique.

Partie expérimentale.

I-Condensation de CCl_4 avec le n-butoxyéthylène. Isolement du tétrachloro 1113 butoxy 3 propane. Si l'on chauffe directement le mélange CCl_4 - éther vinylique en présence de peroxyde de benzoyle il peut y avoir emballement avec risque de projections et de décomposition avec élimination de ClH . Il est, par suite, préférable d'ajouter goutte à goutte le butoxyéthylène 20 g (0,2 mol-g.) au mélange de CCl_4 123 g (0,8 mol-g.) et de peroxyde de benzoyle technique 2 g (0,008 mol-g.) bouillant à reflux. Après introduction de l'éther vinylique (qui demande une vingtaine de minutes) on maintient l'ébullition quelques minutes (une ébullition plus prolongée n'améliore pas les rendements). La température du mélange passe progressivement de 79° à 88-89° et il ne se dégage sensiblement pas de ClH au cours de la condensation. On élimine ensuite l'excès de CCl_4 sous légère dépression de façon à ce que la température du mélange ne dépasse pas 60° environ, puis distille le résidu

* Etant donné la structure et l'instabilité de cet aldéhyde en milieu alcalin il était nécessaire d'utiliser un agent d'oxydation très doux permettant d'opérer en milieu neutre: nous avons choisi ~~xx xxxxx~~ Ag_2O parce que ce corps oxyde avec de bons rendements l'acroléine en acide acrylique

** L'autre acide $\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_2$ possible serait l'acide α - β dichloracrylique $\text{CHCl}=\text{CCl}-\text{CO}_2\text{H}$ qui fond à 87-88° (49).

sous un vide de quelques dixièmes de millimètres. Il se sublime tout d'abord une petite quantité d'un solide blanc puis l'on recueille un liquide incolore $E_{0,23}$ 51-52° (32,6 g). Le résidu brun clair pèse 13 g.

II-Préparation du trichloro 113 butoxy 3 propène 1 par décomposition thermique du tétrachloro 1113 butoxy 3 propane. 18,2 g du dérivé tétrachloré précédent furent chauffés 3 heures entre 130 et 135° (en dessous de 130° la vitesse de décomposition était très lente). Au bout de ce temps on avait recueilli 2,3 g de ClH soit 87% de la théorie. La distillation du résidu donna 11,7 g de trichlorobutoxypropène E_{11} 97-98° (rdt par rapport au dérivé tétrachloré: 75%) et 1,95 g d'un résidu brun. Il n'est d'ailleurs pas nécessaire d'isoler le dérivé tétrachloré pour préparer ce produit: on peut chauffer directement le condensat initial débarrassé de CCl_4 (que l'on peut ici éliminer sous pression ordinaire) puis distiller sous pression réduite: on obtient ainsi à partir de 20 g d'éther vinylique, 22 à 28 g de dérivé trichloré (rdt 51 à 64,5% par rapport au butoxyéthylène).

III-Préparation de la β -dichloracroléine.

a) par hydrolyse du 1113 tétrachloro butoxy 3 propane. On condense 20 g de butoxyéthylène avec 123 g de CCl_4 suivant le mode opératoire décrit page 30. Après élimination de l'excès de CCl_4 sous légère dépression, on introduit le résidu par petites fractions par le haut du réfrigérant ascendant dans un litre d'eau que l'on maintient à l'ébullition. Par distillation de cette suspension on entraîne l'aldéhyde, l'alcool butylique et un peu de produits non aldéhydiques constitués très probablement par un mélange d'acétals. L'aldéhyde séparé par décantation est agité avec 30 cc d'une solution de bisulfite de sodium à 35° B puis l'on dissout dans 40 cc d'eau la combinaison bisulfite ~~formée~~ qui se forme avec un assez fort échauffement; on sépare par décantation les produits non aldéhydiques puis extrait à l'éther de façon à éliminer la

totalité de l'alcool butylique qui serait ensuite assez difficilement séparable par distillation de l'aldéhyde. Par distillation de la couche bisulfite acidiifiée par 30 cc de SO_4H_2 à 50%, on régénère et entraîne l'aldéhyde qu'on sépare par décantation, sèche sur Cl_2Ca et distille E 124-125° (rdt 8 à 10 g)

b) par hydrolyse du 113 trichloro butoxy 3 propène 1. On chauffe à l'ébullition pendant 25 minutes une suspension de 41 g de ce composé dans une solution de 30 cc de ClH dans 250 cc d'eau. La couche organique est, après décantation, agitée avec 50 cc d'une solution de bisulfite à 35° B, à laquelle on ajoute ensuite 75 cc d'eau de façon à dissoudre le précipité de bisulfite. Cette solution est ensuite traitée suivant un mode opératoire analogue à celui décrit ci-dessus à propos de l'hydrolyse du dérivé tétrachloré (rdt en aldéhyde 10,8 g). La distillation de la fraction non aldéhydique séparée après le traitement par le bisulfite permet d'isoler, à côté de l'alcool butylique, 4,6 g d'acétal $\text{CCl}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$.

IV-Oxydation de la β -dichloracroléine en acide β -dichloracrylique. On précipite par NaOH une solution de 13,5 g de NO_3Ag ; l'oxyde d'argent obtenu, bien débarrassé de toute trace de soude par de nombreux lavages à l'eau bouillante, est additionné de 100 cc d'eau. A cette suspension bien agitée mécaniquement, on ajoute peu à peu une suspension de 2,3 g d'aldéhyde dans un peu d'eau puis continue l'agitation pendant une dizaine de minutes. On ajoute ensuite 15 cc de ClH concentré, et filtre sur verre fritté le ClAg qu'on lave à l'éther et épuise le filtrat également à l'éther. Par évaporation des extraits étherés on obtient 2,35 g d'acide dichloracrylique brut F: 74-76°5 (rdt 89%) que l'on recristallise dans de l'éther de pétrole 35-50: F 76,5-77°.

On peut mettre en évidence un deuxième point de fusion de cet acide en opérant de la façon suivante: après fusion à 76,5-77° on laisse refroidir lentement le bain jusqu'à 61° de façon à conserver cet acide

à l'état de surfusion puis refroidit brusquement afin de provoquer la cristallisation et reprend immédiatement le point de fusion qui se situe alors à 61-62°. Cette forme métastable se transforme d'elle-même à la longue (au bout d'un jour par exemple) en la forme stable F 76,5-77°.

V-Préparation de l'acétal dibutylique de la β -dichloracroléine. A 3 g de $\text{CCl}_2=\text{CH}-\text{CHCl}-\text{OC}_4\text{H}_9$ on ajoute 1,4 g d'alcool butylique: la température s'élève immédiatement d'une dizaine de degrés. Après un repos de 1^h30 environ (un temps de condensation plus long n'améliore pas le rendement) on ajoute quelques cc d'eau et quelques gouttes d'hélianthine puis une solution de CO_3K_2 jusqu'à virage jaune de façon à neutraliser le ClH dissous et à éviter l'hydrolyse de cet acétal. Après extraction à l'éther et séchage sur Cl_2Ca , on isole par distillation 2,25 g d'acétal (rdt 64%) $E_{13,5}$ 126-128°.

CHAPITRE V

-:-:-:-:-

Propriétés de la β -dichloracroléine.

Cet aldéhyde est le seul représentant connu des acroléines β -dihalogénées. Bien que déjà isolé antérieurement par Kharasch et ses collaborateurs (42), il n'avait fait l'objet d'aucune étude; ces auteurs ne signalent en effet que son point d'ébullition (E_{35} 85°), le point de fusion de sa 2-4 dinitrophénylhydrazone ($164-165^\circ$) et son oxydation (sans détails expérimentaux) en acide dichloracrylique.

Il était donc intéressant d'étudier son comportement dans quelques réactions classiques des aldéhydes (action des magnésiens, passage à l'acide alcool par l'intermédiaire de la cyanhydrine par exemple). Indiquons tout de suite que les atomes de chlore si réactifs en milieu alcalin, semblent dans ces réactions relativement inertes. On pourra donc préparer assez facilement, à partir de la β -dichloracroléine, des composés renfermant un groupement dichlorovinyl, composés qui seraient très probablement assez difficilement accessibles par d'autres méthodes.

I-Action de la soude et oxydation.

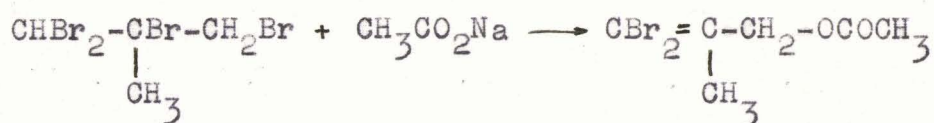
Nous avons déjà signalé que la β -dichloracroléine se décompose par NaOH à chaud avec formation de chloracétylène spontanément inflammable (page 24) et que son oxydation par Ag_2O conduit à l'acide dichloracrylique (page 30).

II-Acétalisation.

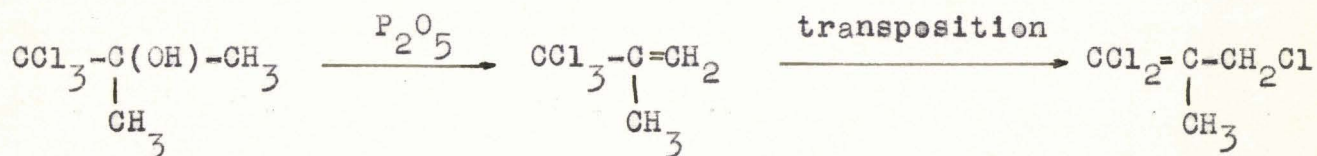
L'acétalisation directe ne fut pas étudiée: il est en effet plus commode de préparer son acétal dibutylique et très probablement ses acétals mixtes butyl-alcoyl par action de $CCl_2=CH-CH(OC_4H_9)-Cl$ sur les alcools (page 24). L'emploi initial d'éthers vinyliques autres que le butoxyéthylène permettrait au besoin l'obtention d'acétals autres que ceux de butyle.

III-Action du bromure d'éthyl magnésium.

Elle conduit à l'alcool $\text{CCl}_2=\text{CH}-\text{CHOH}-\text{C}_2\text{H}_5$ avec un rendement de 72%. Les alcools renfermant un groupement β -dichlorevinyl sont peu connus: seuls deux représentants chlorés et bromés à fonction primaire $\text{CX}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{OH}$ ont été décrits; le dérivé bromé (52) fut préparé par saponification de l'acétine résultant de la réaction:

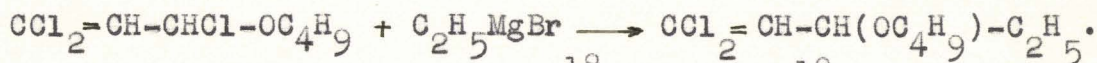


Le dérivé chloré (53) également par saponification de son acétine obtenue par action de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ sur $\text{CCl}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{Cl}$ lui-même préparé par deshydratation de l'acétone-chloroforme



L'alcool obtenu à partir de la dichloracroléine est un liquide incolore légèrement sirupeux, $E_{12,5}$ 80-81°; n_D^{19} 1,4816; d_4^{19} 1,228; R.M. théorie 36,08, trouvé 35,95; Cl% théorie pour $\text{C}_5\text{H}_8\text{OCl}_2$ 45,80, trouvé 45,65; OH% (par acétylation pyridinique) théorie 10,96, trouvé 11,14. Il est à noter qu'une condensation effectuée avec un excès de magnésien (1,5 mol-g. pour 1 mol-g. d'aldéhyde) ne provoqua la formation d'aucun autre dérivé que l'alcool attendu.

L'éther butylique de cet alcool peut-être facilement préparé avec un rendement de 75,5% par la réaction de double décomposition



C'est un liquide $E_{14,5}$ 89,5-90°; n_D^{18} 1,4529; d_4^{18} 1,037; R.M. théorie 54,67, trouvé 54,98; Cl% théorie pour $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{OCl}_2$ 33,65, trouvé 32,57 et 32,68.*

* Ces chiffres d'analyse un peu faibles furent obtenus à partir d'échantillons plusieurs fois rectifiés. Ils mettent en évidence la présence dans cet éther d'une petite quantité d'impureté difficile à éliminer par distillation.

IV- Cyanhydrine.- Préparation de l'acide (β -dichlorovinyl)-glycolique.

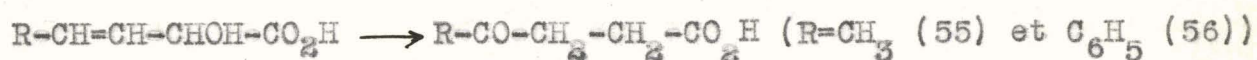
L'action à 0° d'une solution concentrée de cyanure de potassium sur la combinaison bisulfite de la dichloracroléine fournit une cyanhydrine dont l'hydrolyse par ClH à froid conduit à l'acide-alcool normalement attendu et non encore décrit $\text{CCl}_2=\text{CH}-\text{CHOH}-\text{CO}_2\text{H}$.

Il est indispensable d'ajouter le cyanure à basse température: si on l'ajoute sans précaution spéciale à température ordinaire, on observe un échauffement brutal avec brunissement de la solution. Même en refroidissant sous un courant d'eau de façon à empêcher cet échauffement, on n'obtient que très peu de cyanhydrine. A 0° par contre, sa préparation est assez satisfaisante puisque l'on obtient finalement l'acide-alcool avec un rendement en produit brut de 40 % par rapport à l'aldéhyde mis en oeuvre.

Un essai de préparation de la cyanhydrine par action directe de CNH anhydre sur l'aldéhyde, en présence d'une trace de CNK (méthode d'Ultée), ne donna pas de bons résultats: après vingt heures de contact à température ordinaire, puis élimination de l'excès de CNH sous vide, on retrouva un résidu de masse identique à celle de l'aldéhyde mis en jeu et ne se solubilisant pas dans ClH concentré.

La purification de l'acide (β -dichlorovinyl)-glycolique brut est assez difficile et le rendement en produit pur ne dépasse pas 10 à 15 % par rapport à l'aldéhyde: sa recristallisation dans divers solvants mène en effet très souvent à des précipitations huileuses se solidifiant à la longue en des masses cristallines à point de fusion peu net. C'est un solide blanc, très soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, très peu soluble dans l'éther de pétrole et donnant avec Mn_2O_3 la réaction caractéristique des acides-alcools α (dissolution de l'oxyde avec production d'une solution brune (54)); F (après plusieurs recristallisations dans un mélange $\text{CHCl}_3-\text{C}_6\text{H}_6$): 56,5-57°5; PM par dosage alcalimétrique: théorie 171, trouvé 171,1.

Remarque. - On sait que l'hydrolyse acide de certains nitriles éthyléniques dont la double liaison se trouve en $\beta - \delta$ par rapport au carboxyle peut, par suite d'une transposition, mener à un acide cétonique; c'est le cas par exemple de la cyanhydrine des aldéhydes crotonique et cinnamique.

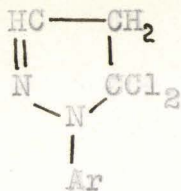


Dans le cas de l'hydrolyse de $CCl_2=CH-CHOH-CN$ on peut surtout craindre une isomérisation menant à l'acide α -cétonique $CHCl_2-CH_2-CO-CO_2H$, ce type d'isomérisation ayant déjà été mis en évidence pour $CH_2=CH-CHOH-CN$ (action de PBr_3 (57)) et pour $CH_2=CH-CHOH-CO_2H$ (action de ClH ou $NaOH$ dilués (58)). Il était donc nécessaire de confirmer la nature de l'acide-alcool obtenu par hydrolyse de la cyanhydrine de la dichloracroléine. Le dosage du groupement OH alcoolique par acétylation pyridinée ne put être effectué: le réactif décompose en effet cet acide à chaud en donnant une solution brune renfermant du ClH (il est à noter que l'anhydride acétique et la pyridine pris séparément ne provoquent pas cette décomposition). La réaction positive de caractérisation avec Mn_2O_3 et surtout l'absence de réaction avec la phénylhydrazine et son dérivé 2-4 dinitré nous ont amené à admettre une structure acide-alcool de préférence à une structure acide-cétonique.

La petite quantité d'acide-alcool dont nous disposions ne nous a pas permis de pousser plus loin son étude (formation de lactide, décomposition thermique..... etc..).

V- Action de la 2-4 dinitrophénylhydrazine. - On obtient très facilement une combinaison orange, rougissant par chauffage, F (alcool) 164° en accord avec le point de fusion reporté par Kharasch pour la 2-4 dinitrophénylhydrazone de la β -dichloracroléine. Remarquons à ce sujet, qu'étant donné la structure α -éthylénique de la β -dichloracroléine la phénylhydrazine et ses dérivés peuvent mener à priori non seulement

à des phénylhydrazones mais aussi à des dérivés de la phénylpyrazoline du type



Nous comptons par la suite établir la structure des dérivés ainsi préparés.

Partie expérimentale.

I-Préparation du β -dichlorovinyléthylcarbinol. A une solution tiède de bromure d'éthyl^lmagnésium (préparée à partir de Mg 2,58 g; $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 11,83 g; éther anhydre 40 cc.), on ajoute une solution de 9 g d'aldéhyde^{dans 18 cc. d'éther} aussi rapidement que le permet le reflux de l'éther (la réaction est en effet exothermique); après cette addition, on chauffe l'ensemble au reflux pendant une heure puis verse le condensat dans un mélange d'eau et de glace auquel on a ajouté 6,5 cc. d'acide acétique. On décante la couche étherée, extrait deux fois à l'éther la couche aqueuse, sèche l'ensemble des solutions étherées sur CO_2K_2 , chasse l'éther puis distille sous pression réduite. La quasi totalité passe sur un degré $\text{E}_{12,5}$ 80-81°; rdt: 8,0 g.

II-Préparation de l'éther butylique du β -dichlorovinyléthylcarbinol. Le magnésien est préparé avec 1,2 g de Mg, 5,52 g de $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ et 21 cc. d'éther anhydre. On lui additionne par petites portions et en agitant alors qu'il est encore tiède 7,3 g de $\text{CCl}_2=\text{CH}-\text{CHCl}-\text{OBu}$ dissous dans 13 cc. d'éther. Le chlorobromure de magnésium précipite très rapidement. On chauffe ensuite à reflux pendant 45 minutes et traite de la façon habituelle (décomposition par l'eau acétique); $\text{E}_{14,5}$ 89,5-90° rdt 5,35 g.

III-Préparation de l'acide β -dichlorovinylglycolique. 3,4 g de dichloracroléine sont agités avec 13 cc. d'une solution de bisulfite de sodium à 35° B. A la combinaison bisulfitique séparée par filtration et additionnée de quelques morceaux de glace, on additionne par petites portions une solution de 1,75 g de CNK à 90-95% dans 3 cc d'eau tout en agitant le ballon dans un bain d'eau glacée. La combinaison bisulfiti-

que se dissout assez facilement, et il se forme peu à peu une couche plus dense de cyanhydrine jaune foncé. Après addition de quelques cc. d'eau, on décante le plus rapidement possible et ajoute 6 cc. de ClH concentré glacé. On laisse reposer ensuite le mélange quelques heures dans la glace puis trois jours à température ordinaire: la cyanhydrine se dissout peu à peu puis il apparaît des cristaux de ClNH_4 . Après hydrolyse, on dilue par 6 cc. d'eau et extrait 4 fois à l'éther. L'évaporation des extraits étherés ~~donne~~ séchés sur SO_4Na_2 donne l'acide-alcool brut sous forme d'une huile jaune clair assez visqueuse qui cristallise lentement par amorçage (si l'on ne dispose plus d'amorç^res on peut provoquer la cristallisation en refroidissant l'acide dans un mélange neige carbonique-acétone puis en laissant réchauffer lentement). Rdt 1,9 à 2,5 g qu'on recristallise dans un mélange à parties égales de benzène et de chloroforme.

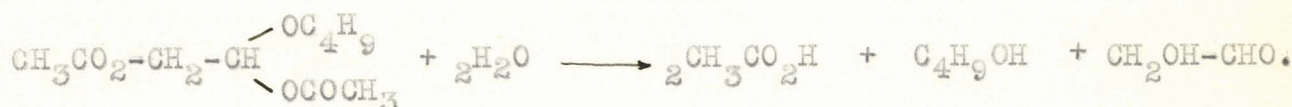
IV-Action de la 2-4 ^{dinitro}phénylhydrazine. A une solution chaude de 0,94 g de 2-4 dinitro^rphénylhydrazine dissous dans 50 cc. de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ à 60%, on ajoute une solution de 0,6 g d'aldéhyde dans 10 cc. d'alcool à 95°. Il se forme immédiatement un précipité volumineux jaune orange qu'on filtre, sèche à l'air (0,85 g ; F 159-160°) et recristallise dans 100 cc. environ d'alcool à 95% bouillant; F (après recristallisation 164°).

Action du tétracétate de plomb sur le n-butoxyéthylène.

On sait que le tétracétate de plomb que l'on utilise surtout pour réaliser la scission oxydante des α -glycols, peut également réagir sur les composés éthyléniques en donnant lieu, soit à la formation d'un diacétate de glycol, soit à la substitution d'un groupement acétoxy en α de la double liaison.

Seul le premier type de réaction est ^aenvisager, à priori, dans le cas du n-butoxyéthylène; nous avons en effet trouvé que le tétracétate de plomb réagit très facilement sur cet éther au sein du tétrachlorure de carbone pour donner, avec un très bon rendement (72 à 74% par rapport au n-butoxyéthylène) le diester $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{-CH}_2\text{-CH(OC}_4\text{H}_9\text{)(OCOCH}_3\text{)}$. Cet ester ne serait probablement qu'assez difficilement accessible par d'autres méthodes; nous n'avons pu, par exemple, réussir à le préparer par chauffage d'une solution acétique d'acétate de sodium anhydre avec le dérivé dibromé $\text{CH}_2\text{Br-CHBr-OC}_4\text{H}_9$, lui même obtenu par action à 0° du brome sur une solution de butoxyéthylène dans CCl_4 (rdt 90%; E_{11} 97-99°).

Le diester $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{-CH}_2\text{-CH(OC}_4\text{H}_9\text{)(OCOCH}_3\text{)}$ est un liquide incolore E_{14} 122°5; d_4^{19} 1,035; n_D^{19} 1,4191; RM trouvé 53,2, calculé pour $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_5$ 53,33; il s'hydrolyse lentement à froid, ^{assez}rapidement à chaud, une molécule d'ester libérant deux molécules d'acide acétique:



Cette hydrolyse s'accompagne de la formation d'aldéhyde glycolique que nous avons pu séparer et caractériser à l'état de phénylosazone F (instantanée au bloc): 172° en accord avec les points de fusion mentionnés dans la littérature pour la bis- phénylhydrazone du glyoxal.

L'action du tétracétate de plomb sur le butoxyéthylène conduit donc

à un nouveau mode de formation de l'aldéhyde glycolique que l'on peut isoler sous forme sirupeuse en opérant de la façon suivante: on chauffe une heure à 100° la diacétine avec son poids d'eau puis distille, sous le vide de la trompe à eau et sans chauffer la solution au-dessus de 50°, l'eau, l'alcool butylique et l'acide acétique formés. Ce traitement (hydrolyse puis distillation) est répété autant de fois qu'il est nécessaire jusqu'à l'obtention d'un distillat ne renfermant plus d'acide acétique (pratiquement 4 à 5 hydrolyses suffisent); seules de très faibles quantités d'aldéhydes sont entraînées, et l'on obtient finalement celle-ci sous la forme d'un sirop miscible à l'eau et réduisant déjà à froid la liqueur de Fehling, avec un rendement sensiblement théorique par rapport au diester mis en jeu. Bien que l'aldéhyde glycolique fonde à 96-97°, le sirop ainsi obtenu ne cristallise pas même après long repos. Les échantillons d'aldéhyde solide décrits dans la littérature ne furent d'ailleurs obtenus que par distillation sous vide très poussé des sirops préparés par les diverses méthodes proposées jusqu'ici: la décarboxylation de l'acide dioxymaléique par exemple. Un essai de distillation sous un vide de l'ordre du centième de millimètre d'un échantillon de notre aldéhyde préparé un mois auparavant ne nous donna cependant pas satisfaction, celle-ci se transformant au cours du chauffage en une masse jaunâtre très visqueuse.

Partie expérimentale

Le tétracétate de plomb fut préparé suivant le mode opératoire décrit dans "Inorganic Synthèses" vol. I page 47 New-York 1939 (Mac Graw-Hill éditeur).

A une suspension de 44 g (0,1 mol) de tétracétate de plomb dans 200 cc. de CCl₄ bien sec (la solubilisation du tétracétate n'est pas totale pour ces concentrations) on ajoute par petites portions 10 g (0,1 mol) de butoxyéthylène: la température s'élève jusque vers 50° tandis que l'excès de tétracétate solide se dissout, puis il se forme très rapidement

un précipité d'acétate de plomb qu'on filtre et lave avec un peu de CCl_4 . La distillation des solutions de tétrachlorure donne 16 g de diester $\text{E}_{14,5}$ 123-125° qui passe en quasi totalité à la rectification à 122°,5 sous 14 mm.

Phénylhydrazone^{osa} de l'aldéhyde glycolique. 6,29 g de diacétine sont hydrolysés par 20 cc. d'eau à 100°. On ajoute ensuite 9,5 g de phénylhydrazine fraîchement redistillée et 5,5 cc. d'acide acétique et chauffe l'ensemble deux heures au bain marie bouillant. Après refroidissement, on sépare par filtration 5 g d'osazone (théorie: 6,8 g) que l'on recristallise deux fois dans un grand volume d'alcool à 60%- F (bloc): 172°.

RESUME ET CONCLUSIONS.

Après avoir étudié et mis au point un procédé de préparation en phase liquide et sous la pression ordinaire du n-butoxyéthylène, nous avons étudié diverses réactions d'addition à la double liaison de cet éther vinylique.

1°- Addition des phénols et des crésols. Cette étude nous a permis de mettre au point un mode de préparation facile et donnant de bons rendements, des acétals mixtes aryl-aliphatiques, composés encore peu connus. La réaction d'addition



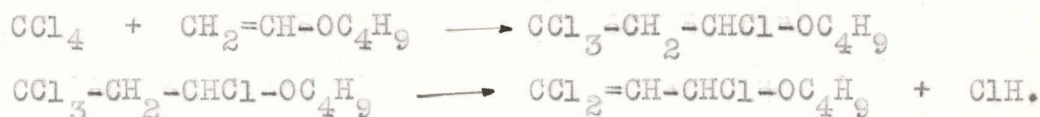
étant en général assez lente, nous avons cherché un catalyseur sélectif qui permette d'en accroître la vitesse sans provoquer la polymérisation de l'éther vinylique. Une étude systématique assez longue nous montra que PO_4H_3 , utilisé à l'état de trace, était un catalyseur très efficace permettant d'obtenir très rapidement des rendements de l'ordre de 70%.

2°- Addition des acides aliphatiques. Cette étude mena également à la mise au point d'une nouvelle méthode de préparation de composés assez difficilement accessibles: on obtient des esters de semi-acétal, suivant la réaction:

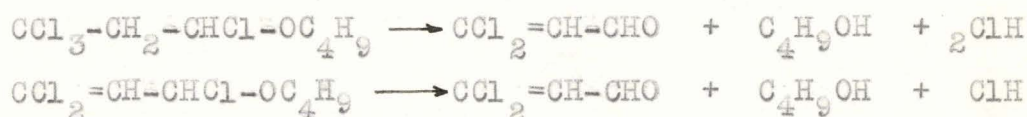


dont la vitesse généralement assez faible (sauf dans le cas de HCO_2H) peut-être, ici encore, fortement accélérée par une trace de PO_4H_3 . Les rendements obtenus sont en général supérieurs à 80%. Ce travail nous amena à rechercher un procédé d'élimination des traces d'alcool butylique qui subsiste toujours dans le butoxyéthylène préparé selon Reppe: la rectification de cet éther en présence de petites quantités de PO_4H_3 est une méthode rapide et efficace.

3° - Addition du tétrachlorure de carbone. En présence de peroxyde de benzoyle, CCl_4 s'additionne très facilement au n-butoxyéthylène pour donner avec un bon rendement (65%) un composé d'addition tétrachloré relativement peu stable et se détruisant très facilement avec perte de ClH et formation d'un dérivé éthylénique trichloré:



L'étude de l'hydrolyse de ces deux éthers α -halogénés nous conduisit à un mode pratique de préparation de la β -dichloracroléine, aldéhyde qui est la seule acroléine β -dihalogénée connue



Nous avons entrepris l'étude chimique de cet aldéhyde, étude qui nous a permis d'indiquer les modes de préparation

- a) de l'acide dichloracrylique $\text{CCl}_2=\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$
- b) des (β -dichlorovinylcarbinol, $\text{CCl}_2=\text{CH}-\text{CHOH}-\text{R}$, alcools peu connus jusqu'ici (préparé dans le cas de $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$) et de leurs éthers-oxydes $\text{CCl}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{OR})-\text{R}'$ (préparé dans le cas de $\text{R}=\text{C}_4\text{H}_9$ et $\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5$).
- c) de l'acide (β -dichlorovinyl)-glycolique, $\text{CCl}_2=\text{CH}-\text{CHOH}-\text{CO}_2\text{H}$ non encore décrit.
- d) des acétals $\text{CCl}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{OR})_2$ (préparé pour $\text{R}=\text{C}_4\text{H}_9$).

4° - Action du tétracétate de plomb. On obtient avec un bon rendement (72-74%) un diester $\text{CH}_3-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OBu})(\text{CO}_2\text{CH}_3)$ dont l'hydrolyse constitue un nouveau mode de formation de l'aldéhyde glycolique.

Les résultats de ce travail effectué avec le n-butoxyéthylène seraient très probablement généralisables aux autres éthers vinyliques que l'industrie est maintenant en état de fournir en grande quantité.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) PLAUSEN.- B.P. 156.121-1920 (C.A. 1921-15-1728). U.S.P. 1436.288-1922 (C.A. 1923-17-564). D.R.P. ~~338~~ 281-1921 (C.A. 1923-17-1804).
- (2) WISLICENUS.- Liebigs Ann. 1878-192-106.
- (3) ^uFRANDEL et LANDRU.- C.R. 1905-140-795; Bull. Soc. Chim. 1907-1 (4^{ème} série)-72.
- (4) HILL et PIDGEON.- J. Amer. Chem. Soc. 1928-50-2718.
- (5) NORMANT.- C.R. 1949-228-102.
- (6) CLAISEN.- Ber. dtsh. Chem. Ges. 1898-31-1019.
- (7) BRAUN et KIRSCHBAUM.- Ber. dtsh. Chem. Ges. 1920-53-1399.
- (8) HENRY.- Bull. Soc. Chim. 1885-44 (2^{ème} **série**)-458.
- (9) CHALMERS.- Canad. J. Research 1932-7-464.
- (10) HIBBERT, PERRY et TAYLOR.- J. Amer. Chem. Soc. 1929-51-1551.
- (11) RAIGH et MAJOR.- J. Amer. Chem. Soc. 1931-53-2662.
- (12) WOHL et BERTHOLD.- Ber. dtsh. Chem. Ges. 1910643-2175.
- (13) LAUER et SPIELMAN.- J. Amer. Chem. Soc. 1933-55-1572 et 1931-53-1533
- (14) NEHER et FLEECE.- J. Amer. Chem. Soc. 1926-48-2416.
- (15) HURD et POLLACK.- J. Amer. Chem. Soc. 1938-60-1905.
- (16) SIEGMUND et UCHANN.- Monatsch. 1929-51-234.
- (17) M^{elle} CABANAC.- C.R. 1930-190-881.
- (18) B.F. 1930-703.509 (C.A. 1931-25-4284); B.P. 1929-345.253 (C.A. 1932-26-156); U.S.P. 1933-1.931.858 (C.A? 1934-28-485); voir aussi HERMANN et DEUTSCH U.S.P. 1.902.169 (C.A. 1933-27-3222).
- (19) U.S.P. 1.941.108-1933 (C.A. 1934-28-1357); B.P. 332.605-1929 (C.A. 1931-25-302); D.R.P. 550.403-1928 (C.A. 1932-26-4825); voir aussi ERNST et BERNDT D.R?P. 513.679-1927 (C.A. 1931-25-1841).
- (20) B.P. 341.074-1929 (C.A. 1931-25-4891); D.R.P. 525.188-1929 (C.A. 1931-25-4284); D.R.P. 550.495-1929 (C.A. 1932-26-4825); D.R.P. 559.523-

1930 (C.A. 1933-27-736);

(21) D.R.P. 5841840-1933 (C.A. 1934-28-1058); B.F. 724.955-1931 (C.A. 1932-26-4825); U.S.P. 1.959.927-1934 (C.A. 1934-28-4431); U.S.P. 2.066 076-1936 (C.A. 1937-31-1037); B.P. 369.297-1930 (C.A. 1933-27-2159); voir aussi D.R.P. 643.220 et 714.490; U.S.P. 2.157.347 et B.P. 462.903.

(22) B.P. 430.764-1935 (addition au 369.297; C.A. 1935-29-8001).

(23) B.F. 45.333-1935 (addition au 724.955; C.A. 1936-30-2578); B.P. 427.036-1935 (C.A. 1935-29-6247); voir aussi D.R.P. 639.843.

(24) B.P. 430.590-1935 (C.A. 1935-29-8001); U.S.P. 2.017.355-1935 (C.A. 1935-29-8001); voir aussi U.S.P. 2.157.348 et E.P. 481.389.

(25) PAUL, ROY, FLUCHAIRE et COLLARDEAU.- Bull. Soc. Chim. 1950-17 (5ème série)-121.

(26) HENRY et de SONAY.- Chem. Zentral. 1908-I-2041; LITTERSCHEID et THIMME. Ann. 1904-334-226; BRESLAUER et PICTET.- Ber. dtsch. Ges. 1907-40-3785; REYCHLER.- Bull. Soc. Chim. 1907-1 (4ème série)-1195.

(27) LEIMU.-SUOMEN KEMISTIL 1946-19-66.

(28) BLANCHARD.- Bull. Soc. Chim. 1936-39-1263 et 1939-49-279.

(29) GEUTHER et BACHMANN.- Ann. 1883-218-46.

(30) RUBENKAMP.- Ann. 1884-225-272.

(31) LEIMU.- Ann. Acad. Sci. fennicae 1946-Ser A II-n°19-1 (d'après le Bulletin analytique du C.N.R.S. 1949-10-n° 32.537.

(32) HENNION, HINTON et NIEUWLAND.- J. Amer. Chem. Soc 1933-55-2857.

(33) CLARK, FOX et MACK.- J. Amer. Chem. Soc. 1917-39-712; WEDEKING.- Ber. dtsch. chem. Ges. 1903-36-1385; FRIEDEL Bull. Soc. Chim. 1877-28 (2ème série)-171.

(34) CLAISEN.- Ber. dtsch. chem. Ges. 1898-31-1018.

(35) MEYER et DULK.- Ann. 1874-171-69; GABUTTI.- Gazz. chim. ital. 1901-31-89; OLIVIERI.- Gazz. chim. ital. 1884-14-13; REBUFFAT.- Gazz. ital. 1887-17-408.

(36) CROXALL, GLAVIS et NEHER.- J. Amer. Chem. Soc. 1948-70-2805.

- (37) KHARASCH, JENSEN, URRY.- Science 1945-102-128.
- (38) KHARASCH, JENSEN, URRY.- J. Amer. Chem. Soc. 1946-68-154 et 1947-69-1100.
- (39) voir aussi JOYCE, HANFORD et HARMON.-J. Amer. Chem. Soc. 1948-70-252
- (40) DUPONT, DULOU et CLEMENT.- C.R. 1950-230-2027.
- (41) KHARASCH, KUDERNA et URRY.-J. Org. Chem. 1948-13-895.
- (42) KHARASCH, REINMUTH et URRY.- J. Amer. Chem. Soc. 1947-69-1105.
- (43) voir aussi KHARASCH et SAGE.- J. Org. Chem. 1949-14-79 et 537 et KHARASCH et FRIEDLANDER J. Org. Chem. 1949-14-239.
- (44) KHARASCH, SKELL et FISHER.- J. Amer. Chem. Soc. 1948-70-1055.
- (45) KHARASCH, URRY et JENSEN.- J. Amer. Chem. Soc. 1945-67-1626.
- (46) KHARASCH et GLADSTONE.- J. Amer. Chem. Soc. 1943-65-15.
- BOESEKEN et GELISSEN Rec. Tr. Chim. 1924-43-869.
- REIGHART Rec. Tr. Chim. 1927-46-72.
- (47) BOWLUS et NIEUWLAND.- J. Amer. Chem. Soc. 1931-53-3835.
- HINTON et NIEUWLAND J. Amer. Chem. Soc. 1930-52-2892;
- NIEUWLAND, VOGT et FOOHEY J. Amer. Chem. Soc. 1930-52-1018;
- O'LEARY et WENZKE J. Amer. Chem. Soc. 1933-55-2117.
- (48) CLAISEN.- Ber. dtsh. chem. Ges. 1898-31-1023.
- (49) BENNETT et HILL.- Ber. dtsh. chem. Ges. 1879-12-656.
- ZINCKE.- Ber. dtsh. chem. Ges. 1891-24-918.
- (50) WALLACH.- Ann. 1880-203-84.
- ^T SRAUSS, KOLLEK et HEYN.- BER. dtsh. chem. Ges. 1930-63-1877.
- (51) M. et Mme E. LEVAS.- C.R. 1950-230-1669.
- (52) MERESHKOWSKI.- Ann. 1923-431-128.
- (53) KIRRMANN et JACOB.- C.R. 1936-203-1528.
- (54) BOESEKEN.- Rec.Trav.Chim.P.B. 1917-36-178 d'après GRIGNARD, Traité de Chimie organique, T.II, p.63 (Masson Editeur)
- (55) FITTIG.- Ber.dtsch. chem. Ges. 1896-29-2583
- (56) PEINE.- Ber.dtsch.chem. Ges. 1884-17-2114; FITTIG et GINSBERG.- Annalen 1898-299-12.
- (57) RAMBAUD.- C.R. 1933-197-689.
- (58) VAN der SLEEN.- Rec.Trav. Chim. (P.B), 1902-21-209.

DEUXIEME THESE

• Propositions données par la Faculté :

LA THERMOBALANCE

Vu et approuvé :

Lille, le 5 Mars 1951

Le Doyen de la Faculté des Sciences

H. LEFEBVRE

Vu et permis d'imprimer :

Lille, le 6 Mars 1951

Le Recteur de l'Académie de Lille

M. SOURIAU