

N° D'ORDRE

47

THÈSES

présentées

à la Faculté des Sciences de l'Université de Lille

pour obtenir

le Titre de Docteur de l'Université de Lille

(Mention Sciences)

par

Perséphone KOUKOS

Première Thèse :

**Synthèses et Oxydations Permanganiques d'Hydrocarbures
à Noyaux Benzéniques**

Deuxième Thèse :

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 13 Juillet 1959, devant la Commission d'Examen

Président : M. J.-E. GERMAIN

Membres du Jury : M^{lle} M.-L. DELWAULLE

M. Ch. GLACET

M. P. BOULANGER



A MON MAITRE,

Monsieur le Professeur J.E. GERMAIN.

A MES PARENTS

A Madame Emmanuel KOUKOS, ma Tante

A MON FRERE

A MES SOEURS

UNIVERSITE DE LILLE

FACULTE DES SCIENCES

Doyen

M. LEFEBVRE, Professeur de Chimie Appliquée et Chimie de la Houille.

Assesseur

M. ROUELLE, Professeur de Physique et Electricité Industrielles.

Doyens
Honoraires

M.M. CHATELET
PRUVOST

Professeurs
Honoraires

M.M. ARNOULT
BEGHIN
CAU
CHEPELLON
CHAUDRON
CORDONNIER
DECARRIERE
DEHORNE
DOLLE
FLEURY
P. GERMAIN
LAMOTTE
LELONG
Mme LELONG
M.M. MAZET
A. MICHEL
NORMANT
PARISELLE
PASCAL
PAUTHENIER
PREVOST
WIEMANN
ZAMANSKY

Professeurs

M.M. BONNEMAN-BEMIA, Chimie et Physico-chimie industrielles.
BROCHARD, Physique.
COR SIN, Paléobotanique.
DECUYPER, Mathématiques Générales.
DEHEUVELS
DEHORS, Physique industrielle.
Mlle DELWAULLE, Chimie Minérale.
M.M. DESCOMBES, Calcul Différentiel et Intégral.
DUPARQUE, Géologie et Minéralogie.
Jean GERMAIN, Chimie Générale et Chimie Organique.
HEIM DE BALSAC, Zoologie.
HOCQUETTE, Botanique Générale et Appliquée.
KAMPE de FERIET, Mécanique des Fluides.
KOURGANOFF, Astronomie.
PARREAU, Mathématiques.
POITOU, Algèbre Supérieure.
ROIG, Physique Générale.
WATERLOT, Géologie Houillère.

Professeurs
sans chaire

M.M. BONTE, Géologie Appliquée.
DELATTRE, Géologie.
DEFRETIN, Zoologie.
GLACET, Chimie.
LEBEGUE, Chimie Agricole et Botanique P.C.B.
MARTINOT-LAGARDE, Mécanique des Fluides.
PEREZ, Physique P.C.B.
SAVARD, Chimie Générale.

Maîtres de
conférences

M.M. ARNAL, Physique.
CERF, Mathématiques.
Mlle CHANFY, Mathématiques.
M.M. HEUBEL, Chimie.
HOULLON, Zoologie.
LEBRUN, Radioélectricité et Electronique.
Mlle MARQUET, Mathématiques.
M.M. MARION, Chimie.
MONTREUIL, Chimie Biologique.
ROSEAU, Mathématiques.
TILLIEU, Physique.
TRIDOT, Chimie Appliquée.
WERTHEIMER, Physique.

Secrétaire

Mme BOUCHEZ.

I N T R O D U C T I O N

Le but de cette thèse est l'étude de la séparation des acides benzèncarboxyliques présents dans des mélanges complexes.

Divers auteurs ont essayé des analyses par solvants sélectifs (1.2.3.4) des acides ou de leurs sels, par distillation fractionnée des esters (5.6.7.8.9.10.11.12), par précipitation fractionnée à des divers pH (3) ou par chromatographie sur colonne (13.14.15.16).

La chromatographie de partage sur papier, qui a été appliquée avec succès à l'analyse des mélanges d'acides aminés en chimie biologique (17), nous a semblé le procédé le plus simple et le plus efficace.

A.L. CLINGMAN et D.A. SUTTON (18) ont essayé d'appliquer la chromatographie de partage sur papier au cas des acides benzèncarboxyliques, mais n'ont obtenu qu'une séparation des acides par groupes d'isomères de position.

BECK (14) a repris ce travail et il a amélioré la séparation, sans toutefois séparer les douze isomères, en utilisant le même système solvant éthanol-aqueux-ammoniacal à des diverses teneurs en eau.

Un examen attentif des tableaux de Rf et des chromatogrammes obtenus montre, et nous l'avons vérifié, que l'emploi d'un seul système solvant ne permet pas une séparation satisfaisante.

Nous avons réalisé une séparation complète de mélanges synthétiques par chromatographie descendante mono et bidimensionnelle sur papier Whatman à la température ordinaire, par l'emploi combiné des systèmes solvants suivants :

- 1) Phénol - isopropanol - acide formique, eau
- 2) Ethanol - ammoniac
- 3) Butanol - acide acétique, eau

Nous avons préparé les acides benzèncarboxyliques synthétisés, chacun d'eux séparément à l'état pur, en préparant les carbures correspondants, par les méthodes que nous verrons dans le premier chapitre, puis en les oxydant par le permanganate aqueux.

Nous avons dosé ces acides et tracé leurs spectres ultraviolets, après séparation par chromatographie. Nous avons ainsi séparé, identifié et dosé les douze acides benzèncarboxyliques.

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

Avant de commencer cet exposé, je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur le Professeur J.E. GERMAIN, mon Maître, qui m'a acceptée dans son laboratoire et a mis de vastes moyens à ma disposition.

Je remercie également Monsieur le Professeur P. BOULANGER et Monsieur le Professeur MONTREUIL, qui m'ont accueillie dans leurs Laboratoires pendant mes essais de la chromatographie sur papier, Monsieur le Professeur GLACET pour ses conseils précieux, Mademoiselle le Professeur M.L. DELWAULLE pour les spectres Raman que nous avons fait dans son service ainsi que Monsieur le Professeur TRIDOT pour les spectres ultra-violetts qu'il nous a permis de réaliser.

Enfin, je remercie tous mes camarades du laboratoire pour leur aimable concours.

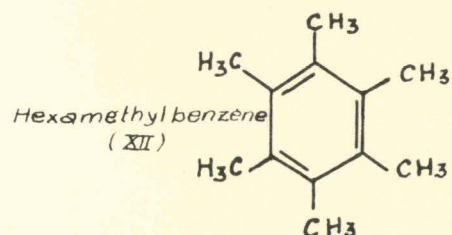
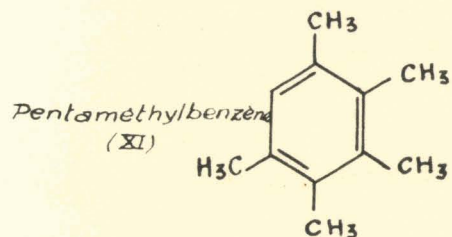
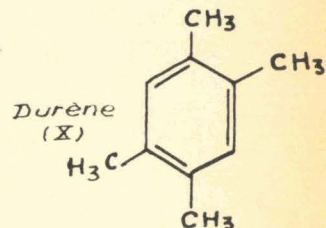
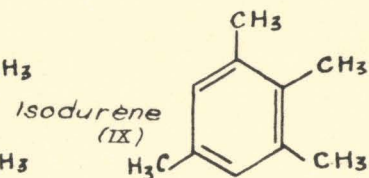
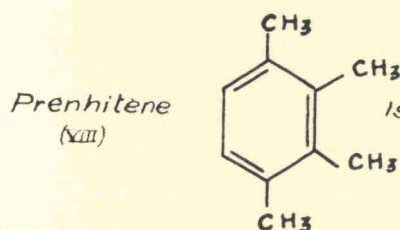
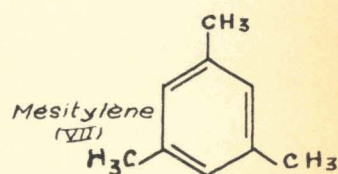
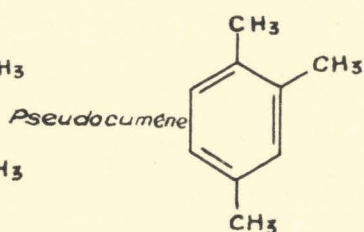
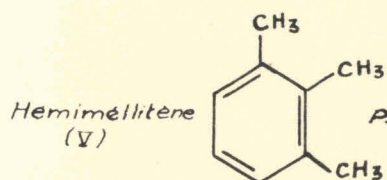
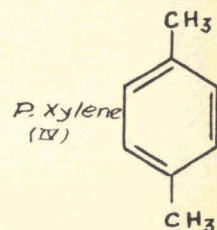
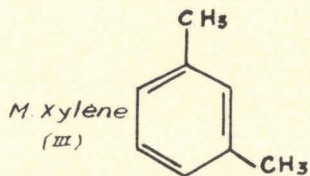
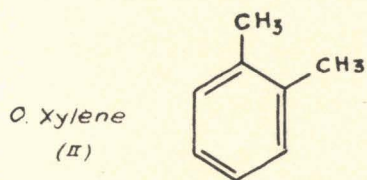
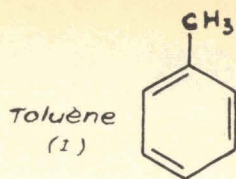


Tableau 1

Polyméthylbenzènes

P R E M I E R E P A R T I E

I - S Y N T H E S E D E S P O L Y M E T H Y L B E N Z E N E S

Le Tableau N° I présente les douze polyméthylbenzènes dont certains : toluène, xylène, mésitylène, pseudocumène, ont été trouvés dans le commerce.

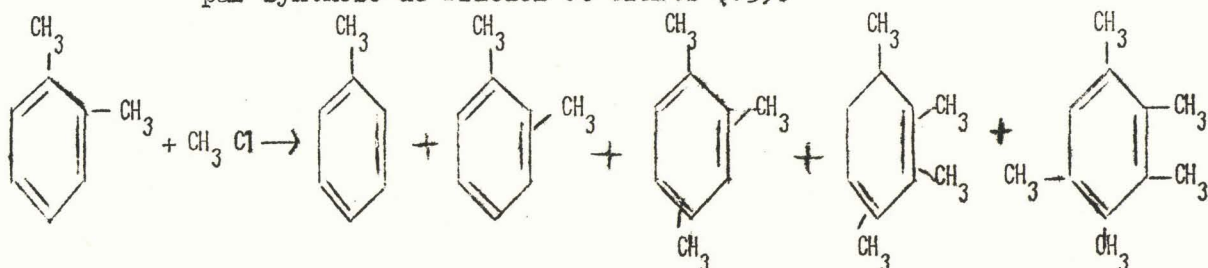
Les autres ont été préparés en faisant appel à de nombreuses méthodes classiques qui nous ont donné des résultats assez satisfaisants, sauf pour l'héminellitène et prénhitène.

Pour obtenir ces derniers, nous avons tenté plusieurs méthodes partant de la chlorométhylation, de la réaction de Grignard et de la réaction de Michael.

Ces trois méthodes ne donnant pas les résultats attendus, nous avons fait appel aux synthèses diéniques qui ne conduisent qu'à un seul isomère.

A - PREPARATION DU DURENE, ISODURENE et PENTAMETHYLEBENZENE

par synthèse de Friedel et Crafts (19).



On alcoyle les xylènes, technique par le chlorure de méthyle, en présence de chlorure d'aluminium, avec un gros excès d'agent méthylant.

15 moles de xylènes

60 moles de CH₃Cl

3,4 moles de AlCl₃

L'appareil utilisé est constitué d'un ballon tricol, muni d'un moteur d'agitation, d'une entrée pour le chlorure de méthyle et d'un réfrigérant surmonté d'un appareil de réception de l'acide chlorhydrique. A l'ensemble, est adjoint un générateur de chlorure de méthyle(20).

Dans le ballon tricol, on met les xylènes et le chlorure d'Aluminium et on fait arriver le chlorure de méthyle préalablement mesuré, lavé et séché sur acide sulfurique concentré. On amorce la réaction par un léger chauffage et la température se maintient ensuite à 110°C pendant toute la durée de la réaction.

Après hydrolyse dans un mélange réfrigérant, le produit de la réaction est lavé, séché sur chlorure de calcium et distillé en plusieurs

fractions correspondant surtout à des mélanges d'isomères de position :

Fraction I	P.E.	110°-154°C	Toluène + diméthylbenzènes
Fraction II	P.E.	154°-184°C	Triméthylbenzènes
Fraction III	P.E.	184°-205°C	Tétraméthylbenzènes
Fraction IV	P.E.	205°-225°C	Pentaméthylbenzène

La fraction III, refroidie fortement dans la glace et filtrée sur büschner, donne une grosse quantité de durène solide.

La fraction IV ne contient que le pentaméthylbenzène solide.

Les fractions II et III sont ensuite redistillées à la colonne Podbielak. La fraction II donne du mésitylène et du pseudocumène purs, sans aucune trace d'hémimellitène. La fraction III donne encore le durène et l'isodurène.

Le durène et le pentaméthylbenzène ont été purifiés après distillation par recristallisation dans l'éthanol à 95° et par sublimation.

Le produit brut contient :

- 8 % de mono et diméthyl benzènes,
 - 25,5 % de triméthylbenzènes,
 - 56,6 % de tétraméthylbenzènes,
 - 8 % de pentaméthylbenzène
- et un résidu.

Nous avons fixé 2 moles de CH_3Cl en moyenne par molécule de xylène.

On note que, par cette méthode, nous obtenons une forte proportion de durène.

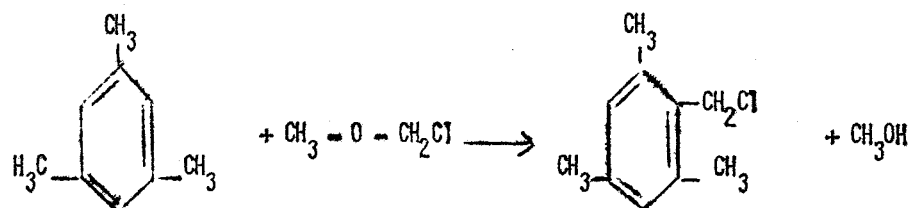
La pureté des carbures a été vérifiée par chromatographie en phase vapeur. Appareil Greffin. Colonne: 2 m. de phtalate sur celite.

T=169°C. Débit 21 l/h. Pression entrée 74 mm. Hg - sortie 47,1 mm.Hg.

Le durène et l'isodurène ne sont pas séparés. Nous avons vérifié la pureté de ces derniers par chromatographie de partage, sur papier, des acides correspondants.

B - SYNTHESE DE L'ISODIMERE PAR CHLOROMETHYLATION

La chlorométhylation du mésitylène par l'éther chlorométhylique donne le chlorure de triméthyle 1.3.5 benzyle, en présence d'acide acétique à 70°-80° pendant 4 h. (21).



L'éther chlorométhylique a été préparé selon le procédé Reyhler (21).



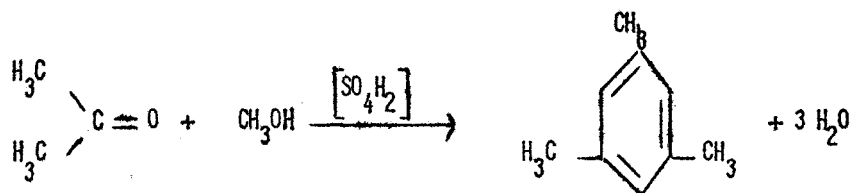
Pratiquement, le formol est remplacé par le trioxane ; cette réaction ne présente aucune difficulté ; l'éther chlorométhylique est ensuite lavé et distillé. Le rendement est égal à 50 %.

On fait agir ensuite l'éther chlorométhylique sur le mésitylène en présence de l'acide acétique à 70°-80°C pendant une durée de 4 h. On distille l'acide acétique et on rectifie le chlorure de triméthyle 1.3.5 benzyle sous vide. Le point d'ébullition est 124°C sous une pression de 19 mm.Hg. Il cristallise après distillation et son point de fusion est de 37°C. Le rendement de la réaction est de 70 %.

La réduction en présence de zinc en poudre et de soude à 40 % donne l'isodurène pur (22).

La chlorométhylation de l'ortho-xylène a été essayée pour préparer l'hémimellitène, mais cette réaction a été abandonnée, étant donné le mélange des produits obtenus (pseudocumène, isodurène, prenhi-
tène, durène).

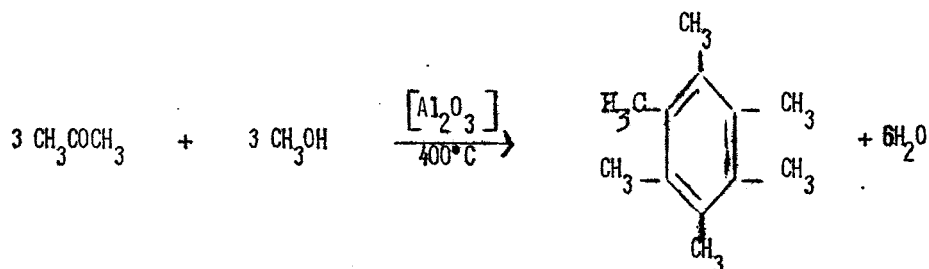
C - SYNTHÈSE DE MÉSITYLÈNE PAR CONDENSATION DE L'ACÉTONE



La condensation de l'acétone sur elle-même se pratique à 0°-5°C en ajoutant, goutte à goutte, de l'acide sulfurique concentré dans l'acétone et en agitant fortement.

Après entraînement à la vapeur d'eau et distillation, on obtient du mésitylène pur avec un rendement assez faible 12 % (23).

D - SYNTHÈSE DE L'HEXAMÉTHYLBENZÈNE



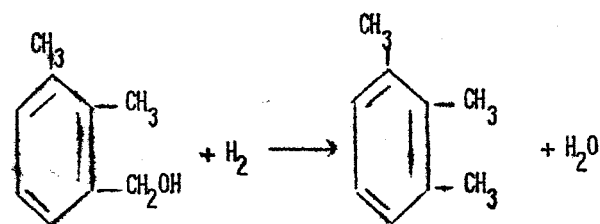
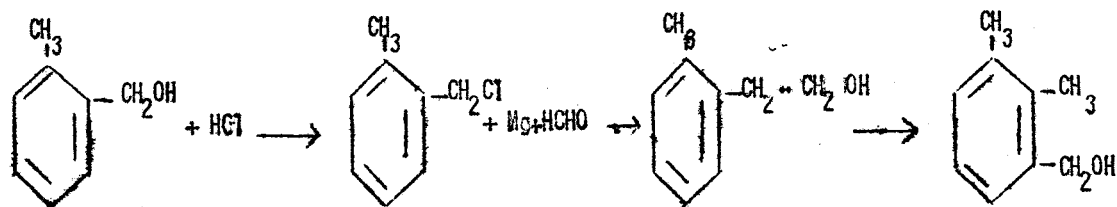
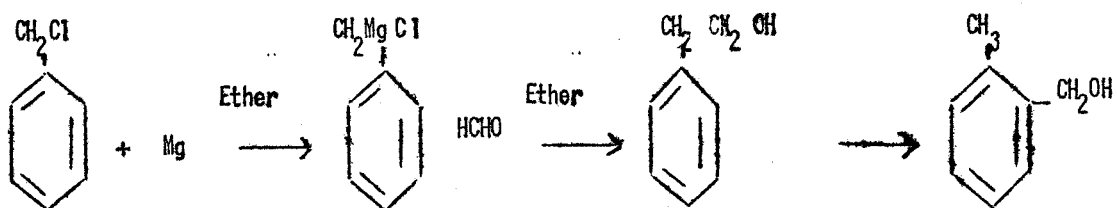
L'hexaméthylbenzène est obtenu par passage des vapeurs d'un mélange équimoléculaire d'acétone et de méthanol à 400°C sur alumine commerciale (24).

Le produit condensé dans le ballon récepteur se décante à deux couches, une couche aqueuse et une couche huileuse. Une quantité importante d'hexaméthylbenzène se dépose sur les parois du réfrigérant. Une autre quantité s'obtient après décantation, lavage et distillation de la couche huileuse. L'hexaméthylbenzène brut cristallise très facilement après refroidissement du résidu de la distillation dans la glace. On le purifie en l'entraînant par le glycol, en faisant distiller ce dernier.

L'hexaméthylbenzène est ensuite recristallisé dans l'éthanol 95°. Son point de fusion est 156°C. Le rendement de la réaction est de 6 à 10 % en produit purifié.

PREPARATION D'HEMIMELLITENE

1) La préparation d'hémimellitène à partir de chlorure de benzyle (25) a été essayée et abandonnée. Le trioxane employé ne réagit sans doute pas dans ces conditions. L'hydrolyse du magnésien n'a donné que du toluène et un peu de diphenyléthane.

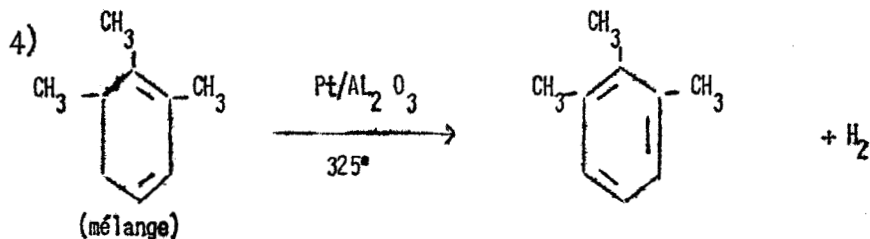
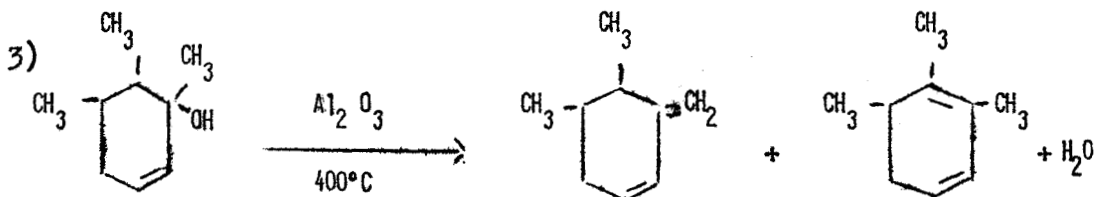
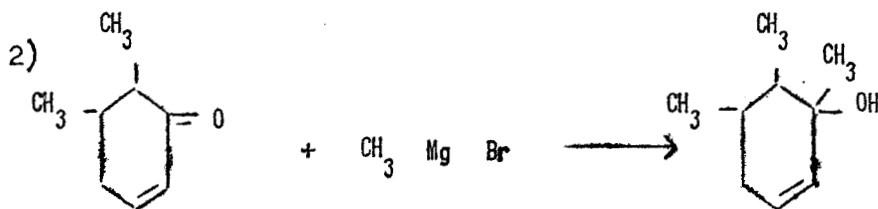
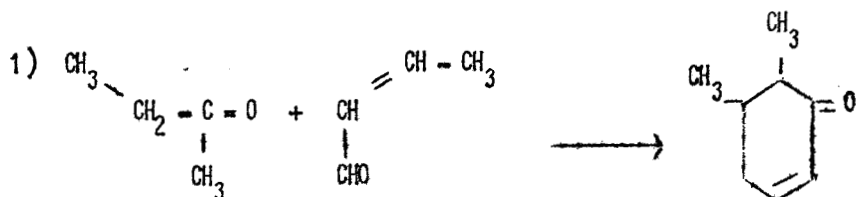


2) Réaction de Michael (26)

Nous avons alors tenté la préparation de l'hémimellitène à partir de la diméthyl cyclohexenone.

La condensation de la méthyléthylcétone sur l'aldéhyde isotonique donne un très mauvais rendement en diméthylcyclohexenone, à

côté de nombreux produits secondaires. L'hémimellitène obtenu, en très faible quantité, se trouve mélangé à d'autres produits dont les points d'ébullition sont très voisins ; de nouveau, nous avons dû renoncer à cette méthode.



Nous avons pensé préparer le prenhitène selon des méthodes similaires ; les échecs des précédentes réactions pour l'obtention de l'hémimellitène nous ont empêché de le faire.

E - SYNTHÈSES DIENIQUES DE L'HEMIMELLITÈNE ET DU PRENHITÈNE

Nous avons vu que la synthèse de ces deux carbures a été assez difficile à réaliser ; chaque fois que nous avons tenté de les préparer, nous avons obtenu leurs isomères : ce fut le cas de la chlorométhylation et de la réaction de Friedel et Crafts.

Les deux autres méthodes essayées (25 et 26) ont donné de très mauvais résultats.

La synthèse que nous allons voir est la seule à présenter un réel intérêt, tant par son excellent rendement, que par la pureté des produits obtenus.

Voici le schéma des différentes étapes de synthèses.

a) SYNTHÈSE DE L'HEMIMELLITÈNE

1ère étape : Préparation du pentène 2 et 4

On prépare le méthylmagnésien et on fait agir à froid l'aldéhyde crotonique :



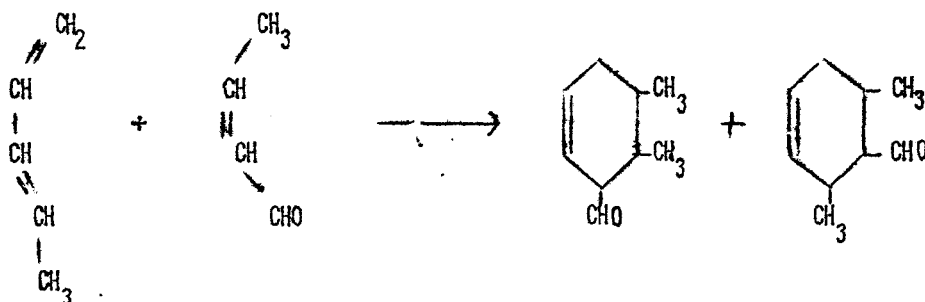
2e étape : Préparation du pentadiène 1.3 ou pipérylène

Par simple deshydratation de l'alcool correspondant sur Alumine.

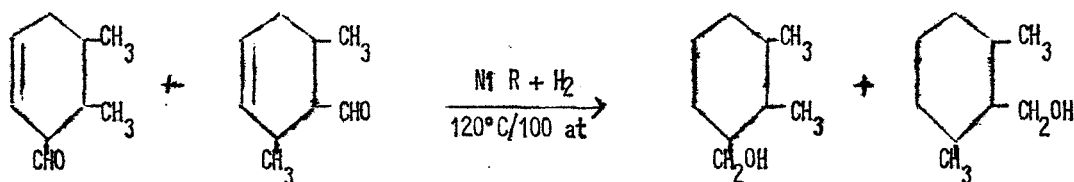


3e étape : Synthèse diénique

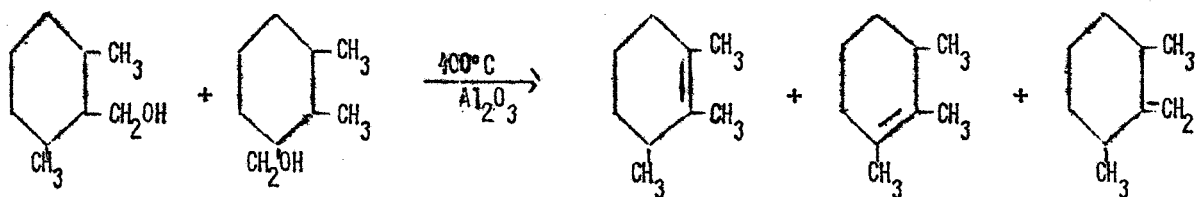
Condensation du pentadiène 1.3 avec l'aldéhyde crotonique.



4e étape : Hydrogénation d'aldéhydes en alcools correspondants saturés sur nickel de Raney en autoclave

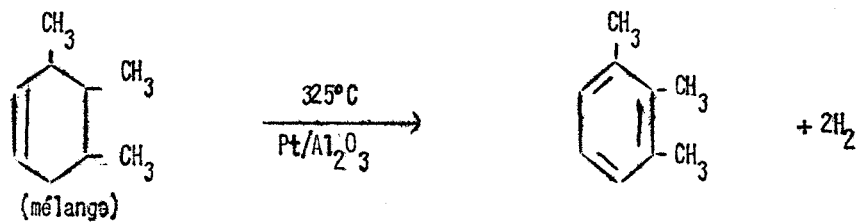


5e étape : Deshydratation d'alcools en carbures éthyléniques sur alumine à 400°C



6e étape : Deshydrogénation des carbures éthyléniques en hémimellitène

sur catalyseur platine sur alumine à 325°C



1) Préparation du pentène 2 ol 4



On prépare le pentène 2 ol 4 par action du méthylmagnésien sur l'aldéhyde crotonique pur à -5° -10°C avec un rendement de 75 % en produit distillé (26).

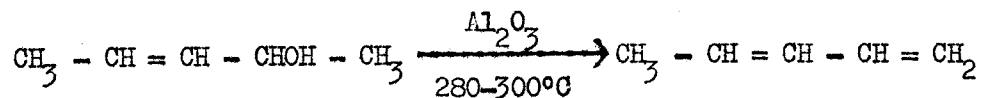
Le point délicat de cette réaction est la température ; il faut absolument rester au-dessous de 0°C pour avoir un bon rendement. La décomposition du magnésien demande un excès de chlorure d'ammonium et une agitation régulière, pour éviter l'émulsion.

L'alcool, après distillation de l'éther, est rectifié sous vide et son point d'ébullition est de 88°C sous 25 mm.Hg, soit 122°C sous la pression atmosphérique et son indice de réfraction $n_D^{20} = 1,4285$.

Sa pureté a été contrôlée par chromatographie en phase vapeur sur colonne B, appareil Perkin Elmer 154.

2) Préparation du pipérylène

Nous avons obtenu le pipérylène pur, avec un bon rendement, en deshydratant le pentène 2 ol 4 par passage sur alumine à $280-300^\circ\text{C}$, le volume d'Alumine utilisé étant de 40 cc. et la vitesse de passage 40 cc/h. (26).

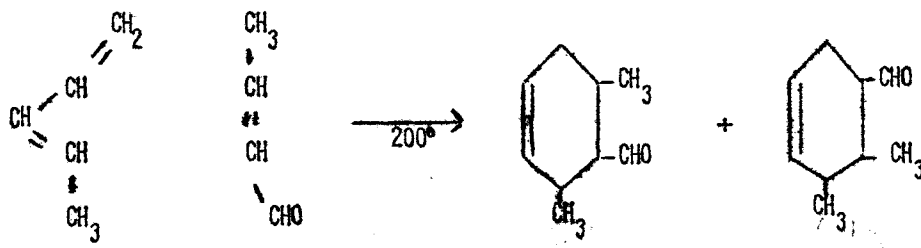


Après deux ou trois passages successifs de l'alcool, on transforme la totalité de celui-ci en pipérylène. Le rendement de la réaction est de 80 % en produit distillé. Le point d'ébullition du pipérylène est de 41-42°C et l'indice de réfraction $n_D^{20} = 1,430$. Ce penta-diène est probablement un mélange des isomères cis et trans. Sa pureté a été contrôlée par chromatographie en phase vapeur.

Nous avons essayé la deshydrogénation du pentène 2 ol 4 par le mélange acide phosphorique-acide sulfurique, ainsi que par le sulfate acide de Potassium. Ces catalyseurs ont donné un rendement inférieur et le pipérylène est mélangé à des produits secondaires.

3) Synthèse de Diels

Le pipérylène ainsi obtenu, chromatographiquement pur, se condense avec l'aldéhyde crotonique pur, fraîchement distillé à l'autoclave à 200°C pendant 5 h. en agitant (27):

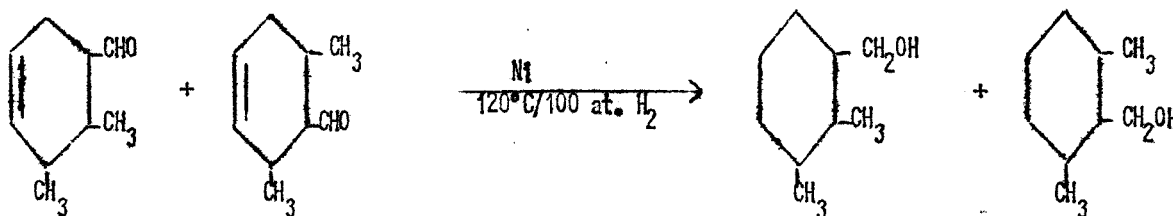


On obtient, après refroidissement et distillation, un mélange d'aldéhydes, diméthyl 2,3 formyl 1 cyclohexène 4 et diméthyl 2,6 formyl 1 cyclohexène 3, avec un rendement de 75 %. Les points d'ébullition de ces aldéhydes varient entre 170-183°C et l'indice du mélange est $n_D^{20} = 1,4675$.



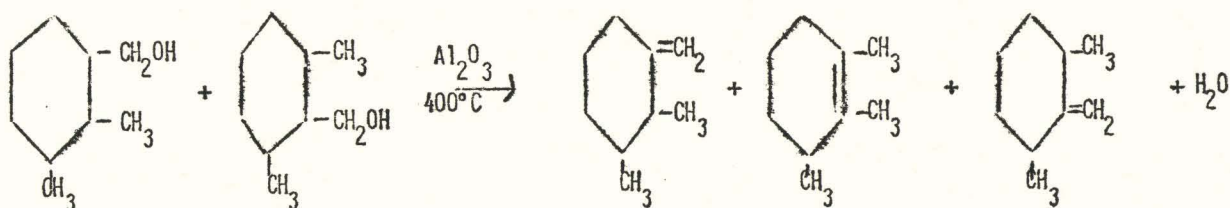
4) Préparation des diméthyl 2,3 et diméthyl 2,6 cyclohexyl-carbinols

On hydrogène les aldéhydes diméthyl 2,3 formyl 1 cyclohexène 3 et diméthyl 2,6 formyl 1 cyclohexène 3, en autoclave à 120°C, avec une pression initiale de 100 atmosphères, en présence de Nickel. Le Nickel est préparé selon la technique Paulic Adkins (28). Nous avons absorbé la quantité théorique d'hydrogène.



Après refroidissement et filtration, on distille les alcools sous pression réduite ; les points d'ébullition sont de 90-105°C sous 15 mm.Hg.

5) Préparation des triméthyl 1.2.3 cyclohexènes

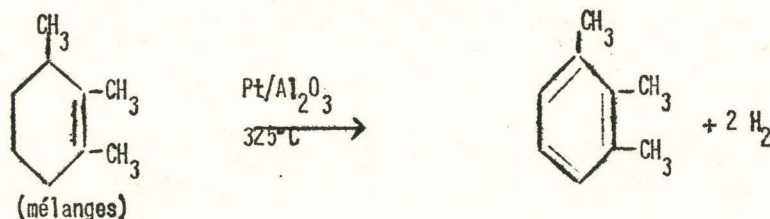


Les alcools diméthyl 2.3 et diméthyl 2.6 cyclohexyl carbonols, ainsi obtenus, sont passés sur Alumine, au four à 380-400°C à la vitesse de 35 cc/h. Le volume du catalyseur utilisé est de 40 cc.

Après deux passages successifs des alcools, on obtient un mélange des triméthyl 1.2.3 cyclohexènes (isomères de la double liaison) avec un rendement de 80 %. Ces carbures sont ensuite distillés et leurs points d'ébullition se situent entre 145°-150°C.

6) Préparation de l'hémimellitène

On prépare l'hémimellitène par deshydrogénation des carbures éthyléniques en présence du catalyseur platine sur Alumine à 2 % de Platine (29):



On fait passer le mélange de triméthyl 1,2,3 cyclohexène x sur 40 cc. de catalyseur, avec une vitesse de 27 cc/h. à 325°C.

Le taux de transformation est de 88 %. A côté de éhemimellitène, on obtient le carbure saturé correspondant. On purifie le premier par distillation à la colonne Podbielniak avec un rendement de 55 à 60 %. Le point d'ébullition est de 176-177°C et l'indice de réfraction est de $n_D^{20} = 1,4145$. L'hemimellitène ainsi obtenu est très pur. Sa pureté a été contrôlée par chromatographie en phase gaz, sur une colonne de Ptolate et par chromatographie sur papier de l'acide hémimellitique.

b) SYNTHÈSE DU PRENHITÈNE

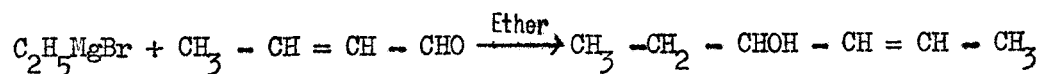
Nous avons eu l'idée de préparer le prenhitène suivant les mêmes étapes et les mêmes méthodes que dans le cas de l'hemimellitène. Il nous a suffi de remplacer le bromure de méthyle par le bromure d'éthyle.

Cette méthode s'est montrée très intéressante et très simple, bien que personne ne l'ait ultérieurement utilisée.

Voici le schéma des principales étapes de la synthèse.

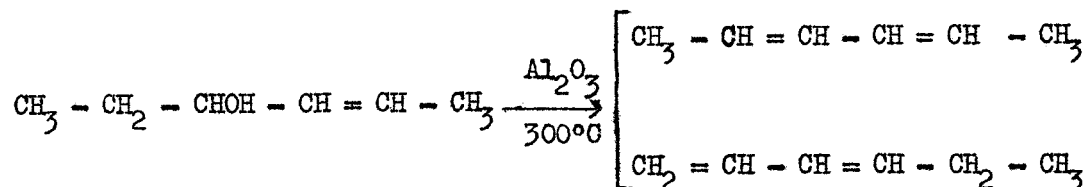
1ère étape : Préparation de l'hexène 2 ol.4

Par action du bromure d'éthylmagnésien sur l'aldéhyde crotonique.



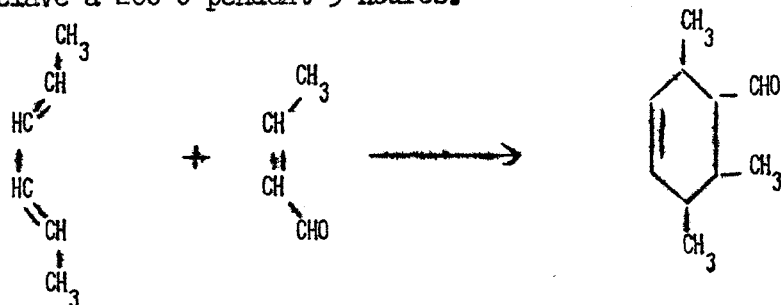
2e étape : Préparation de l'hexadiène 2.4

Par deshydratation de l'hexène 2 ol 4 à 300°C sur Al_2O_3 , on obtient un mélange de deux isomères, hexediènes 2.4 et 1.3. On purifie l'hexediène 2.4. par distillation fractionnée.



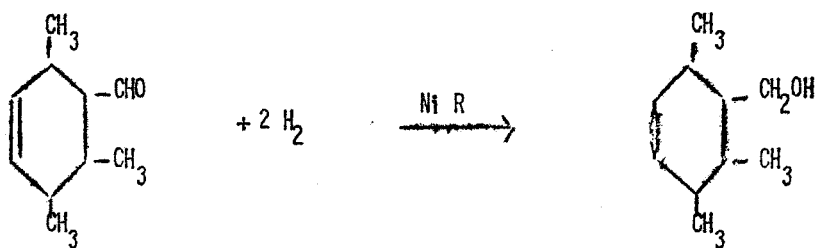
3e étape : Synthèse diénique

L'hexadiène 2.4 est condensé avec l'aldéhyde crotonique en autoclave à 200°C pendant 5 heures.



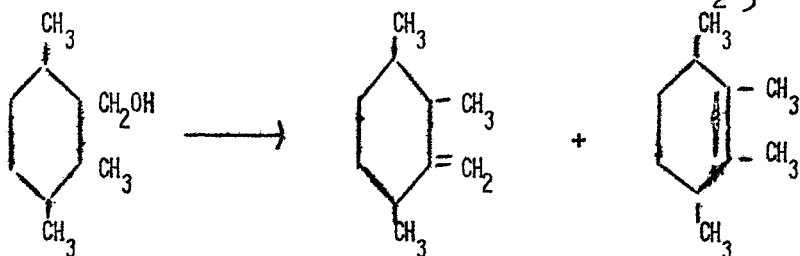
4e étape : Préparation du triméthyl 2.3.6 cyclohexène carbinol

Par hydrogénation du triméthyl 2.3.6 formyl 1 cyclohexène 4 sur nickel de Raney à froid.



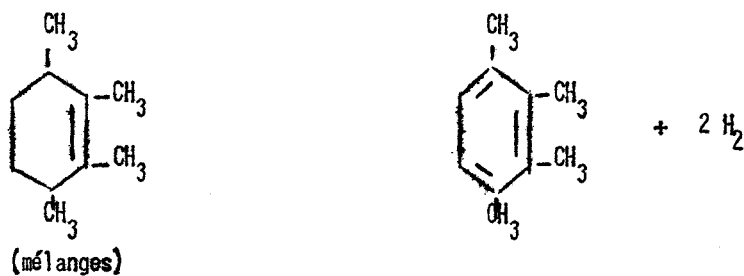
5e étape : Préparation des tétraméthyl 1.2.3.4. cyclohexènes x

Par deshydratation de l'alcool sur Al_2O_3 à 400°

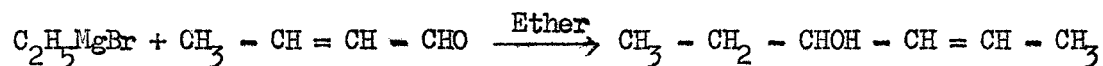


6e étape : Préparation du Prenhitène

Par deshydrogénation du tétraméthyl 1.2.3.4 cyclohexène x sur platine alumine à $325^\circ C$.



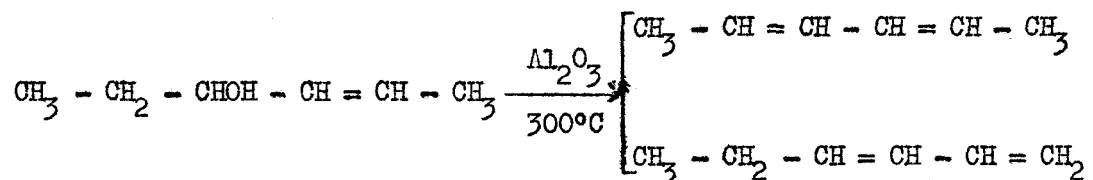
1) Préparation de l'hexène 2 ol 4



On fait agir l'aldéhyde crotonique pur fraîchement distillé sur le bromure méthylmagnésien selon la méthode (26), à -5° $-10^{\circ}C$. Après hydrolyse, on obtient l'hexène 2 ol 4 dont le point d'ébullition est de $50-52^{\circ}C$ sous 22 mm.Hg et son indice de réfraction $n_D^{20} = 1,4350$. Le rendement est de 75 % en produit distillé. Nous avons contrôlé la pureté par chromatographie en phase vapeur.

2) Préparation de l'hexadiène 2.4

La deshydratation de l'hexène 2 ol 4 sur alumine à $300^{\circ}C$ donne un mélange de deux diènes : hexadiène 1.3, hexadiène 2.4 avec un rendement de 80 %.



Les deux isomères sont séparés par distillation fractionnée à la colonne Podbielniak après plusieurs tours de distillation. Malgré la différence importante de leurs points d'ébullition, ces deux isomères sont assez difficiles à séparer. Leurs points d'ébullition sont de $72^{\circ}C$ pour l'hexadiène 1.3 et de $83^{\circ}C$ pour l'hexadiène 2.4. La composition des fractions est contrôlée par chromatographie en phase vapeur Perkin Elmer

154. Colonne B. T = 80°C. Le temps de rétention de l'hexadiène 1.3 = 8'50" et de l'hexadiène 2.4 = 11' 30". On trouve qu'ils forment chacun sensiblement 50 % du mélange (l'hexadiène 2.4 présente une particularité sur le chromatogramme : lorsque le pourcentage de celui-ci est faible, le pic se dédouble ; quand il est fort, on distingue seulement une petite anomalie. Ce phénomène est dû, sans doute, à un mélange d'isomères cis-trans.

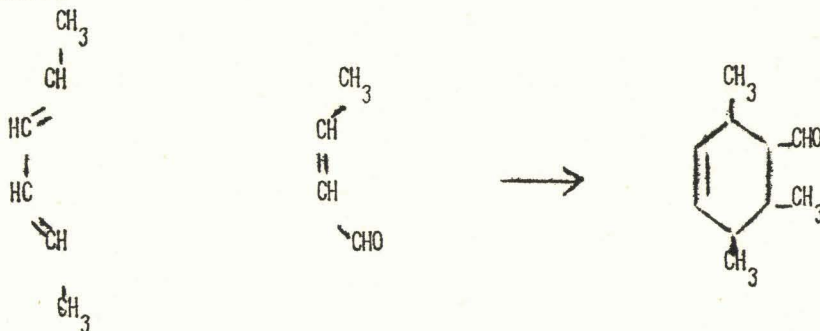
Les spectres Raman de ces diènes ont été réalisés. Les raies de doubles liaisons sont les suivantes :

Hexadiène 2.4	1660	et	1668 cm^{-1}
Hexadiène 1.3	1665	une large raie doublée	

Les fréquences correspondent sensiblement à celles indiquées par Prévost (30) et Tatevski (31).

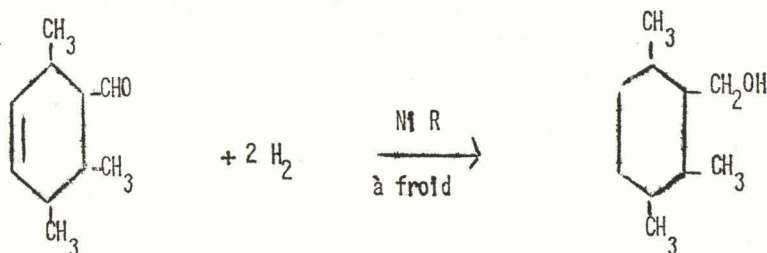
3) Synthèse diénique

L'hexadiène 2.4 ainsi obtenu est condensé avec l'aldéhyde crotonique pur à 200°C. La réaction se poursuit pendant 5 heures en autoclave.



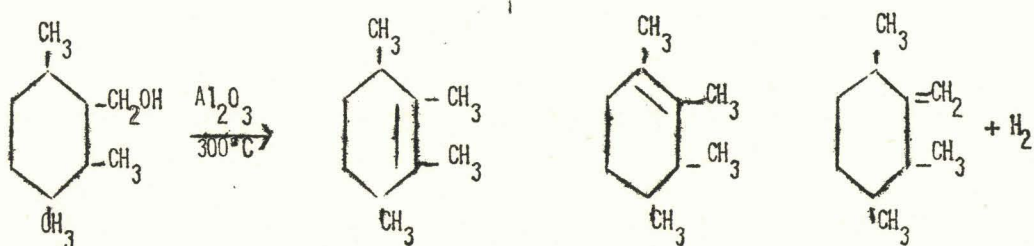
Le rendement de cette synthèse est faible ; de l'ordre de 20 %. L'aldéhyde distille à 57°-58°C sous 2 mm.Hg et son indice de réfraction $n_D^{20} = 1,4775$.

4) Préparation du triméthyl 2.3.6. cyclohexylcarbinol



On hydrogène à froid sur Nickel de Raney le triméthyl 2.3.6. formyl 1 cyclohexène 4 avec un rendement de 95 %. On absorbe sensiblement deux moles d'hydrogène par mole d'aldéhyde. Le point d'ébullition de cet alcool (très visqueux) est de l'ordre de 107°C sous 20 mm.Hg et son indice de réfraction $n_D^{20} = 1,4710$.

5) Préparation des tétraméthyl 1.2.3.4. cyclohexène x

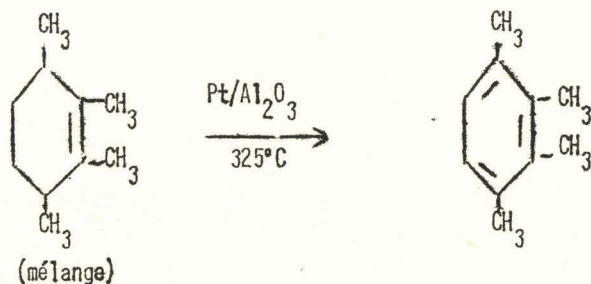


La deshydrogénation du triméthyl 2.3.6 cyclohexylcarbinol sur Alumine à 400°C donne un mélange d'hydrocarbures éthyléniques, isomères de position de la double liaison. La vitesse de passage est de 40 cc/h. et la quantité d'Alumine utilisée est de 40 cc. Le rendement de la réaction, après 3 passages successifs de l'alcool est de 80 % en carbures distillés. Leurs points d'ébullition varient de 60°-75°C sous

15 mm.Hg et l'indice de réfraction du mélange $n_D^{20} = 1,4625$.

n 6) Préparation du Prenhitène

Le prenhitène est obtenu par deshydrogénation des tétraméthyl 1.2.3.4 cyclohexènes en présence du catalyseur platine sur alumine à 2 % de platine à 325°C.



La vitesse de passage est de 27 cc/h. et le volume du catalyseur utilisé est de 40 cc.

La deshydrogénation donne aussi du carbure saturé en faible proportion. Le prenhitène ainsi obtenu est très pur. Sa pureté a été vérifiée par chromatographie en phase vapeur sur une colonne de Phtalate et par chromatographie sur papier de l'acide correspondant, obtenu par oxydation permanganique.

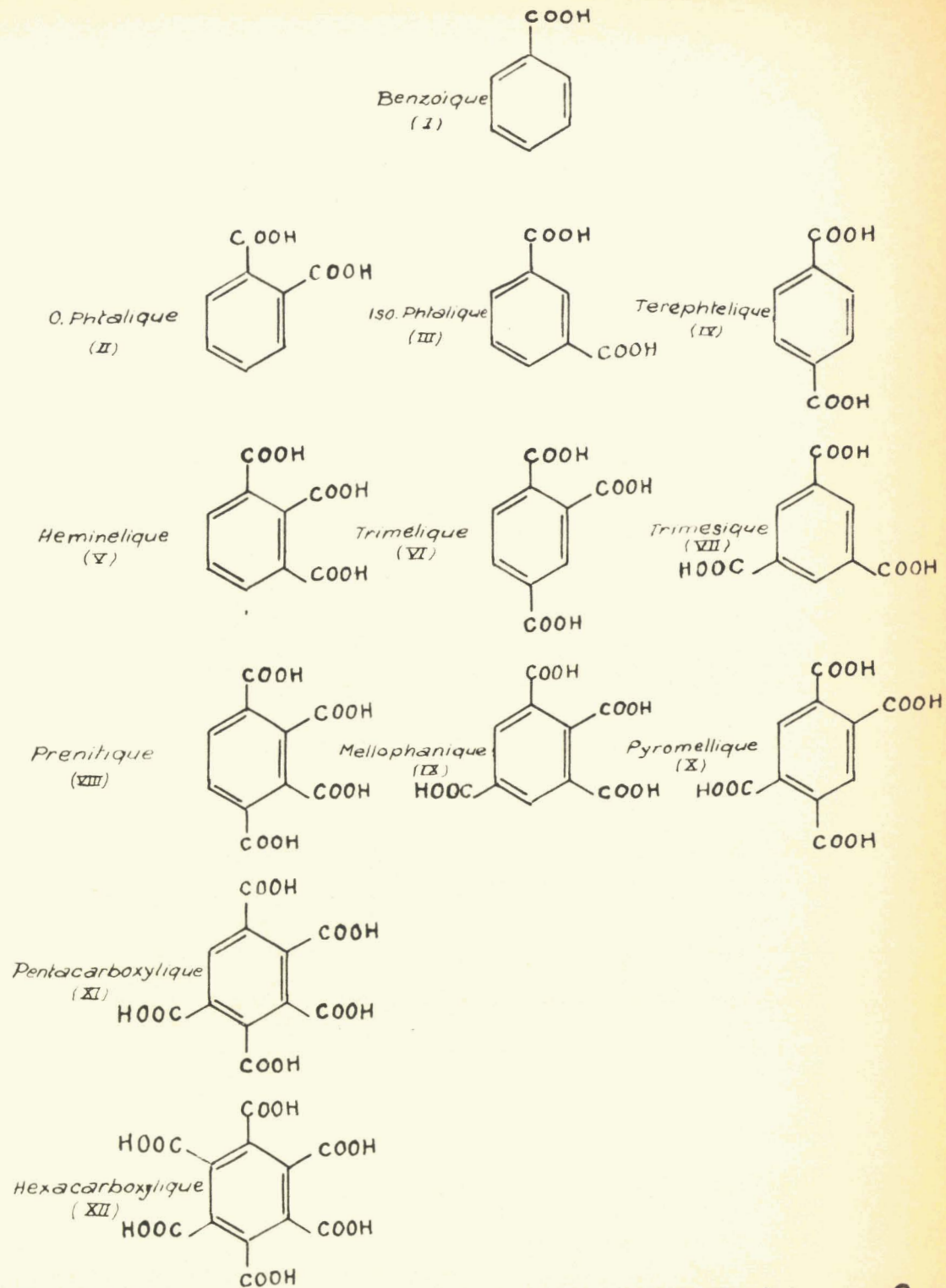


Tableau 2

Acides Benzène carboxyliques

II - PREPARATION DES ACIDES BENZENECARBOXYLIQUES

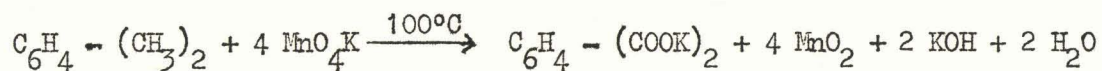
Les acides benzèncarboxyliques présentés par le Tableau 2 ont été préparés par oxydation permanganique d'hydrocarbures correspondants selon une technique bien connue (32)(33):

L'hydrocarbure est dispersé dans une solution aqueuse de permanganate de potassium et traité à reflux en agitant pendant 10 à 36 heures.

Après filtration et lavage de bioxyde de manganèse, les filtrats sont concentrés et neutralisés.

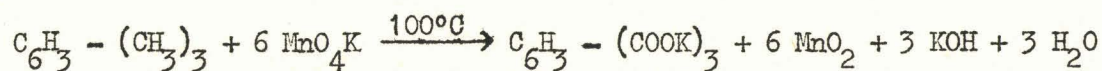
La précipitation des acides est immédiate.

A - OXYDATION DES DIMETHYLBENZENES



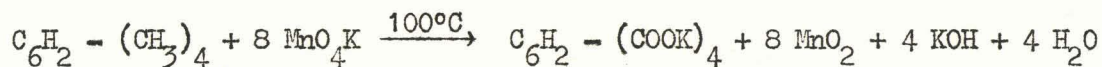
L'équation montre qu'une molécule de carbure correspond à 4 molécules de permanganate de potassium. Pratiquement, on met 4,3 moles de permanganate et le volume d'eau nécessaire pour obtenir une solution à 10 %. Après une forte agitation à reflux pendant 4 heures, le permanganate est décoloré. On filtre le bioxyde de manganèse, on lave à l'eau plusieurs fois en le transvasant dans un becher ; on filtre à nouveau. Les filtrats sont réunis, évaporés à mi-volume et acidifiés par l'acide chlorhydrique. Les acides phthaliques insolubles dans l'eau précipitent. Le rendement d'oxydation est de 80 %.

B - OXYDATION DES TRIMETHYLBENZENES



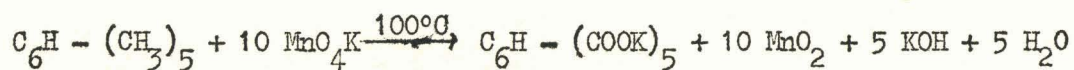
On utilise, dans ce cas, un gros excès de permanganate de potassium. Pour 120 g. d'hydrocarbure, la théorie indique 942 g. de permanganate ; en réalité, on en utilise 1.200 g. ; il faut donc 1 g. de triméthylbenzènes pour 10 g. de permanganate. La durée de l'oxydation est plus longue et elle dépend de l'agitation. Le rendement est de 75 %.

C - OXYDATION DES TETRAMETHYLBENZENES



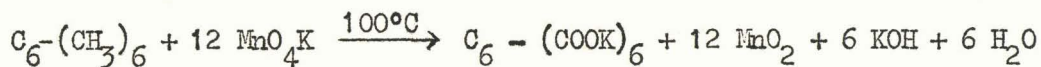
La seule difficulté rencontrée est la sublimation du durène solide dans les parties froides de l'appareil. Les pertes mécaniques sont importantes pour la même raison. La quantité de permanganate nécessaire est de l'ordre de 14 g. pour 1 g. de carbure. La proportion de volume d'eau reste la même. La durée de la réaction dépend, essentiellement de l'agitation ; elle est de l'ordre de 16 h. Le rendement est de 60-70 %.

D - OXYDATION DU PENTAMETHYLBENZENE



Pour 1 g. de pentaméthylbenzène, il faut 15 g.5 de permanganate de potassium. La concentration en permanganate est de 14 %. La durée de la réaction augmente avec le nombre des méthyles. Elle est de l'ordre de 20 h. Le rendement est de 50 à 60 %.

E - OXYDATION DE L'HEXAMETHYLBENZENE



Le point de fusion de l'hexaméthylbenzène étant supérieur à 100°C, le contact entre carbure et phase oxydante est très difficile. De plus, il se sublime et se condense dans le réfrigérant. Les pertes mécaniques deviennent importantes et le rendement de la réaction est de 50 %.

D'une manière générale, après oxydation, on filtre le bioxyde de manganèse, on lave plusieurs fois ce dernier à l'eau et on concentre les filtrats. On acidifie avec de l'acide chlorhydrique concentré. Les acides peu ou pas solubles précipitent immédiatement. Les acides solubles ou très solubles dans l'eau sont, après neutralisation, passés sur échangeur de cations pour les séparer du chlorure de potassium. L'échangeur de cation utilisé est "la permutite 50".

T A B L E A U I I I

FORMULE	P.F.	SOLUBILITE EAU	SOLUBILITE ALCOOL	SOLUBILITE ETHER
Benzoïque (I)	122°	Insoluble	Insoluble	Peu
O.Phtalique (II)	225°	0,7 %	10 %	Insoluble
Isophthalique (III)	325-340°	Insoluble	Soluble	Insoluble
Terephthalique (IV)	300°	Insoluble	Peu	Peu
Hémimellique (V)	190-200°	Soluble	Soluble	Soluble
Trimellique (VI)	220-230°	Peu	Peu	Insoluble
Trimesique (VII)	360°	Insoluble	Peu	Peu
Prenhitique (VIII)	235-240°	Soluble	Soluble	Soluble
Mellophanique (IX)	240-260°	Assez	Assez	Peu
Pyromellique (X)	240-280°	Peu	Peu	Assez
Pentacarbo- xylique (XI)	240-260°	Très	Soluble	Assez
Hexacarbo- xylique (XII)	288°	Très	Très	Assez

F - PROPRIÉTÉ DES ACIDES BENZENECARBOXYLIQUES

Les acides benzenecarboxyliques ont des points de fusion très élevés et se décomposent, en général, en donnant des anhydrides avant de fondre. (34).

Ils donnent facilement des esters méthyliques et éthyliques (35) et certains sels métalliques. Leur solubilité dans l'eau dépend du nombre des carboxyles et de leur position. Il semble que lorsque les carboxyles sont éloignés et la molécule symétrique, la solubilité diminue.

Exemple de deux acides tricarboxyliques : hemimellitique soluble et trimésique insoluble.

Ainsi, les dicarboxyliques sont très peu ou pas solubles dans l'eau. Les tricarboxyliques sont plus solubles à l'exception de l'acide trimésique. Les tétracarboxyliques sont solubles ainsi que le pentacarboxylique. La solubilité de l'hexacarboxylique devient très importante. Les acides benzénecarboxyliques supérieurs cristallisent avec x molécules d'eau qu'ils perdent par séchage à l'étuve sous vide à 100°C. L'hémimellitique et pyromellitique perdent cette eau assez difficilement.

1) Acide mellique(XII)

Cet acide donne des sels métalliques insolubles de Cu, Pb, Ba et NH_4 . Les sels d'ammonium se caractérisent par leur insolubilité dans l'eau, l'alcool et autres solvants organiques. Leurs compositions approximatives sont $\text{C}_6(\text{COONH}_4)_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. L'acide mellique est très soluble

dans l'eau et l'alcool, moins soluble dans l'éther. Son point de fusion est de 288°C. Il donne facilement des anhydrides.

2) Acide pentacarboxylique (XI)

Cet acide donne facilement des sels de Ca, Ba et Pb. Il cristallise avec 5 molécules d'eau. Il est facilement soluble dans l'eau et l'alcool, beaucoup moins soluble dans l'éther. Son point de fusion est de 228-230°C.

3) Acide prehnitique (VIII)

Ses sels les plus importants sont ceux de Ca, Ba, Pb. Il est facilement soluble dans l'eau, l'alcool, l'acétone, beaucoup moins soluble dans d'autres solvants organiques. Son point de fusion est de 238°C. Il se décompose facilement.

4) Acide mellophanique (IX)

Cet acide cristallise avec deux molécules d'eau. Il est assez soluble dans l'eau, l'alcool, l'acétone, difficilement soluble dans l'éther. Son point de fusion est de l'ordre de 240-260°C.

5) Acide pyromellique (X)

Celui-ci cristallise aussi avec deux molécules d'eau et ce dihydrate fond à 242°C. Il est peu soluble dans l'eau, l'alcool et plus soluble dans l'acétone et l'éther.

6) Acide hémimellique (V)

Il cristallise avec deux molécules d'eau. Sa solubilité dans l'eau froide est de 4 % ; il est beaucoup plus soluble dans l'eau chaude et dans l'éther. Il a la particularité de former des sels acides en plus des sels neutres. Le plus important est le sel monopotassique ; il est insoluble et on arrive ainsi à séparer l'acide hémimellique dans un mélange.

7) Acide trimellique (VI)

Il cristallise dans l'acide acétique et l'éthanol dilué. Il est assez soluble dans l'eau et dans l'éther. Facilement soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'acétone. Les sels métalliques de cet acide sont à peu près solubles ; le point de fusion de l'acide trimellique oscille entre 210 et 220°C.

8) Acide trimésique (VII)

Il est très peu soluble dans l'eau (0,38 %), plus soluble dans l'éthanol et l'éther. Il donne des sels insolubles de Ba, K, Na. Il a le point de fusion le plus élevé de tous ces acides : 360-380°C.

9) Acides phtaliques (II) (III)(IV)

L'acide O.phtalique est peu soluble dans l'eau (0,7 %) et dans l'alcool, légèrement plus soluble dans l'éther, insoluble dans le chloroforme et donne facilement l'anhydride phtalique.

•L'acide isophtalique est très peu soluble dans l'eau et l'alcool ; son point de fusion est de 325°C.

•L'acide terephtalique est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther. Les sels de Ba sont solubles. Son point de fusion est de 300°C.

DEUXIEME PARTIE

I - CHROMATOGRAPHIE QUALITATIVE

Les méthodes modernes d'analyse nous permettent de résoudre le problème de séparation des acides benzenecarboxyliques.

En effet, nous avons vu que les méthodes classiques d'analyse d'acides et des composés organiques n'ont pas donné de résultats satisfaisants.

Actuellement, plusieurs travaux s'orientent vers la chromatographie sur colonne et sur papier et vers la spectrophotométrie ultraviolette et infra-rouge.

L'analyse de ces acides est assez difficile, sinon impossible, à cause de la grande parenté des propriétés physiques et chimiques de certains isomères de position. En effet, si nous regardons attentivement les courbes d'absorption ultraviolette des acides di, tri et

et tetra-carboxyliques, nous ne remarquons aucun maximum caractéristique dans le domaine de la longueur d'onde utilisée. Les propriétés générales sont peu différentes et surtout leur solubilité dans des solvants organiques est très voisine.

Nous avons réalisé une analyse complète en utilisant la chromatographie de partage sur papier dans différents solvants et les courbes d'absorption ultraviolette.

La principale difficulté à résoudre est la révélation des taches incolores d'acides après chromatographie.

L'emploi d'indicateurs colorés n'a donné que de très mauvais résultats ; mais nous avons trouvé que, par éclairage en lumière ultraviolette, les taches apparaissent en foncé sur le fond fluorescent blanc-violet du papier.

Les divers systèmes solvants que nous avons utilisés sont les suivants :

- Phénol - isopropanol - acide formique, eau
- Ethanol - ammoniacque
- Buthanol - acide acétique, eau

1) Le système Phénol classe les acides par groupes d'isomères (Fig.I).

2) Le système Ethanol-ammoniacque :

a) Ethanol-ammoniacque 70/30 : ce système permet de séparer les acides inférieurs : l'acide benzoïque et les acides phtaliques. Mais le

couple iso-téréphtalique n'est pas résolu (Fig.2).

- b) Ethanol-aqueux - ammoniacque 50/50 : ce système sépare les acides supérieurs aux tricarboxyliques (inclus) à l'exception du couple mellophanique-pyromellique (Fig.3).

3) Le système Butanol sépare les acides supérieurs aux tricarboxyliques, à l'exception de deux couples hémimellique - trimellique; prenhitique - pyromellique (Fig.4).

On voit que, pour conclure de façon indiscutable, dès que le mélange renferme des acides supérieurs aux tricarboxyliques, l'emploi simultané d'au moins trois systèmes solvants est en général nécessaire, de même que l'utilisation de la chromatographie bidimensionnelle dans les systèmes (2-b) et (3).

Par cette technique, nous avons pu séparer les huit acides supérieurs (Fig.5).

On peut traduire par des tableaux de Rf et Rg les résultats obtenus ; il faut toutefois noter que ces valeurs sont beaucoup moins utiles qu'en chromatographie en phase vapeur à cause du grand nombre de variables dont elles paraissent dépendre et parmi lesquelles il faut noter :

- la température (voisine de 16°),
- la durée de développement (entre 18 et 24 heures),
- la composition quantitative du solvant (qui peut évoluer dans le temps),

- la mise en équilibre du papier avec l'atmosphère de la cuve,
- le lot de papier utilisé.

Quoi qu'il en soit, l'emploi de témoins est indispensable dans l'analyse des mélanges inconnus et il évite d'avoir recours aux Rf (Tableaux IV et V).

II - PARTIE EXPERIMENTALE

A - CHROMATOGRAPHIE

On utilise la chromatographie descendante sur papier Whatman, à la température ambiante (voisine de 16°). L'acide ou le mélange d'acides soigneusement séché est pesé à la balance de précision (1/100e mg.). La prise de 0,100 g. est dissoute dans 10 cc. d'ammoniaque à 10 %. On prélève à la micropipette, 5 à 10 microlitres (μ 1) de cette solution qu'on porte sur le papier. Ce prélèvement contient donc 50 à 100 γ d'acides sous forme de sels d'ammonium. Le dispositif de révélation par la lumière ultra-violette permet de voir des taches contenant seulement 2,5 à 5 γ d'acides ; la quantité de départ est donc suffisante, même lorsque le mélange renferme plusieurs constituants.

La feuille de papier Whatman est utilisée dans le sens de la longueur ; les taches sont déposées à la micropipette sur la ligne de départ, espacées de 3 à 4 cm. et séchées à l'air chaud.

On dépose 5 μ l. pour les papiers Whatman n° 1 et 4, et 10 γ pour les papiers Whatman n° 3.

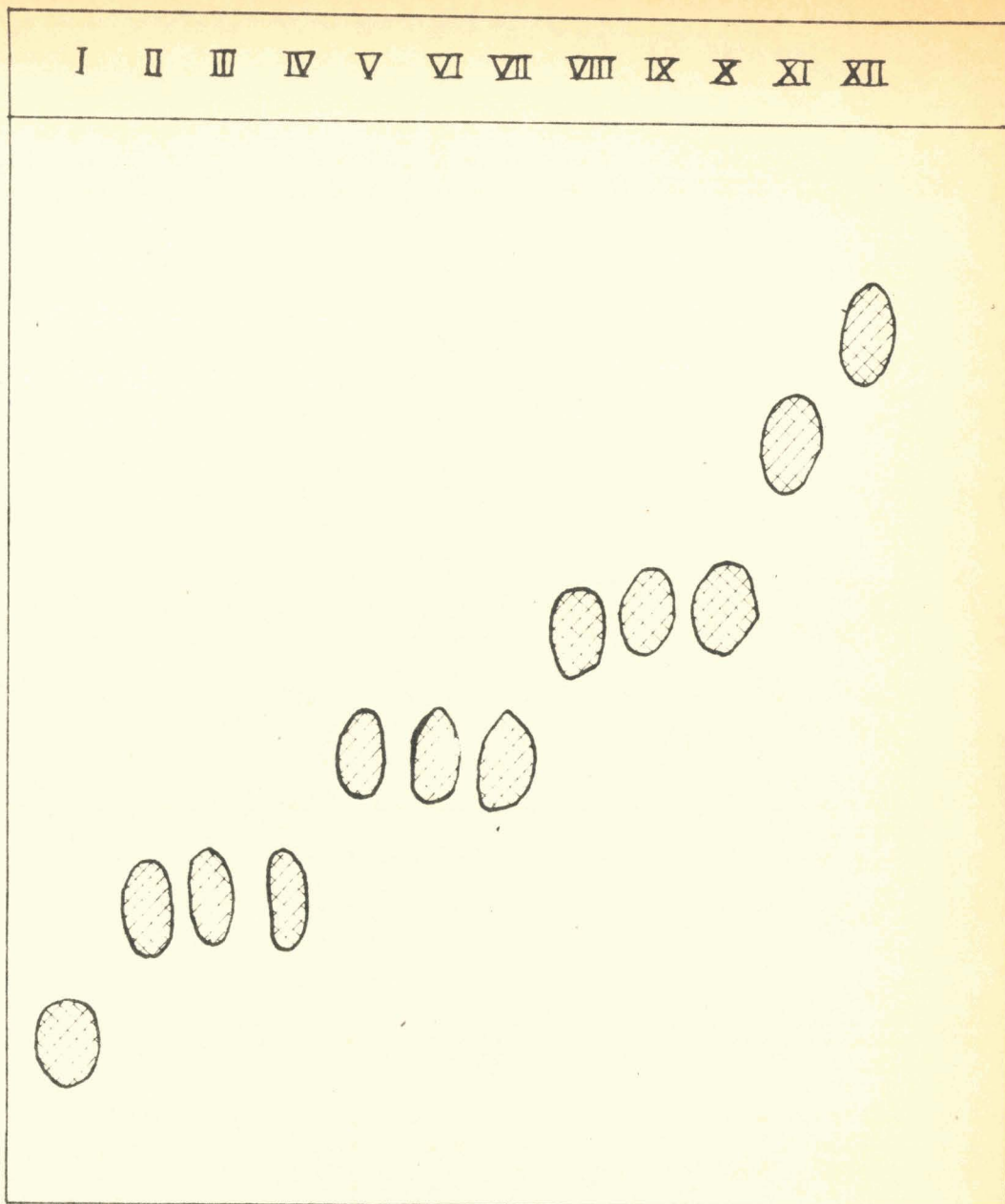


FIGURE I

Schéma de chromatogramme

dans le système phénol-isopropanol-acide formique - eau

présentant les douze acides benzèncarboxyliques

B -- SYSTEME PHENOL-ISOPROPANOL-ACIDE FORMIQUE -- EAU

On mélange :

5 cc. isopropanol,

10 cc. acide formique,

85 cc. phénol aqueux (préparé en dissolvant 950 g.
de phénol dans 100 cc. d'eau),

100 cc. d'eau.

Le liquide agité se sépare en deux couches. La couche supérieure est placée au fond de la cuve à chromatographie ; on lui ajoute quelques cg. de cyanure de potassium, créant ainsi une atmosphère d'acide cyanhydrique. Cette addition a pour but de complexer le fer éventuellement présent dans le papier, ce qui donnerait avec le phénol une coloration intense et gênante.

La couche inférieure sera versée dans le godet, après mise en place du papier (Whatman n° 1). Le développement dure 24 heures ; le séchage du papier à l'étuve est plus long qu'avec les autres systèmes de solvants à cause de la faible volatilité du phénol (Voir Chromatogramme n° 1).

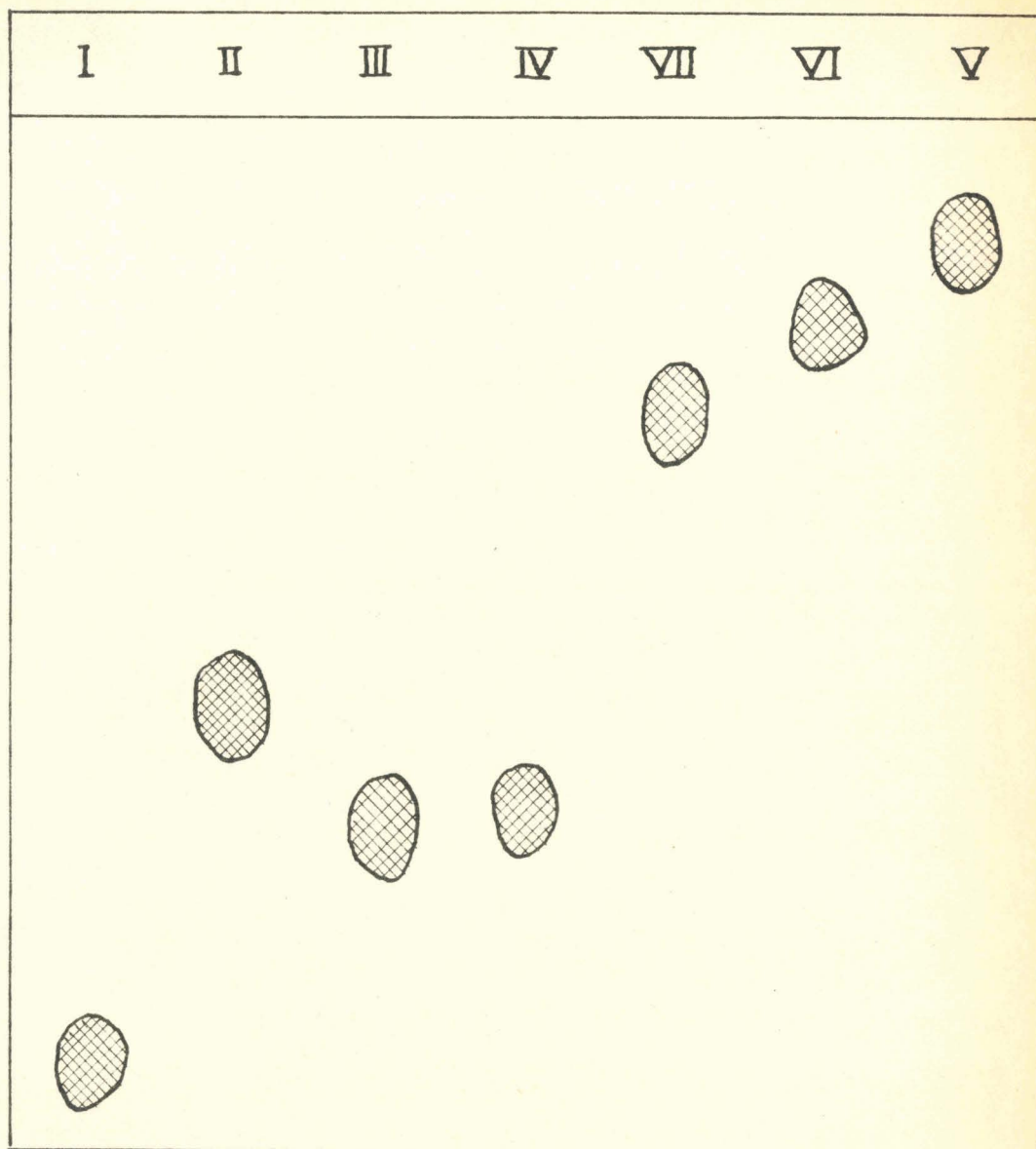


FIGURE 2

Schéma de chromatogramme dans le système d'éthanol-ammoniaque 70-30

Sur ce schéma sont présentés les acides :

benzoïque (I)	O. phtalique (II)	isophtalique (III)
téréphtalique (IV)	trimésique (VII)	trimellique (VI)
	hemimellique (V)	

C - SYSTEME ETHANOL-AMMONIAQUE

a) Système 70/30

70 volumes d'éthanol - 30 volumes d'ammoniaque ($d = 0,925$).

Le papier Whatman n° 3 est placé une nuit dans la cuve pour être saturé. On verse ensuite le solvant dans le godet et on laisse pendant 15 à 24 heures suivant le chromatogramme.

Si le mélange ne contient que les acides benzoïques et phtaliques, un développement de 15 h. est suffisant.

Si le mélange contient des tricarboxyliques, le développement de 15 h. est insuffisant. On a intérêt, dans le cas où notre mélange contient de l'acide benzoïque, à suivre le front du solvant car celui-ci migre très rapidement dans tout système solvant.

Les acides se trouvent à l'état de sels d'ammonium et dans ce système solvant, comme dans d'autres d'ailleurs, se dédoublent parfois en deux taches (exception : le système phénol).

Une étude a été faite sur l'acide trimésique ; celui-ci a été chromatographié en quantités importantes et sur plusieurs chromatogrammes à la fois. Cet acide, dans chaque chromatographie de grande durée (24 à 36 h.), se dédouble. On a découpé et élué séparément les deux taches et chromatographié de nouveau chaque tache. Ces chromatogrammes se dédoublent encore. Ceci montre que les deux taches ne sont pas dues à une impureté (Voir Chromatogramme n° 2).

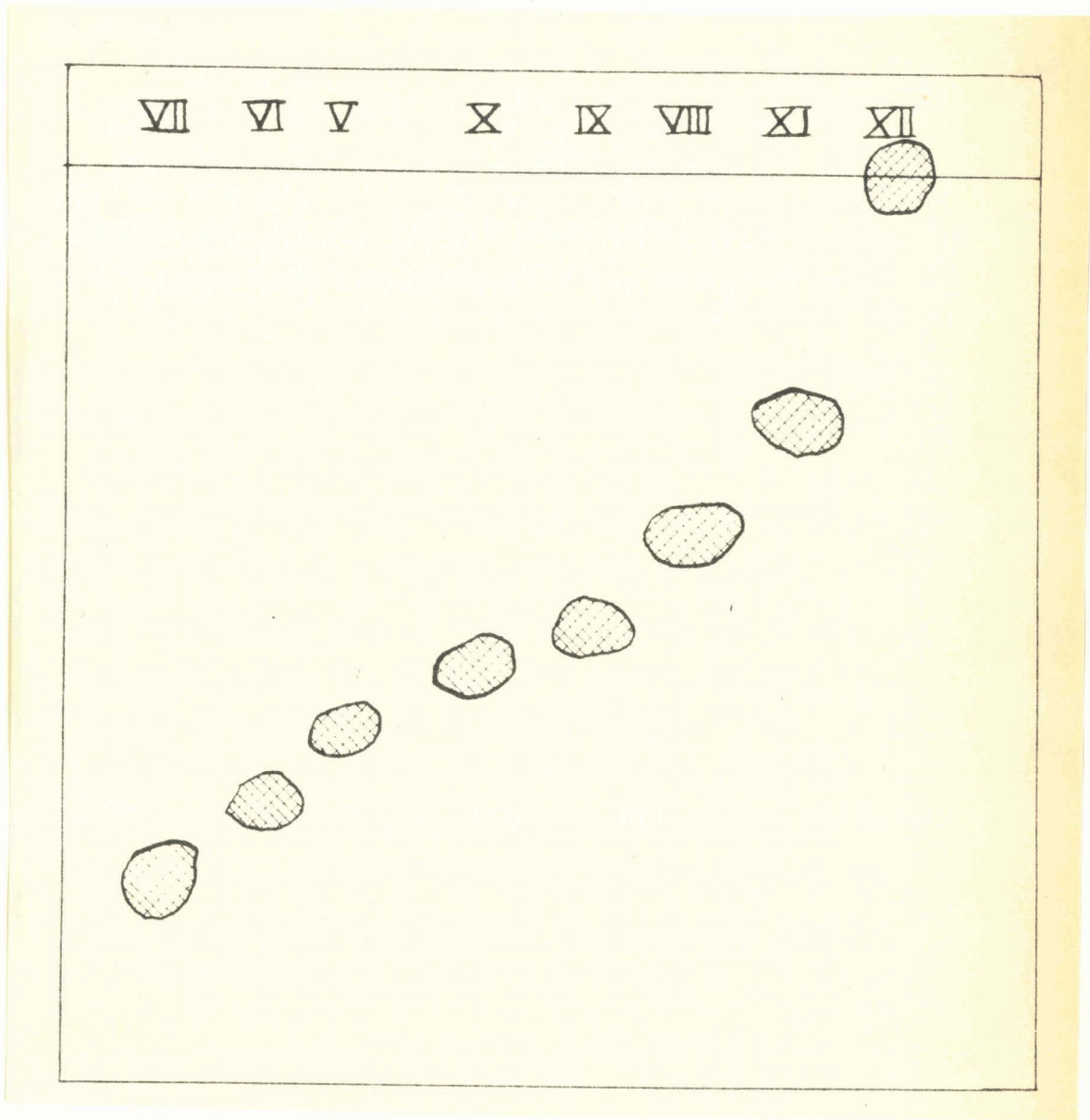


FIGURE 3

Schéma de chromatogramme dans le système

Ethanol-ammoniaque 50-50

présentant les huit acides supérieurs

b) Système 50/50

Ce système solvant est le seul qui a été utilisé jusqu'à présent, dans notre cas, mais à des teneurs d'eau différentes, par A.L. Clingan et D.A. Sutton (18) et par Beck (14) et Lederer (38).

On utilise le même procédé que dans (a), mais avec des volumes égaux d'éthanol et d'ammoniaque. Ce système ne sépare pas le couple prehnitique-mellophanique. L'acide mellique reste au point de départ.

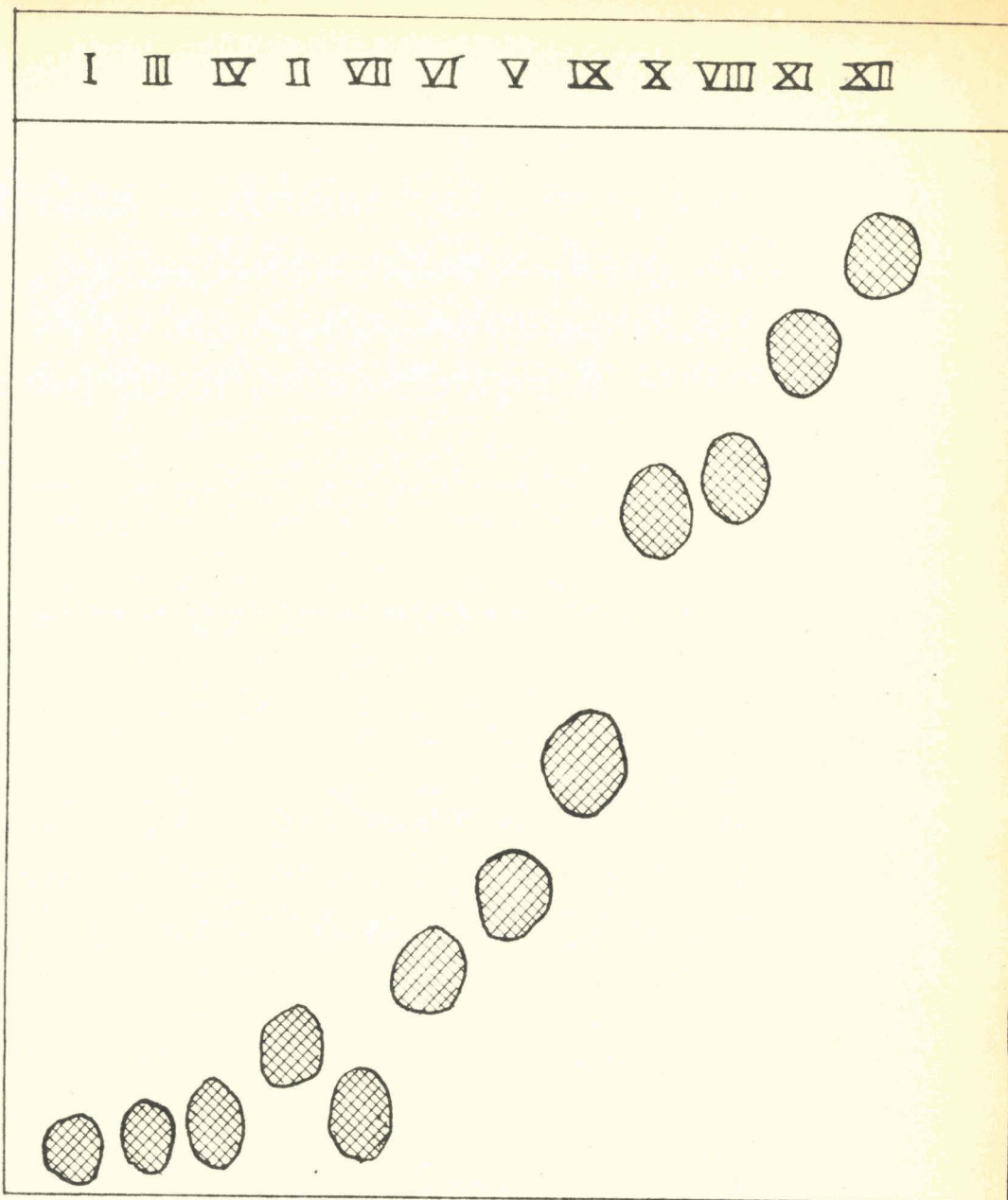


FIGURE 4

Schéma de chromatogramme dans le système

Buthanol-acide acétique - eau

présentant les douze acides benzèncarboxyliques

D - SYSTEME BUTANOL - ACIDE ACETIQUE - EAU

Le mélange :

40 cc. butanol,

10 cc. acide acétique,

50 cc. eau

se décante en deux couches ; la couche inférieure est placée au fond de la cuve pour saturation. Le papier Whatman n° 3 ou 4 est mis en place et on verse la couche supérieure dans le godet. Il semblerait que ce système solvant évolue au cours du temps, par formation d'acétate de butyle (Sanger 39). On note que les Rf dépendent de l'âge des solutions. La durée de développement varie de 18 à 24 heures. La forme des taches n'est pas toujours simple ; on remarque des traînées surtout dans le cas de l'acide mellophanique. La forme des taches dépend probablement de l'état d'ionisation des sels d'ammonium. Lederer (38). Sadivan (40). Leur centre géométrique est alors mal défini, ce qui ajoute à l'imprécision de Rg ou Rf.

Dans tous les cas, les cuves à chromatographie sont maintenues à une température aussi constante que possible et voisine de 16°.

Les papiers sont ensuite séchés à l'étuve à 100° et examinés dans l'obscurité, sous une lampe ultra-violette (Mineralight). Les taches sombres sont marquées au crayon. Leur position par rapport à la ligne du front de solvant et à la ligne de départ donne les valeurs des Rf. Leur centre géométrique est alors mal défini, ce qui ajoute à l'imprécision sur les Rf ou Rg.

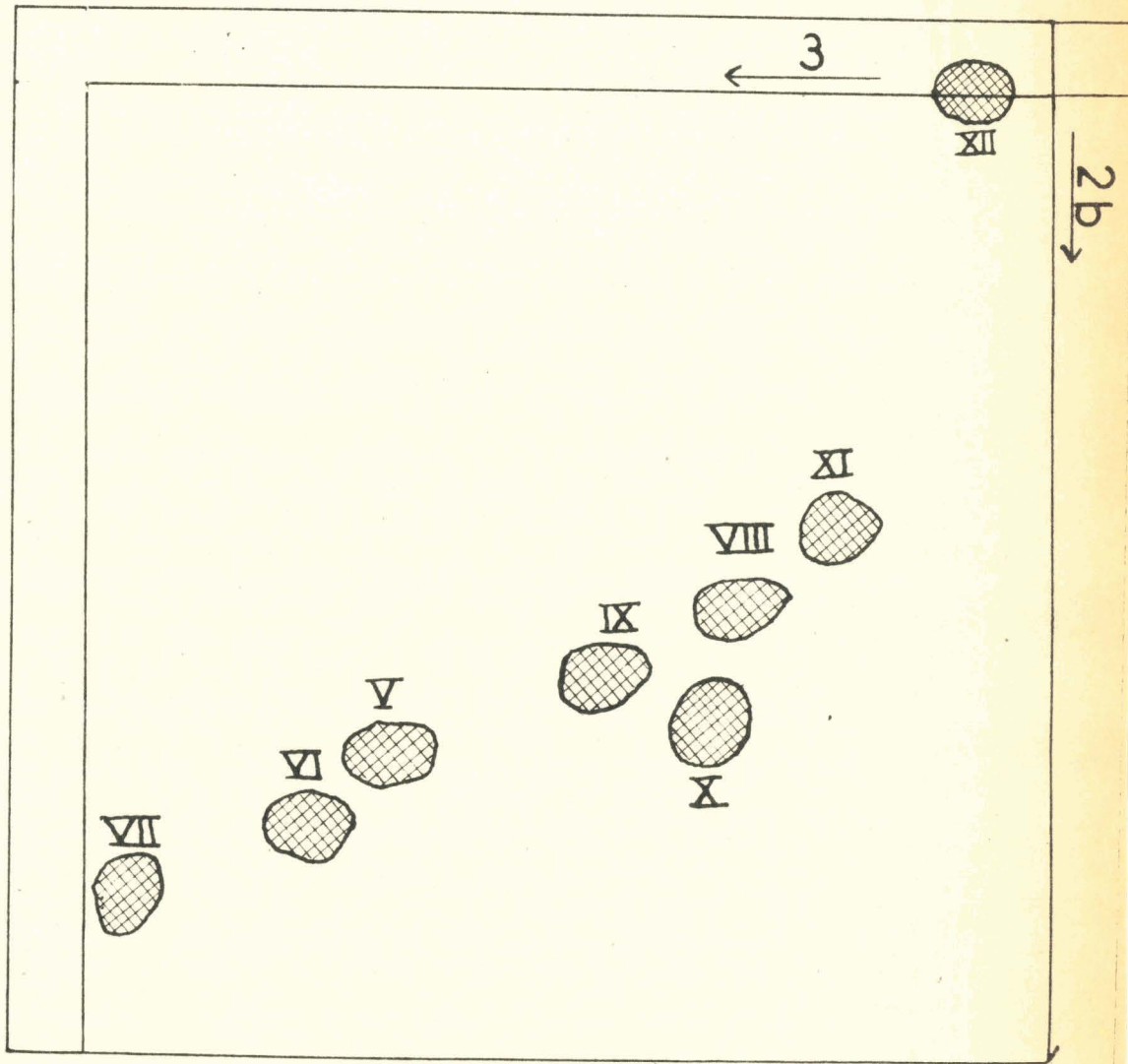


FIGURE 5

Schéma de chromatogramme bidimensionnel

1ère dimension : Butanol-acide acétique - eau

2ème dimension : Ethanol-ammoniaque (50-50)

E - CHROMATOGRAPHIE BIDIMENSIONNELLE (*)

La chromatographie bidimensionnelle a été réalisée pour la séparation des acides benzène-carboxyliques et nous avons obtenu de très bons résultats.

On dépose le mélange des huit acides supérieurs, en un seul point, sur la ligne de départ qui est définie de la manière suivante :

Dans le sens de la largeur, on trace une ligne horizontale, à 10 cm. du bord de la feuille ; à la même distance et dans le sens de la longueur, on trace une seconde ligne perpendiculaire à la première. On dépose le mélange au point d'intersection des deux lignes.

On chromatographie d'abord dans un sens, dans le système butanol (3) ; les acides migrent le long de la seconde ligne, dans le sens de la longueur. On sèche. On marque au crayon les taches qui servent alors de seconde ligne de départ dans le système éthanol-ammoniac (2-b). Les acides migrent dans l'autre sens ; seul, l'acide mellique reste sur la ligne de départ.

Les taches obtenues, après séchage et examen sous la lampe ultra-violette, sont assez rondes et régulières.

Cette méthode nous a donc permis de séparer les huit acides benzénecarboxyliques.

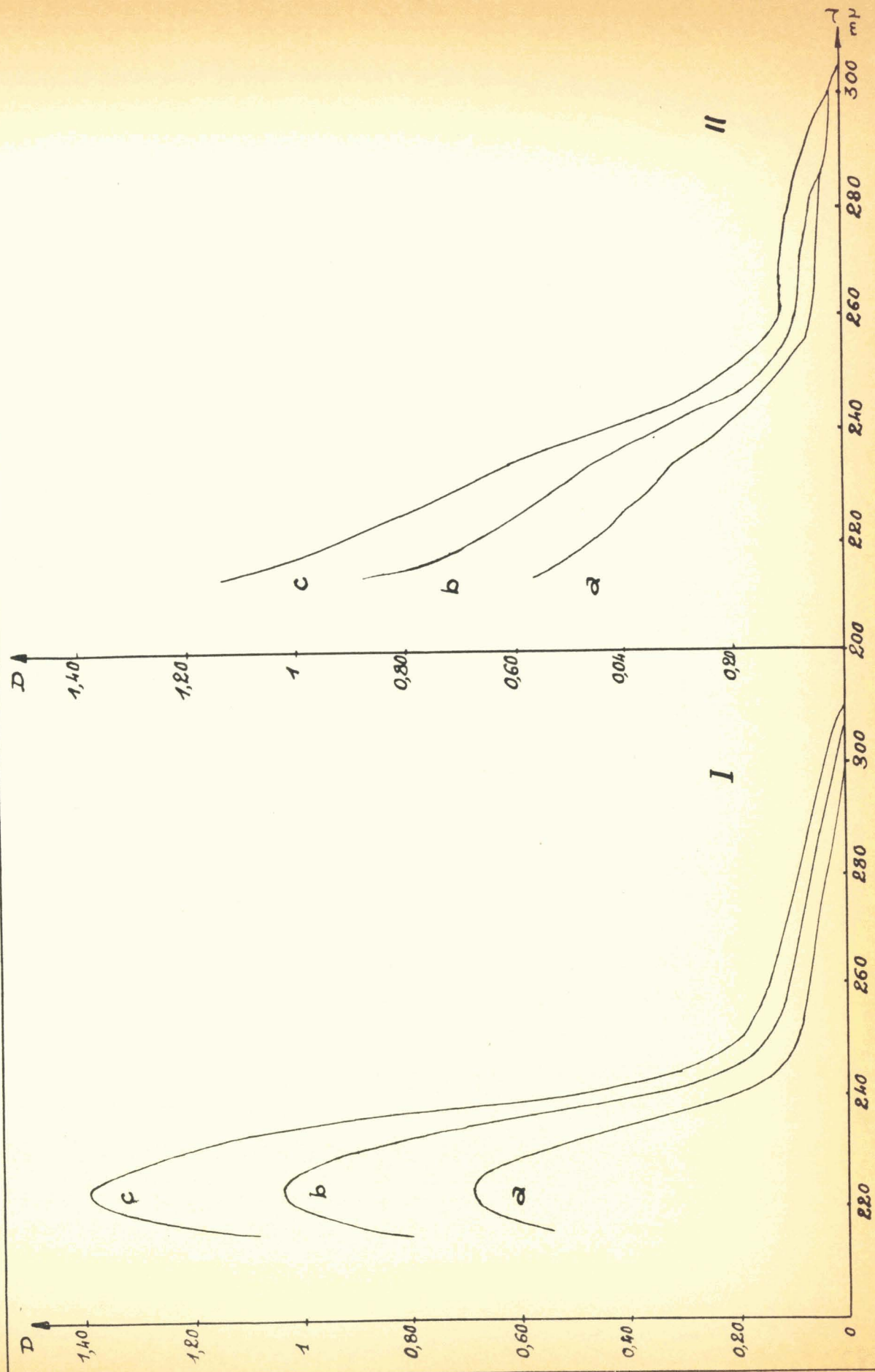
(*) La chromatographie bidimensionnelle a été exécutée dans un système solvant légèrement différent par M. VALADON, un peu avant ce travail.

T A B L E A U I V

ACIDES	SYSTEMES SOLVANTS	
	1 - (phénol...) Rf	3 - (Butanol...) Rf
Benzofique (I)	0,85 - 0,90	0,88 - 0,92
Téréphtalique (II)	0,80 - 0,81	0,83 - 0,88
Isophtalique (III)	0,80 - 0,81	0,85 - 0,89
Orthophtalique (II)	0,80 - 0,81	0,75 - 0,79
Trimésique (VII)	0,65 - 0,67	0,82 - 0,82
Trimellique (VI)	0,65 - 0,67	0,74 - 0,80
Hemimellique (V)	0,65 - 0,67	0,71 - 0,74
Mellophanique (IX)	0,48 - 0,50	0,59 - 0,62
Pyromellique (X)	0,48 - 0,50	0,30 - 0,37
Prenhitique (VIII)	0,48 - 0,50	0,26 - 0,30
Pentacarbo- xylique (XI)	0,30 - 0,34	0,18 - 0,24
Hexacarbo- xylique (XII)	0,18 - 0,22	0,09 - 0,12

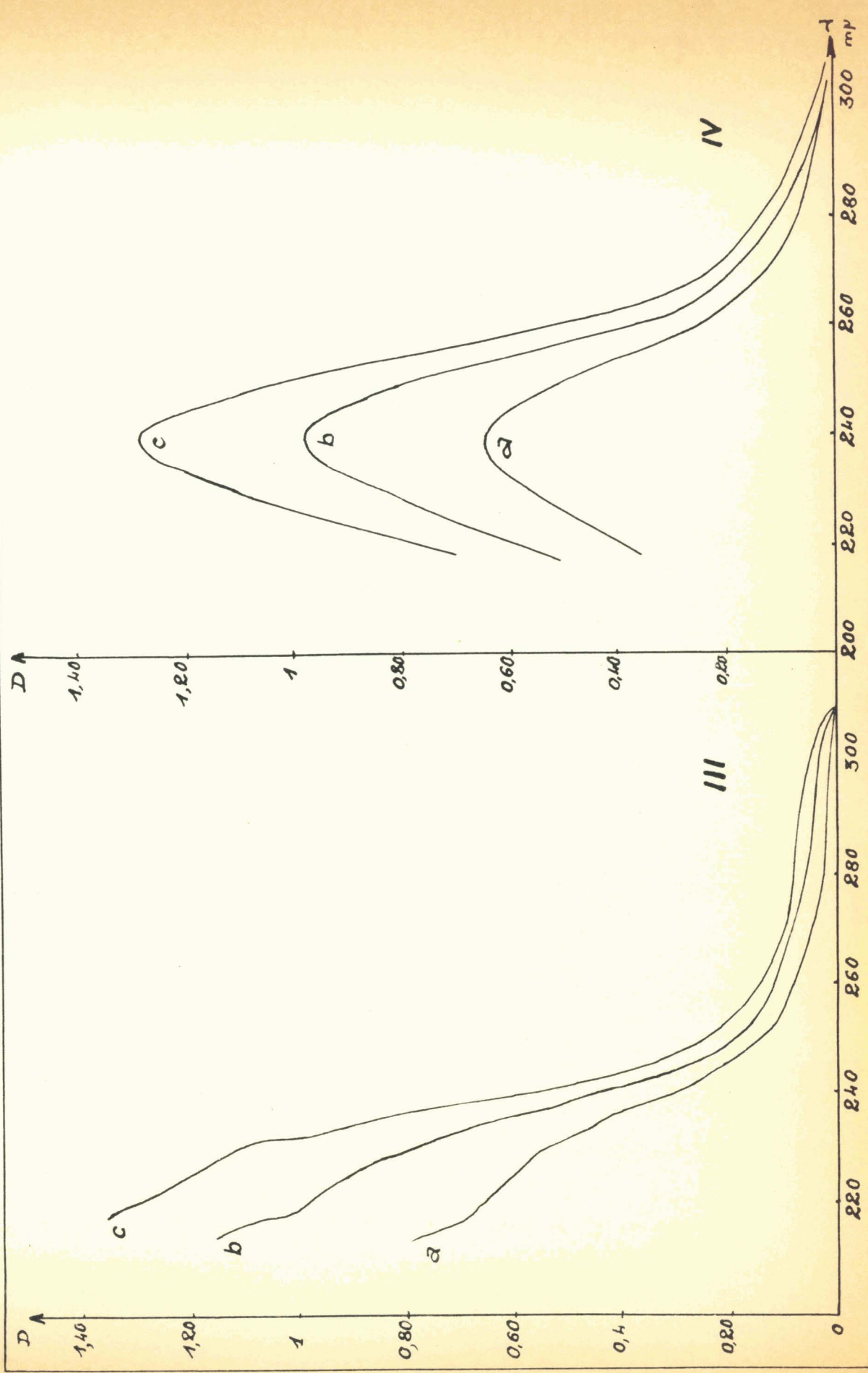
T A B L E A U V

ACIDES	R _g DANS LES SYSTEMES SOLVANTS	
	2-a	2-b
Benzoïque (I)	1,50 - 1,70	
Téréphtalique (IV)	1,13 - 1,20	
Isophtalique (III)	1,13 - 1,20	
Orthophtalique (II)	1	
Trimésique (VII)	0,30 - 0,50	1
Trimellique (VI)	0,25 - 0,42	0,90
Hemimellique (V)	0,17 - 0,34	0,80 - 0,84
Mellophanique (IX)		0,72 - 0,78
Pyromellique (X)		0,68 - 0,74
Prenhitique (VIII)		0,55 - 0,60
Pentacarbo- xylique (XI)		0,30 - 0,40
Hexacarbo- xylique (XII)		0,0
2-a Ethanol-ammoniaque 70/30		2-b Ethanol-ammoniaque 50/50

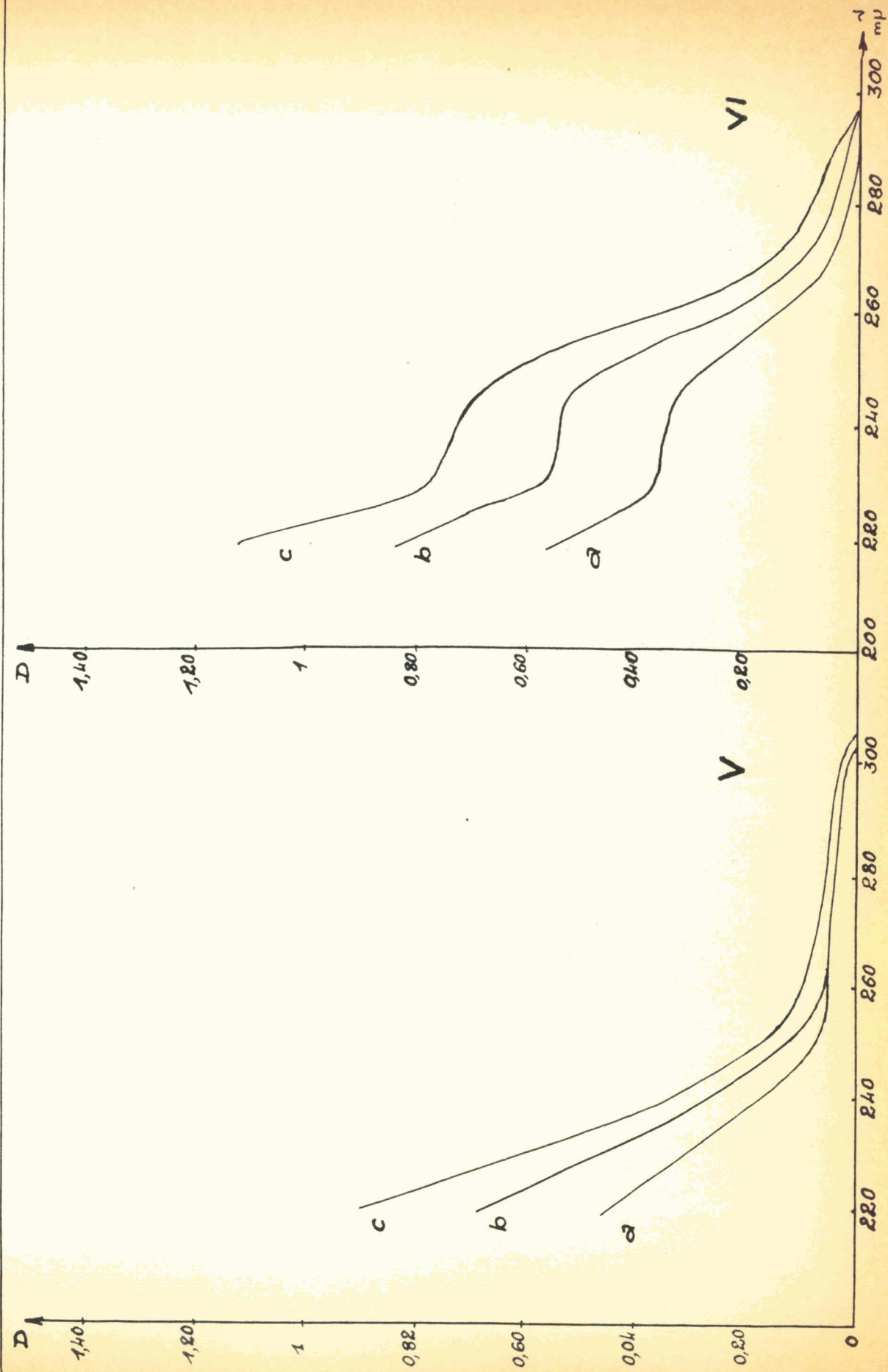


des acides Benzoïque (I) o.Phtalique (II)

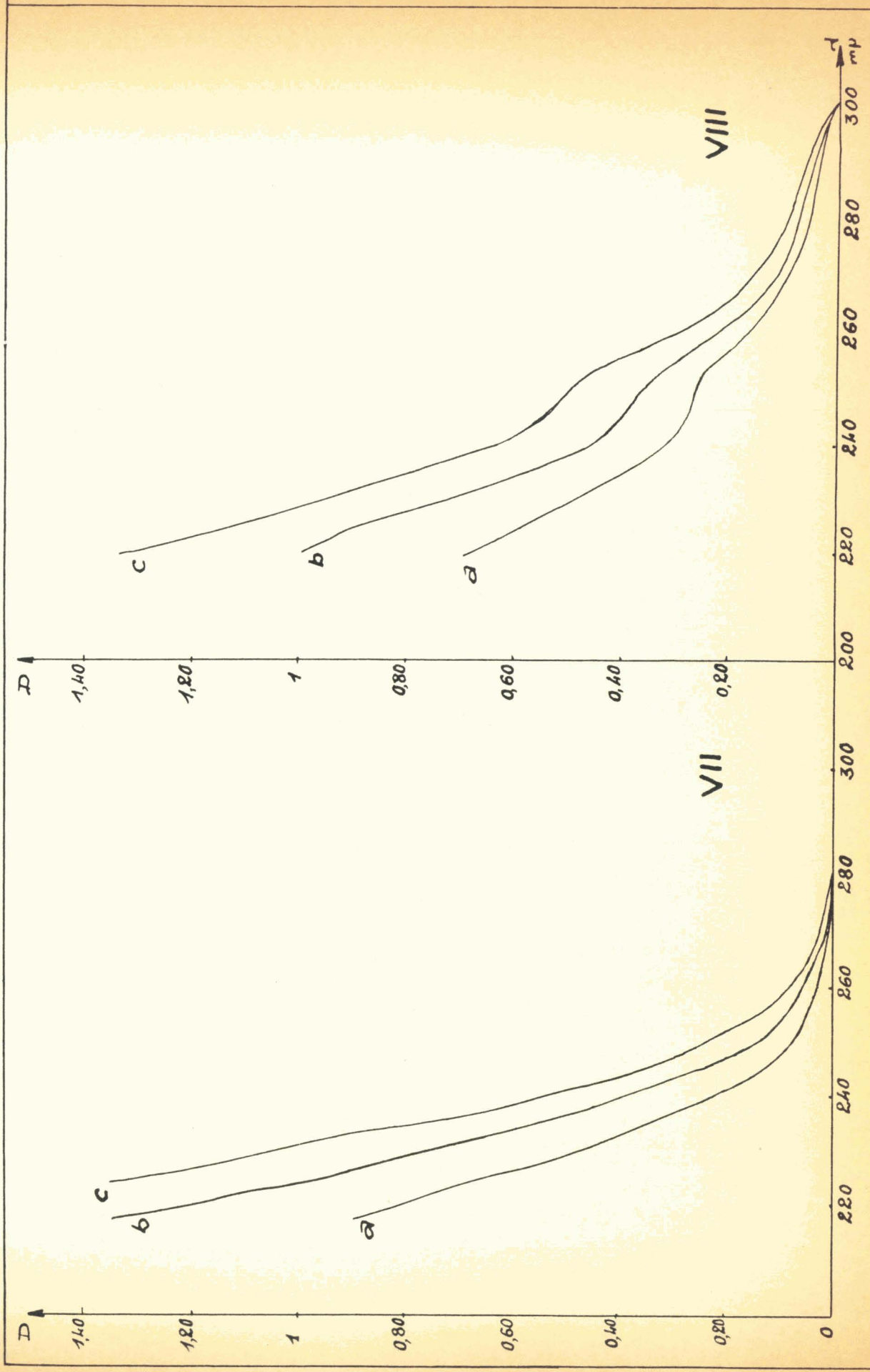
Spectres d'absorption ultraviolette.



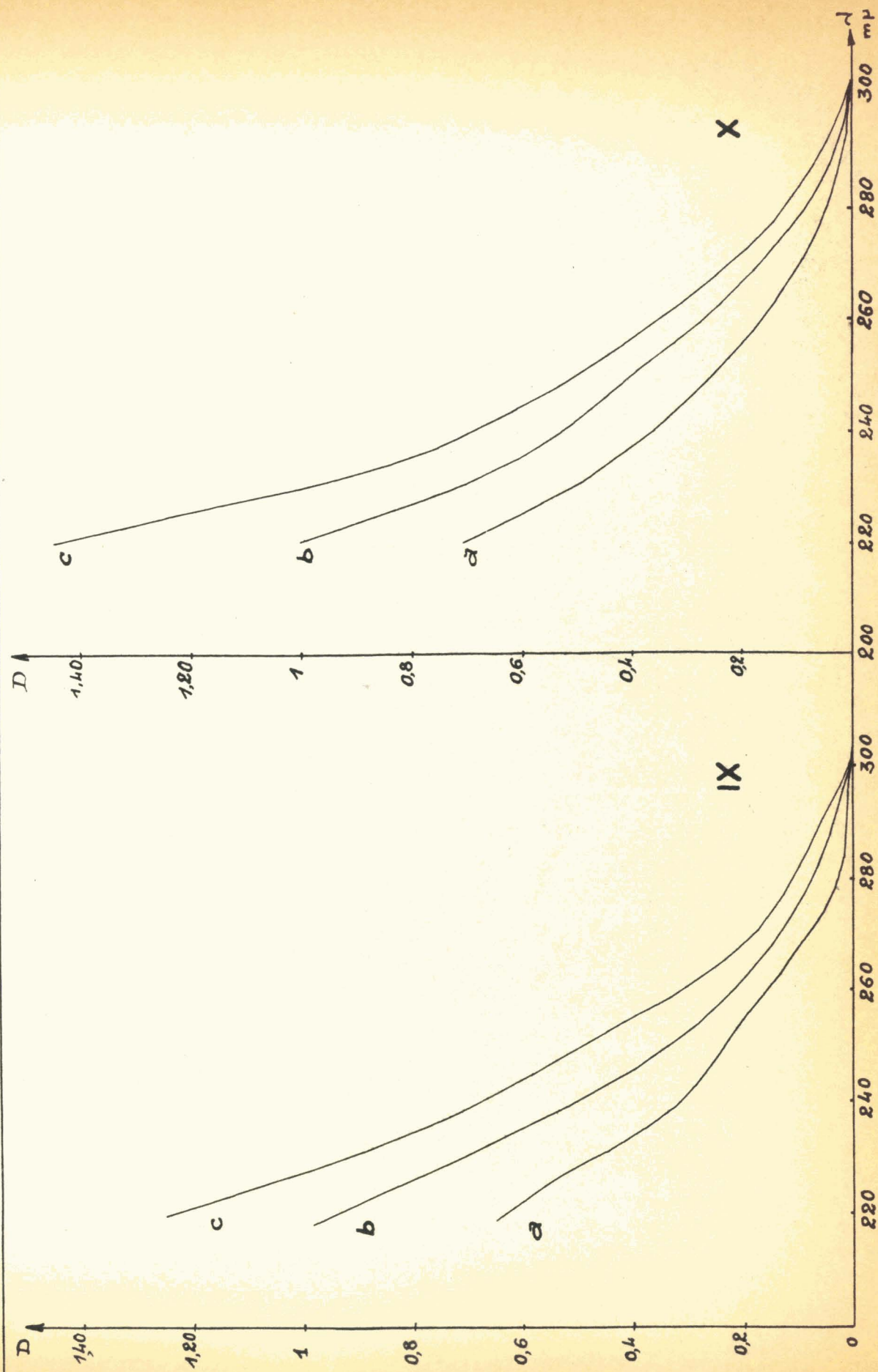
Spectres d'absorption ultraviolette des acides M phtaliques(III) et P phtalique.(IV)



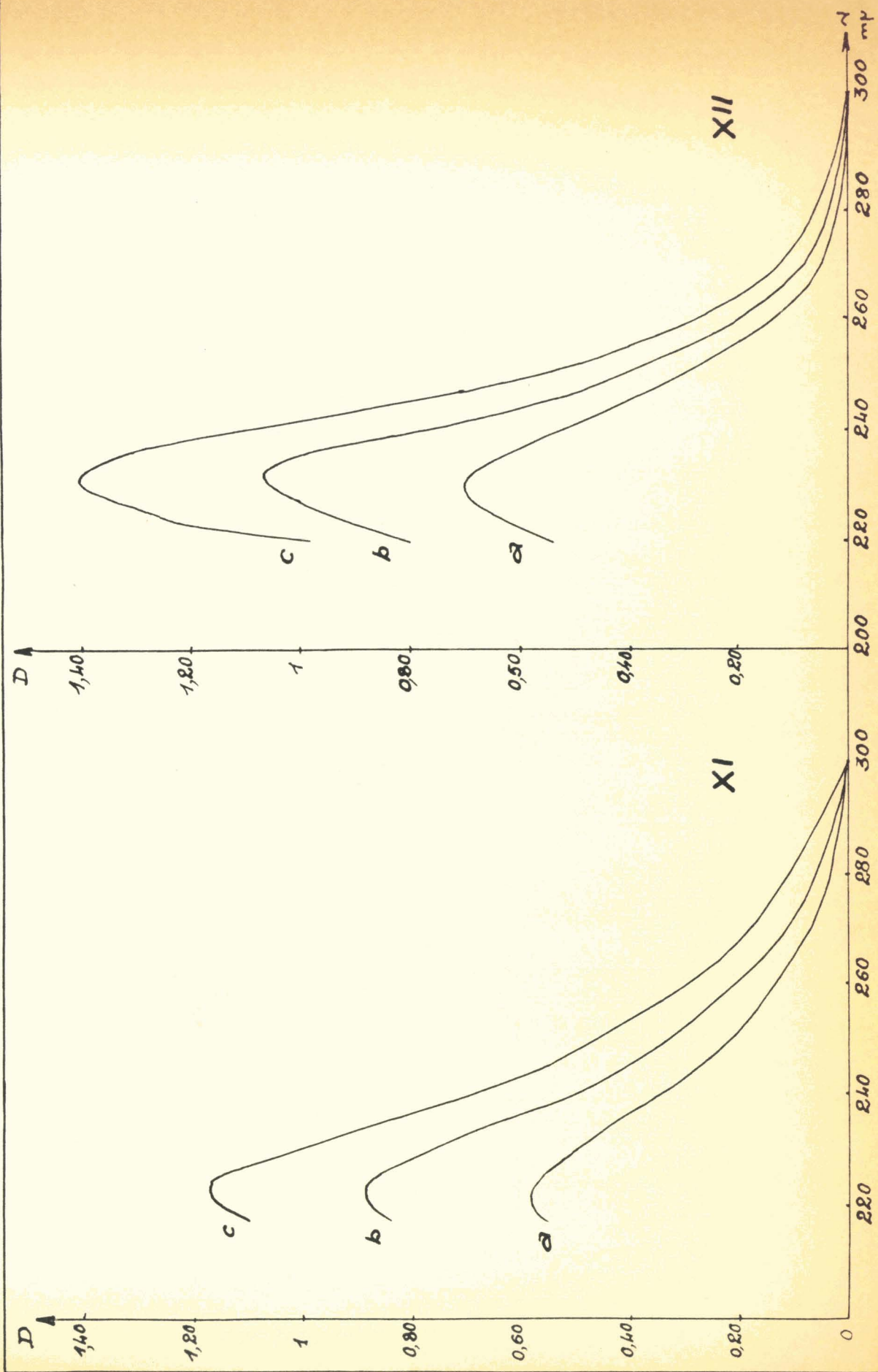
Spectres d'absorption ultraviolette des acides Hemimellique (V) et Trimellique (VI)



Spectres d'absorption ultraviolette des acides Trimesiques (VII) et Prenhitique (VIII)



Spectres d'absorption ultraviolette des acides Mélophanique et Pyromellique.



Spectres d'absorption ultraviolette des acides Penta (XI) Hexa (XII) carboxyliques

III - CHROMATOGRAPHIE QUANTITATIVE

L'analyse qualitative qui précède peut être rendue quantitative grâce à la propriété connue des acides aromatiques, d'absorber fortement l'ultra-violet. Une tache contenant un seul acide dans le chromatogramme est découpée et traité par la soude diluée. Le spectre ultra-violet de cette solution permet de calculer la masse d'acide portée par la tache, connaissant le spectre d'une solution étalon d'acide dans la soude à la même concentration.

Des essais préliminaires ont montré que les pertes d'acide au cours de la chromatographie ne dépassent pas 10 % (Voir Tableaux VI et VII):

Les spectres des solutions sodiques (soude N/100) des 12 acides benzèncarboxyliques ont été tracés pour les concentrations de 10, 15 et 20 mg/l. (voir spectres). On peut se demander si ces spectres

correspondent aux acides ou à leurs ions carboxyliques, car l'acidité de certains carboxyles est très faible. Les données de Maxwell et Partington (41) sur les constantes d'acidité, nous permettent de penser que, dans la soude N/100 et aux concentrations d'acides employées, l'ionisation des carboxyles est complète.

On note que les spectres obtenus diffèrent sensiblement de ceux qu'ont publiés Nathan, Bergman, Ruoff et Howard (42) pour les acides non ionisés. Le déplacement de l'absorption vers le violet par salification est bien connu.

Les taches contenant un mélange de deux acides non séparés peuvent être analysés de la même façon.

On découpe dans le papier un rectangle circonscrivant la tache et on en extrait l'acide par une solution de soude N/100 (10 cc. de soude N/100 pour une tache renfermant environ 100 γ d'acide).

On découpe, à proximité de la tache, un rectangle de papier de dimensions semblables et on le traite de la même façon (témoin).

On remplit l'une des cuves du spectrophotomètre avec la première solution (5 cc. environ) et l'autre avec la deuxième. Il suffit alors de prendre la densité optique de la première solution par rapport à la deuxième, pour être à même de tracer par points le spectre de l'acide.

Pour un dosage, on doit connaître le spectre de l'acide pur correspondant (voir spectres) en solution sodique N/100:

La densité optique, à une seule longueur d'onde, choisie évidemment dans une région de forte absorption, suffit en principe, car :

$$D = k c l$$

D = densité optique
c = concentration en corps absorbant
l longueur de la cuve
k = coefficient dépendant de la longueur d'onde.

Pour deux solutions d'un même corps, à la même longueur d'onde :

$$\frac{D}{D'} = \frac{c}{c'}$$

En fait, il y a intérêt à vérifier pour plusieurs longueurs d'ondes. Pour vérifier la précision de la méthode, on a chromatographié quelques acides purs et comparé la masse dosée à la masse initiale (Tableaux VI et VII). On note que l'erreur relative dépasse rarement 10 % et qu'elle est encore réduite en faisant plusieurs déterminations à des longueurs d'ondes différentes.

Nous avons noté que certaines taches contenaient deux acides non séparés. Le dosage reste possible, bien que moins précis, si l'on a les spectres des deux acides purs. Soient, en effet, a et b les deux acides; λ_1 et λ_2 deux longueurs d'ondes pour lesquelles les densités optiques des solutions, contenant les acides purs et le mélange, sont respectivement :

λ_1	λ_2
D_1	D_2
D_{a1}	D_{a2}
D_{b1}	D_{b2}

on a les relations suivantes :

$$D_1 = (K_{a1} c_a + K_{b1} c_b) l$$

$$D_2 = (K_{a2}c_a + K_{b2}c_b) l$$

$$D_{a1} = K_{a1}c'_a l$$

$$D_{a2} = K_{a2}c'_a l$$

$$D_{b1} = K_{b1}c'_b l$$

$$D_{b2} = K_{b2}c'_b l$$

Ce système contient 6 équations et 6 inconnues : K_{a1} , K_{a2} , K_{b1} , K_{b2} , c_a et c_b ; car, par définition, c'_a et c'_b sont connus. Il donne donc facilement c_a et c_b .

Exemple numérique : tache contenant les iso et téréphtaliques.

On a : $l = 1 \text{ cm.}$, a = isophtalique, b = téréphtalique.

Solutions d'acides purs : $c = c'_a = c'_b = 10 \text{ mg/l.}$

A 230 m μ :

$$D = 0,53$$

$$D = 0,57$$

$$K = 0,53/10 = 0,053$$

$$K = 0,57/10 = 0,057$$

A 240 m μ :

$$D = 0,30$$

$$D = 0,65$$

$$K = 0,30/10 = 0,030$$

$$K = 0,65/10 = 0,065$$

Mélange iso + téré (c_a et c_b) :

A 230 m μ :

$$D = 0,545$$

A 240 m μ :

$$D = 0,475$$

D'où les équations :

$$0,545 = 0,053 c_a + 0,057 c_b$$

$$c_a = 4,82 \text{ mg/l.}$$

$$0,475 = 0,030 c_a + 0,065 c_b$$

$$c_b = 5,09 \text{ mg/l.}$$

T A B L E A U V I

RECUPERATION DES ACIDES APRES CHROMATOGRAPHIE

ACIDES	λ	mg/l.	λ	mg/l.
Benzoïque (I)	223	9,54 mg/l.	230	9,66 mg/l.
Orthophtalique (II)	225	9,75	230	9,60
Téréphtalique (IV)	238	9,56	240	10,15
Hémimellique (V)	226	10,—	230	10,15
Trimellique (VI)	230	10,8	240	9,18
Trimésique (VII)	225	9,72	230	10,30
Prenhitique (VIII)	225	10,16	232	10,20
Pentacarbo- xylique (XI)	223	10,17	230	9,80

Les teneurs initiales sont de 10 mg/l. dans tous les cas

T A B L E A U V I I

RECUPERATION DES ACIDES APRES CHROMATOGRAPHIE BIDIMENSIONNELLE

ACIDES	$\lambda_{m\mu}$	mg/l.	$\lambda_{m\mu}$	mg/l.
Hemimellitique (V)	226	9,14 mg/l.	230	9,66 mg/l.
		10,8		10,10
Trimellique (VI)	230	10	236	9,80
		11		10,60
Mellophanique (IX)	228	8,17	238	8,82
		8,40		9,40
Prenhitique (VIII)	226	10,10	232	10,01
		9,32		10,60
Pyromellique (X)	226	10,80	232	10,50
		11		10,70
Pentacarbo- xylique (XI)	224	10,18	230	10,20
		10,80		10,35
Hexacarbo- xylique (XII)	228	9,40	230	9,80
		10,40		8

Les teneurs initiales sont de 10 mg/l. dans tous les cas

Le mélange de départ contenait 5 mg/l. de chacun des deux acides. On remarque que la proportion et la quantité totale (somme : 9,91 mg/l.) sont retrouvées.

Les spectres des 12 acides benzèncarboxyliques purs, en solution sodique N/100 et aux trois concentrations de 10, 15 et 20 mg/l. (voir spectres) appellent les remarques suivantes : seuls, les acides benzoïque, téréphtalique, pentacarboxylique et mellique (I, IV, XI, XII) présentent un maximum dans le domaine de longueur d'ondes exploré (210 à 310 μ) : Les spectres des autres acides sont peu caractéristiques et il n'est pas possible de tirer une règle quelconque sur l'influence du nombre de carboxyles sur les spectres.

Ces mesures ont été faites au spectrophotomètre Jobin et Yvon.

CONCLUSION

Nous espérons avoir montré, au cours de ce travail, l'importance de la chromatographie, dernière venue dans les laboratoires de chimie ; c'est maintenant une technique tout à fait classique et cependant en pleine évolution.

La chromatographie de partage sur papier nous a permis de mener à bien la séparation des acides benzèncarboxyliques que nous avons à étudier.

TROISIEME PARTIE

TERPHENYLES ALKYLES

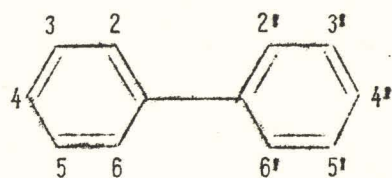
Dans ce chapitre, nous avons voulu étudier surtout la chimie des terphényles, qui est assez mal connue jusqu'à présent.

Les terphényles sont pourtant connus depuis très longtemps comme sous-produits dans la préparation du diphényle, par pyrolyse du benzène.

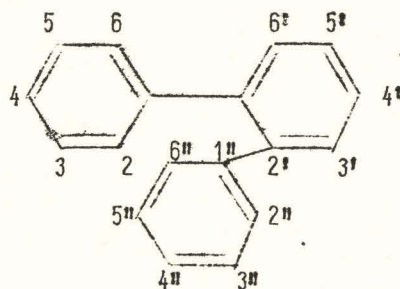
Certains auteurs ont préparé et étudié leurs dérivés, nitrés et bromés ; certains autres ont préparé les dérivés acétylés et benzoylés par la réaction de Friedel et Crafts ; mais ce procédé n'a pu être utilisé pour la préparation des dérivés éthylés et méthylés.

Nous avons préparé le p. terphényle ; au cours de cette préparation, nous avons pu nous procurer du terphényle brut industriel. Ainsi, nous avons étudié les propriétés physiques et chimiques des terphényles ; ensuite, nous avons réalisé leur alkylation.

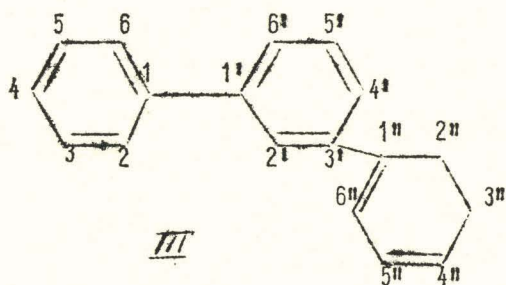
I - SYNTHÈSE ET ALKYLATION DES DIPHENYLE ET TERPHENYLES



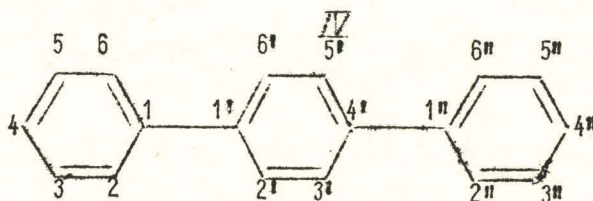
I



II



III



IV

Le tableau ci-dessus présente le diphenyle (I) et les trois isomères du terphényle : ortho-terphényle (II), méta-terphényle (III) et para-terphényle (IV) avec la convention adoptée par chemical Abstracts:

A) DIPHENYLE, TERPHENYLES, TERPHENYLE BRUT

a) LE DIPHENYLE

Le diphenyle est un composé extrêmement stable. Son point de fusion est de 70°C et son point d'ébullition est de 266°C. Il est préparé industriellement par deshydrogénation pyrolytique du benzène.

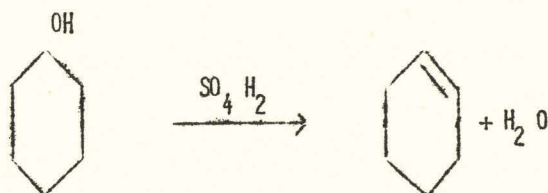
Il absorbe fortement dans l'ultraviolet et son spectre a été réalisé dans l'éthanol 95°. Il présente un maximum vers 250 m μ (voir figure 7).

b) SYNTHÈSE DU p.TERPHENYLE

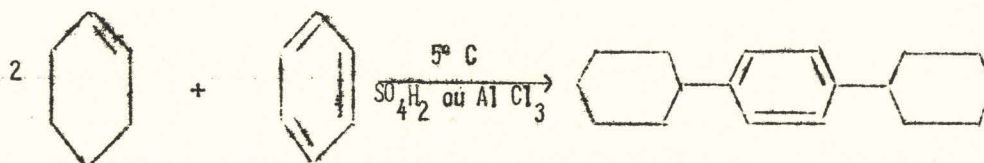
Nous avons réalisé la synthèse du p.terphényle, selon les étapes suivantes :

1ère étape : Préparation du cyclohexène :

On prépare le cyclohexène par deshydratation du cyclohexanol en présence de l'acide sulfurique concentré ; avec un rendement de 80 %. Sa pureté a été contrôlée par chromatographie en phase vapeur, colonne B, appareil Perkin-Elmer.



2e étape : Préparation du 1,4 dicyclohexylbenzène



Cette cyclo-alkylation a été réalisée en présence de l'acide sulfurique ou du chlorure d'alumine (43, 44, 45).

1) Préparation du 1,4 dicyclohexylbenzène en présence de l'acide sulfurique

On fait agir le benzène (0,9 mole) sur le cyclohexène en excès, placé dans le ballon à réaction, avec le catalyseur (60 cc. de SO₄H₂ concentré).

La température du ballon atteint 5°C et on fait tomber, goutte à goutte, le benzène en agitant fortement, pendant 4 heures. On maintient la température aux environs de 5°C en refroidissant dans la glace.

Après hydrolyse, lavage et décantation, on obtient le 1,4 dicyclohexylbenzène avec un rendement de 20-25 %.

On recristallise celui-ci dans l'éthanol 95° et son point de fusion est de 104°-105°C.

2) Préparation du 1,4 dicyclohexylbenzène en présence du chlorure d'Alumine

L'alkylation du benzène par le cyclohexène se fait en présence de sulfure de carbone et du chlorure d'alumine ; on utilise les quantités suivantes :

100 g. Al Cl₃

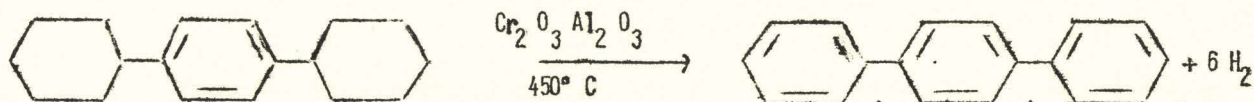
200 g. CS₂

165 g. Cyclohexène

78 g. C₆ H₆ benzène

La réaction se fait en suivant le même mode opératoire que dans l'étape précédente, à une température voisine de 20°C. On obtient le 1,4 dicyclohexylbenzène avec un rendement de 20% (46).

3e étape : Deshydrogénation du 1,4 dicyclohexylbenzène en p.terphenyl



La deshydrogénation du 1.4 dicyclohexylbenzène en p.terphényl se réalise à 450°C sur le catalyseur chrome-Alumine, préparé selon le procédé (47).

On fait dissoudre 8 gr. de dicyclohexylbenzène dans 30 cc de benzène et on fait passer 4 fois la solution obtenue sur le catalyseur, jusqu'à ce qu'on obtienne du p.terphényle pur.

La quantité d'hydrogène recueillie est égale à celle indiquée par la théorie. Le catalyseur se désactive assez facilement ; on le régénère après chaque manipulation en faisant passer un faible courant d'oxygène pendant 4 heures à 450-480°C.

Le terphényle ainsi obtenu est ensuite recristallisé et son point de fusion est de 212-213°C.

Son spectre d'absorption a été réalisé dans l'éthanol à 95° ; il présente un maximum à 276 m μ et ce spectre est en accord avec les données de (48, 49, 50, 51) (Voir figure 7).

La deshydrogenation s'effectue en faibles quantités, étant donné qu'on fait passer une solution de terphényle à 25 % à une vitesse de 35 cc/h. De plus, on doit passer 4 fois cette solution sur le catalyseur, lequel doit être régénéré après chaque manipulation.

L'étude des propriétés du terphényle et de son alkylation nécessitait des quantités importantes de produit. Nous avons pu nous procurer du terphényle brut ; le terphényle industriel est un sous-produit de la préparation du diphényle.

c) ANALYSE DU TERPHENYLE BRUT

Une analyse par cristallisation fractionnée dans le benzène et dans l'alcool nous montre que le mélange est constitué par 50-55 % du méta, 30-35 % du para-terphényle. Les eaux mères de la cristallisation dans l'éthanol contiennent une huile qui est sans doute l'orthoterphényle. On l'en a extraite par l'éther de Pétrole. L'orthoterphényle constitue 5 à 10 % du mélange. Celui-ci contient aussi un peu de diphényle et un faible résidu.

Une analyse par distillation fractionnée du mélange, sous pression réduite de 15 mm.Hg, nous a donné de moins bons résultats. Cette analyse a été complétée par les courbes d'absorption ultra-violette de chaque fraction : la fraction I indique la présence du diphényle ; la fraction II la présence de l'ortho et du méta-terphényl ; les fractions III et IV sont constituées par du méta pur. La V et la VI contiennent du méta et du para.

Distillation du terphényle "brut"

Tb	TE	Pour Hg.	Fractions en poids
200	160	15	I 19 g.
210	170	15	
220	200	15	
225	205	15	II 57 g.
230	210	15	
233	215	15	III 52 g.
235	220	15	
240	222	15	
240	225	15	IV 137 g.
245	296	15	
260	230	15	V 62 g.
280	260	15	
300	280	15	VI 50 g.
320	290	15	

a) PROPRIETES DES TERPHENYLS

Les terphényles sont des solides dont les points de fusion diffèrent sensiblement l'un de l'autre. Ainsi, l'ortho fond à 55°C, le méta à 90°C et le para, comme le laisse prévoir sa structure, a un point de fusion très élevé : 212-213°C.

Les points d'ébullition varient dans le même ordre ; l'orthoterphényle a un point d'ébullition de 330-335°C ; le méta : 360 à 365°C et le para 380-385°C. Le paraterphényle a le point d'ébullition le plus élevé.

Ils sont assez denses, surtout le paraterphényle. Leurs solubilités dans les solvants organiques, au contraire, croissent du para à l'orthoterphényle. L'ortho est très soluble dans le benzène et le chloroforme. En général, ils sont tous plus solubles dans le benzène, moins soluble dans le chloroforme et le sulfure de carbone, peu solubles dans l'éthanol.

Les spectres des terphényles ont été réalisés dans l'éthanol 95° à une concentration de 5 mg. par litre. Les maxima obtenus sont en accord avec ceux indiqués par (48, 49, 50, 51) : 236 m μ pour l'ortho, 250 m μ pour le méta, 276 m μ pour le paraterphényle (voir figure 7). Nous remarquons que le maximum du paraterphényle et celui du diphényle sont à 250 m μ . Le maximum de l'orthoterphényle se déplace vers l'ultra-violet et, au contraire, celui du paraterphényle vers le visible. Ceci est dû à l'influence de charges créées par la substitution du diphényle aux différentes positions ortho, méta, para.

- (1) o-terphényle
- (2) m-terphényle
- (3) diphényle
- (4) p-terphényle

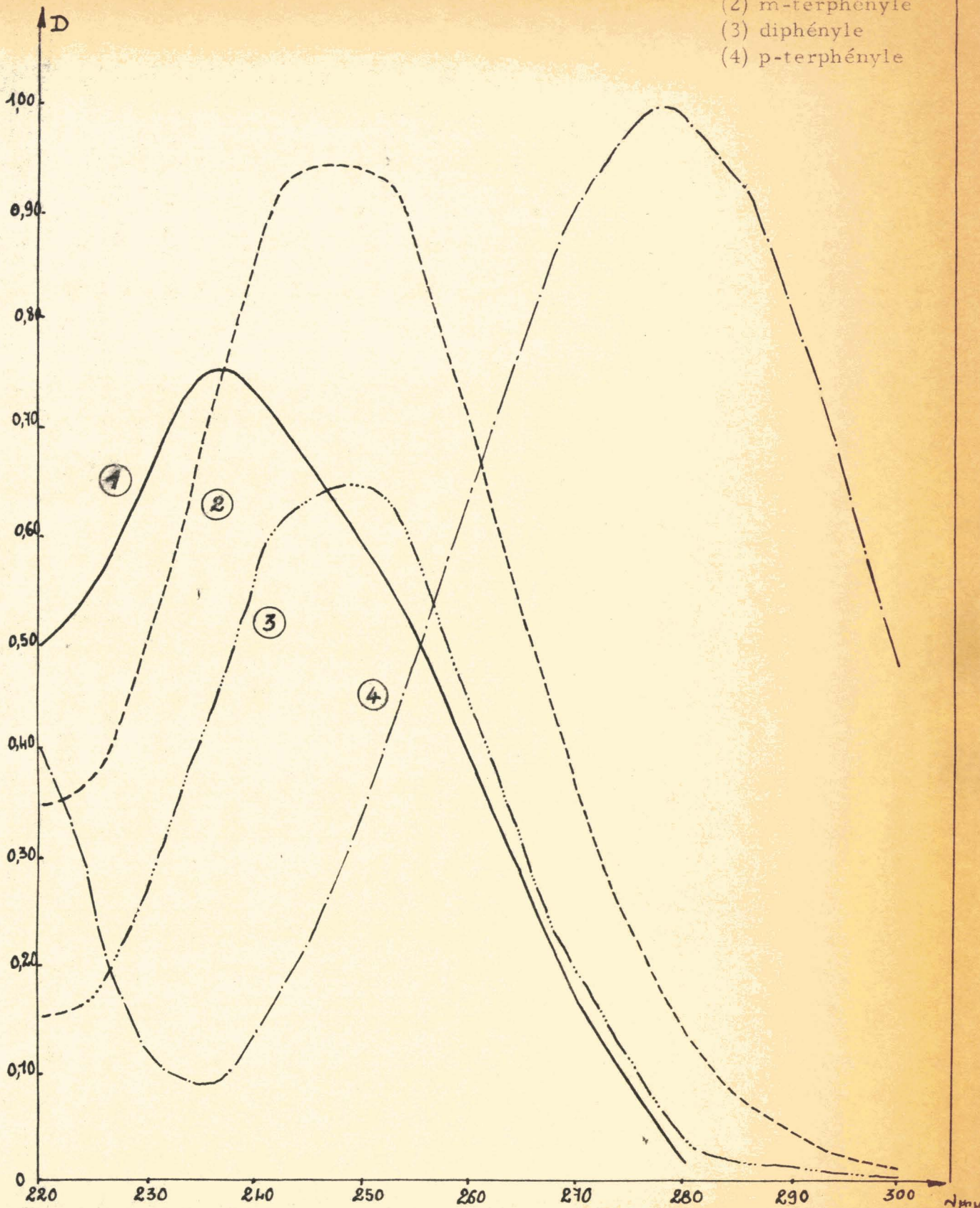


Figure 7

Les terphényles se décomposent assez difficilement. Les points d'éclair et les points de flamme sont relativement élevés. Les liaisons c-c qui unissent les noyaux sont extrêmement stables. Le plus stable des 3 isomères semblerait être le méta. Ceci est prouvé par l'analyse du terphényle brut, sortant du four dans la pyrolyse du benzène, car il contient une grande partie du métaterphényle.

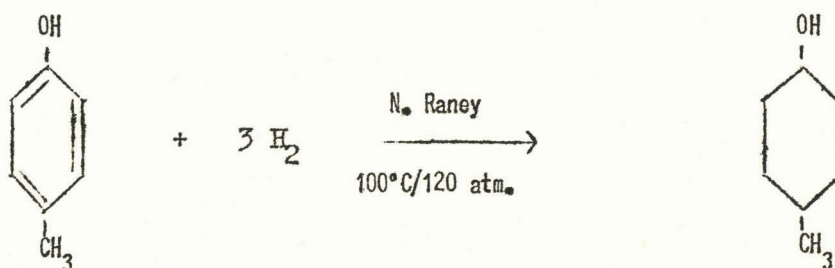
e) ISOMERISATION DU P. TERPHENYLE

Nous avons vérifié cette stabilité du terphényle en réalisant l'isomérisation suivante : on dissout 10 gr. de para-terphényle pur dans 100 cc. de benzène. On y ajoute 5 à 7 gr. de $AlCl_3$. On chauffe à reflux le benzène en agitant pendant 6 heures. Après hydrolyse et décantation, on récupère un terphényle qui est un mélange de méta et de para. Le pourcentage du méta doit être supérieur à 50 %.

B - SYNTHÈSE DU DIMETHYL 4:4th TERPHENYLE

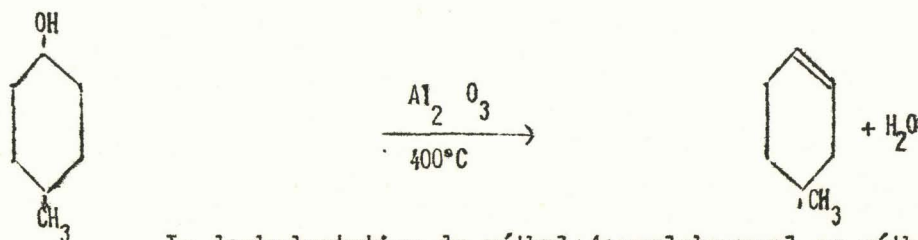
Nous avons essayé de préparer les dérivés méthylés du para-terphényle par synthèse. Nous avons réalisé les étapes suivantes :

a) Hydrogénation du paracrésol



L'hydrogénation a été totale. Le produit obtenu est distillé et son point d'ébullition est de 175°C.

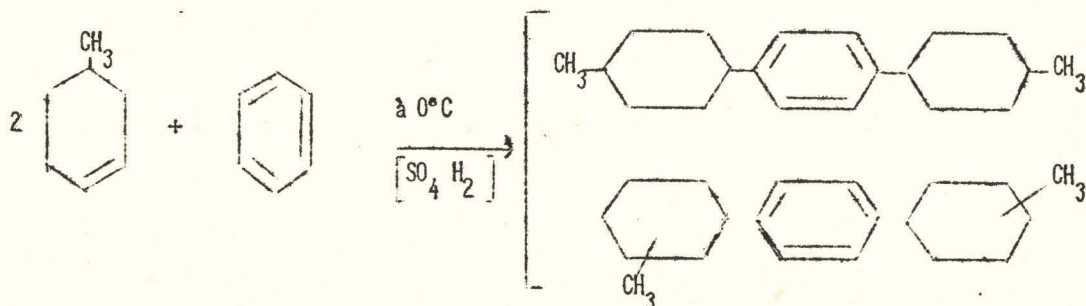
b) Deshydrogénation du méthyl.4.cyclohexanol en méthyl.4.cyclohexène



La deshydratation du méthyl.4.cyclohexanol en méthyl.4.cyclohexène se pratique à 400°C sur Alumine. Après deux passages successifs, la totalité de cet alcool est transformée en méthyl.4.cyclohexène dont le point d'ébullition est de 104°C. Le rendement de la réaction est de 85 % en produit distillé. Sa pureté a été contrôlée par chromatographie en phase vapeur, colonne B, appareil Perkin-Elmer.

c) Cycloalkylation du benzène

On alkyle le benzène par le méthyl:4:cyclohexène ainsi obtenu en présence de l'acide sulfurique concentré (52):



Cette réaction a été réalisée de la manière suivante :

On fait tomber, goutte à goutte, le mélange cyclohexène benzène (2 moles cyclohexène et 1 mole benzène) dans 500 cc. d'acide sulfurique concentré refroidi dans la glace. Aussitôt le contenu du ballon prend une coloration jaune et, après deux heures d'agitation, un composé solide apparaît.

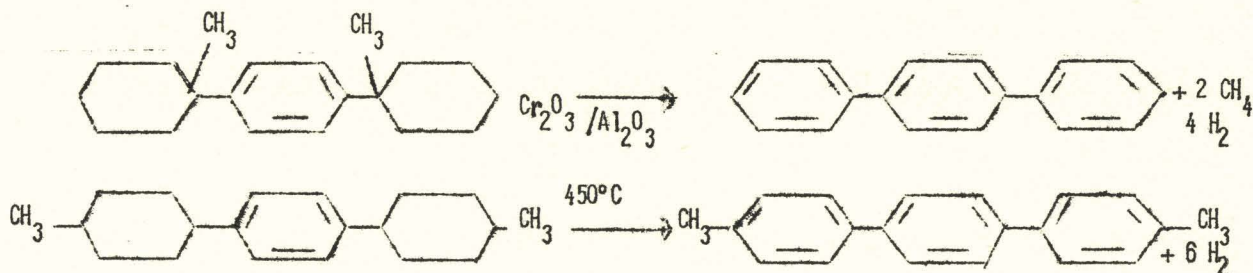
Le solide est filtré, lavé, recristallisé dans l'éthanol.

L'analyse du carbone et de l'hydrogène est en accord avec les formules des di(méthyl cyclohexyl) benzènes que nous proposons.

Théorie : H₂ = 11,11 % C = 88,88 %

L'analyse donne H₂ = 10,98 et 11,31 C = 88,39 et 88,64.

d) Deshydrogénation du di(méthyl cyclohexyl)benzène



La deshydrogénation a été réalisée selon la méthode (52). On fait une solution du di(méthyl cyclohexyl)benzène dans le benzène et on fait passer cette solution sur le catalyseur chrome-Alumine à 450°C. Après plusieurs passages de cette solution, on obtient un solide qui est un mélange du diméthyl 4'4" p. terphényl et du p.terphényl.

On purifie le diméthyl 4'4" p.terphényle par recristallisation.

L'analyse des gaz montre la présence du méthane à une proportion de 8-10 %. Donc la quantité de diméthyl dicyclohexyl benzène a des positions autres que 4 4' et assez faible. Ceci le prouve en plus la faible proportion du paraterphényl obtenue.

C) ETUDE D'ALKYLATION DES TERPHENYLES ET DIPHENYLE

Nous allons étudier, ici, l'alkylation des terphényles par la réaction de Friedel et Crafts, qui n'a pas encore été appliquée dans ce cas, en vue de préparer les dérivés méthylés et éthylés des terphényles.

Les dérivés méthylés ont déjà été obtenus par synthèse - et non pas par alkylation - tandis que les dérivés éthylés sont inconnus.

Leur obtention nous a conduits à réaliser les essais suivants.

a) ALKYLATION DU PARA-TERPHÉNYLE

1) Méthylation du para-terphényle

L'alkylation du para-terphényle par le bromure de méthyle nous a conduits à des produits inattendus dont la composition et la structure sont assez obscures.

Les premiers essais de méthylation ont été réalisés sur du p.terphényle pur dissout dans le sulfure de carbone, en présence de chlorure d'aluminium. L'agent méthylant est le bromure de méthyle, qu'on fait barboter dans le ballon à réaction pendant six heures à reflux du sulfure de carbone.

Après hydrolyse du produit de la réaction par l'acide chlorhydrique à 10 %, on obtient un produit solide rouge, assez stable. Ce composé est presque insoluble dans les solvants organiques et son point de fusion est de 250-260°C. Sa décoloration est presque impossible et son aspect est totalement différent du diméthyl 4,4".p.terphényle que nous avons préparé par synthèse.

Des essais de méthylation du p.terphényle dans le nitrobenzène ont donné des résultats assez semblables.

2) Ethylation du para terphényle

Il ressort des résultats précédents que l'on n'a pas pu obtenir les dérivés méthylés, toutefois nous n'avons pas renoncé et nous avons tenté d'appliquer ce procédé à la préparation des dérivés éthylés.

La première difficulté rencontrée fut encore celle du solvant : nous avons essayé le sulfure de carbone et le nitrobenzène, tous

deux ont donné de très mauvais résultats.

Nous avons alkylé le p-terphényle en utilisant un grand excès d'agent alkylant, le bromure d'éthyle qui a remplacé le solvant.

Voici le procédé suivant lequel nous avons opéré :

Dans un ballon tricol, muni d'un moteur d'agitation, d'un réfrigérant à eau surmonté d'un condenseur glace-sel et d'un appareil absorbeur des gaz sortants, on met le p-terphényle, le chlorure d'aluminium et une quantité importante de bromure d'éthyle:

35 g. de p-terphényle

35 g. de chlorure d'aluminium

250 g. de bromure d'éthyle.

On procède à une agitation vigoureuse du mélange et on ajoute le catalyseur par petites portions en 4 fois pendant 2 heures.

La réaction se fait à la température ambiante ; une quantité importante d'acide bromhydrique se dégage et le contenu du ballon prend aussitôt une coloration rouge.

Après avoir agité pendant quatre heures, on hydrolyse le produit obtenu, par l'acide chlorhydrique à 10 % ; on obtient deux couches :

une couche organique très dense,

une couche aqueuse.

La couche organique contient un solide en suspension qu'on filtre, dont le poids est de 5 gr.

On lave la couche organique, on sèche sur chlorure de calcium et on distille l'excès de bromure d'éthyle. Il reste dans le ballon un produit visqueux et collant. La distillation de ce dernier a donné des

éthyles para terphényles dont les points d'ébullition vont de 380 à 450°C, sous une atmosphère (par extrapolation):

Distillation I

(*) T b	(*) T E	P mm.Hg.	Fractions Indices de réfraction Poids
270	265	19	I
275	270	19	$n_D^{20} = 1,612$
280	275	19	p = 12 g.
285	280	19	II
295	290	19	$n_D^{20} = 1,608$
300	295	19	p = 16 g.
300	298	19	III
310	300	19	$n_D^{20} = 1,605$
320	310	19	p = 8 g.
Résidu			p = 4 g.
Pertes			<u>4 g.</u>
Total			44 g.

La fraction I contient du solide en suspension dans le liquide visqueux.
 La fraction II contient un liquide visqueux.
 La fraction III contient un liquide très visqueux presque solide.
 Nous avons fixé 5 à 6 moles de bromure d'éthyle par mole de p.terphényle.

(*) T b = température du ballon.
 T E = température de passage au sommet de la colonne.

b) ALKYLATION DU META TERPHENYLE

Nous avons réalisé l'alkylation du méta terphényle en suivant le même mode opératoire que dans le cas du p.terphényle ; on uti-

lise le même appareil, les mêmes quantités de réactifs qui sont les suivantes :

35 g. de m.terphényle

35 g. de chlorure d'aluminium

250 g. de bromure d'éthyle.

Dans les essais d'éthylation du p.terphényle, nous avons mis le catalyseur en plusieurs fractions ; cela n'est pas commode : on reçoit de l'acide bromhydrique chaque fois qu'on débouche le ballon.

Ainsi, nous avons ajouté le catalyseur en même temps que le m.terphényle et le bromure d'éthyle.

On agite vigoureusement et régulièrement : l'opération dure quatre heures.

Après hydrolyse, lavage et distillation de l'excès de bromure d'éthyle, nous avons remarqué que les éthyl.m.terphényles ont exactement le même aspect que les éthyl.p.terphényles.

Distillation II

T b	T E	P mm.Hg.	Fractions Indices de réfraction Poids
270	250	17	I $n_D^{20} = 1,593$
280	265	17	p = 10 g.
285	270	17	II $n_D^{20} = 1,592$
295	285	17	p = 17 g.
300	290	17	III $n_D^{20} = 1,591$
310	305	17	p = 34 g.
Résidu			p = 4 g.

L'alkylation du m.terphényle se pratique donc dans les mêmes conditions que celle du p.terphényle, mais peut-être avec plus de facilité.

Les éthyl.m.terphényles obtenus ont le même aspect et la même viscosité. En effet :

La fraction I contient du liquide visqueux,

la fraction II contient encore du liquide visqueux,

la fraction III contient un liquide très visqueux, presque solide.

Nous remarquons que l'aspect des éthyl.p.terphényles et éthyl.m.terphényles sont voisins mais que, par contre, les indices diffèrent sensiblement.

Nous avons fixé 6 à 7 moles de bromure d'éthyle par mole de m.terphényle.

c) ALKYLATION DU TERPHENYLE "BRUT"

Nous avons défini la composition du terphényle brut : il contient sensiblement 50-55 % de méta, 30-35 % de para, 5-10 % d'ortho-terphényle et un peu de diphényle.

L'éthylation du terphényle "brut" a été pratiquée en suivant exactement le même mode opératoire et en utilisant les mêmes quantités et le même appareil que dans le cas du p.terphényle.

La première fraction contient du solide en suspension dans un liquide. Ce liquide est moins visqueux que tous les éthyl.terphényles que nous avons vus jusqu'à présent ; il est constitué probablement des éthyl-diphényles et éthyl-ortho-terphényles.

La deuxième fraction contient un liquide visqueux, semblable à celui de la fraction I des éthyl.m.terphényles.

La troisième fraction contient un liquide plus visqueux.

Distillation III

T b	T E	P mm.Hg.	Fractions Indices de réfraction Poids
260	250	16	I
270	260	16	$n_D^{20} = 1,593$
280	265	16	p = 13 g.
285	270	16	II
290	275	16	$n_D^{20} = 1,596$
295	280	16	p = 25 g.
300	285	16	
305	290	16	III
310	295	16	$n_D^{20} = 1,598$
315	300	16	p = 18 g.
Résidu			4 g.
Pertes			<u>2 g.</u>
Total			62 g.

Nous avons fixé 5 à 6 moles de bromure d'éthyle par mole de bromure d'éthyle par mole de terphényle "brut".

Donc cette alkylation est générale, aussi bien dans le cas du para que dans celui du méta et celui d'un mélange de terphényles.

Dans les conditions que nous venons de préciser, cette alkylation s'est faite avec une facilité remarquable, sans aucun effet thermique.

La décomposition par l'acide chlorhydrique à 10 % ne présente aucune difficulté. Les éthyl-terphényles se trouvent en solution dans le bromure d'éthyle.

L'alkylation du terphényle "brut" par l'éthylène sous pression en présence de catalyseurs - acide phosphorique - a été essayée. La réaction n'a donné aucun résultat : nous n'avons récupéré que du terphényle.

d) ETHYLATION DU DIPHENYLE

L'éthylation du diphenyle a été réalisée par Adam (53,54), en faisant tomber du bromure d'éthyle sur le diphenyle fondu en présence de chlorure d'aluminium.

Nous avons repris ce travail et avons opéré dans les mêmes conditions que dans le cas des terphényles - ce qui rend la manipulation plus facile. On utilise les quantités suivantes :

30 g. de diphenyle,

30 g. de chlorure d'aluminium,

100 g. de bromure d'éthyle.

On mélange le tout dans le ballon à réaction et on agite pendant quatre heures. Après hydrolyse, lavage et décantation, on obtient une couche organique moins visqueuse que dans le cas des terphényles. On distille le bromure d'éthyle en excès ; on obtient, après rectification sous pression réduite, du diphenyle non alkylé et des éthyl-diphényles.

Les éthyl-diphényles sont des liquides très limpides et peu visqueux dont les points d'ébullition varient de 280 à 350°C. Leurs indices de réfraction sont : $n_D^{20} = 1,570$ et $n_D^{20} = 1,585$.

Distillation IV

T b	T E	P mm.Hg.	Fractions Indices de réfraction Poids
150	110	0,8	I
150	115	0,8	$n_D^{20} = 1,585$
152	120	0,8	p = 4 g.
160	122	0,8	II
165	125	0,8	$n_D^{20} = 1,573$
175	130	0,8	p = 6 g.
180	135	0,8	III
185	139	0,8	$n_D^{20} = 1,570$
190	145	0,8	p = 6 g.
200	150	0,8	
Résidu			4 g.
Pertes			<u>1 g.</u>
Total			21 g.

Nous avons donc trouvé une méthode d'alkylation des terphényles. Nous avons obtenu des éthyl-terphényles et des éthyl-diphényles polysubstitués, dont la structure est assez complexe.

II - ESSAIS DE DETERMINATION DES STRUCTURES DES ETHYL-TERPHENYLES

Nous allons tenter de déterminer, ici, la structure des éthyl-terphényles obtenus par alkylation dans les cas précédemment étudiés.

A) PAR LES PROPRIETES PHYSIQUES ET CHIMIQUES

Nous avons comparé les propriétés physiques des éthyl-terphényles obtenus par fractions de distillation des éthyles p. et m.terphényles.

Nous avons observé les faits suivants :

- l'alkylation du p.terphényle dans la fraction I donne un solide ; dans les fractions II et III, un liquide assez visqueux ; dans les trois fractions, les points d'ébullition croissent et les indices de réfraction décroissent (voir distillation I) ;
- l'alkylation du m.terphényle donne uniquement des produits liquides, assez visqueux. La viscosité augmente de la fraction I à la fraction III. La fraction III a un aspect assez voisin des corps obtenus dans les fractions II et III de l'alkylation du p.terphényle. Par contre, les indices de réfraction sont inférieurs aux indices des produits obtenus par l'alkylation du p.terphényle.

a) CAS DES ETHYL.P.TERPHENYLES

Dans la fraction I de l'alkylation du p.terphényle, nous avons obtenu un solide qui peut-être constitué de mono et di éthyl.p.terphényle.

Nous savons, d'ailleurs, que la substitution électrophilique du p.terphényle se fait à la position 4 pour le monosubstitué et à la position 4,4" pour les disubstitués (55).

Ainsi, la nitration modérée donne le nitro.4.p.terphényle ; une nitration plus poussée donne le dinitro.4,4".p.terphényle et le trinitro.4,2', 4".p.terphényle (56,57).

La sulfonation du p.terphényle par l'acide chloro-sulfonique donne l'acide disulfonique 4,4" (58).

La bromuration du p.terphényle donne également le dibromo.4,4'.p.terphényle.(59,60,61).

L'acétylation par la réaction de Friedel et Crafts, la seule appliquée dans le cas du terphényle jusqu'à présent, donne le diacétyl.4,4".p.terphényle (62, 63).

Il est donc probable que la fraction I de l'alkylation du para terphényle contient de l'éthyl.4.p.terphényle et du diéthyl.4,4".p.terphényle.

Les fractions II et III de l'alkylation du p.terphényle contiennent probablement des éthyles terphényles polysubstitués.

Cela est prouvé par l'abaissement du point de fusion et des indices de réfraction.

b) CAS DES ÉTHYL M. TERPHÉNYLES

Nous avons remarqué que, dans les trois fractions obtenues par alkylation du m.terphényle, nous ne trouvons que des éthyl terphényles liquides.

Dans la première fraction, nous avons probablement des mono et di substitués isomères de position.

La substitution électrophilique du m.terphényle se fait à la position 4 pour les mono substitués et en 4,4' ou 4,6' pour les disubstitués. Ainsi, la nitration donne le dinitro 4,4' ou le dinitro 4,6' m.terphényle.(64).

Le composé trinitro a été aussi obtenu : c'est le trinitro 4,4'.4'' m.terphényle.

Ce m.terphényle traité par l'acide chlorosulfurique donne l'acide disulfonique 4,4'' (58).

La bromuration a été aussi étudiée (65). Le composé obtenu est probablement le tétrabromo 3,4,6', 4'' m.terphényle.(66,61,67).

La réaction de Friedel et Crafts par le chlorure d'acétyle et le chlorure de benzoyle, donne le diacétyl 4,4'' m.terphényle et un mélange de benzoyle 4 m.terphényle et benzoyle 4,4'' m.terphényle (68,69,70).

La première fraction, vraisemblablement, contient de l'éthyl 4 m.terphényle, des diéthyles 4,4' et 4,6' m.terphényles. Les fractions II et III contiennent sans doute des éthyl m.terphényles polysubstitués.

Cela est prouvé par l'augmentation de la viscosité dans ces deux dernières fractions et par l'abaissement des indices de réfraction.

B) PAR HYDROGENOLYSE

Nous avons pensé que, par hydrogénolyse des éthyl-terphényles, on pourrait obtenir des éthyl-benzènes et, ainsi, étudier le nombre et la position des groupements éthyloxy substitués.

Nous avons d'abord fait des essais sur le p-terphényle que nous avions en grandes quantités.

Nous avons opéré de la manière suivante :

On chauffe en autoclave le p-terphényle à 450-470°C, sous une pression initiale de 65 atmosphères d'hydrogène. Le catalyseur utilisé est le cuivre sur alumine, préparé selon le procédé (71). Après avoir agité pendant 8 heures, on obtient une pression finale de 30 atm. à 25°C. Le produit obtenu est un mélange de liquides et solides.

La distillation des liquides montre la présence d'hydrocarbures saturés, légers, de benzène, de cyclo-hexane, de l'éthyl benzène ou toluène.

L'analyse a été complétée par chromatographie en phase vapeur sur colonne de phtalate à une température de 104°C.

La distillation des solides montre la présence de diphényle et de p-terphényle. Plusieurs essais ont été réalisés par la suite, à des températures variant de 450 à 500°C, en présence du même catalyseur, mais en modifiant la durée ou la quantité d'hydrogène introduite. Nous avons analysé les produits obtenus à chaque essai séparément. Suivant la température utilisée, nous obtenons une quantité plus ou moins importante de gaz et de liquides.

Les gaz sont constitués par 4 % de méthane, 3 % d'éthane, 10 % de propane, 80,5 % d'hydrogène et 2,5 % d'azote.

Les liquides, eux, sont constitués d'hydrocarbures aliphatiques supérieurs au butane, de benzène, de cyclohexane en quantité assez importante et d'éthyl benzène en faible quantité.

Cela prouve que la destruction du terphényle s'est faite par ouverture du noyau benzénique sans coupure des liaisons C-C qui unissent les noyaux.

D'ailleurs, l'hydrogénolyse d'une liaison C-C suppose l'adsorption de 2 C sur le catalyseur par rupture de liaisons C-H ; or, les 2 C de ces liaisons ne portent pas d'hydrogène.

Donc, l'hydrogénolyse ne nous a pas permis de déterminer la structure des éthyl terphényles.

C) PAR OXYDATION

Nous avons donc pensé analyser les éthyl-terphényles par une oxydation poussée, en espérant que celle-ci conduirait aux acides benzénocarboxyliques que nous avons synthétisés et séparés par chromatographie de partage sur papier, comme on l'a décrit dans les première et deuxième parties de cet exposé. Nous avons opéré de la même façon que pour les oxydations des méthyl-benzènes, mais en utilisant un grand excès de permanganate de potassium et en agitant fortement pendant plusieurs jours.

Après filtration du bioxyde de manganèse et neutralisation nous obtenons un précipité dont l'aspect et la structure semblent diffé-

férents de ceux des acides benzène carboxyliques. Cet acide ou mélange d'acides a été récupéré par filtration. Les filtrats sont concentrés et des acides plus solubles dans l'eau apparaissent après refroidissement. Ces acides ont un aspect assez différent des premiers et semblent être des acides polycarboxyliques.

Tous ces acides obtenus par oxydation des éthyl terphényles sont probablement un mélange d'acides diphényles et terphénylcarboxyliques dont on ignore la structure. Nous avons cherché à la déterminer en synthétisant des acides.

a) SYNTHESE DU DIACIDE P.TERPHENYLDICARBOXYLIQUE 4,4''

Nous avons préparé cet acide p.terphényldicarboxylique 4,4'' en oxydant par le permanganate de potassium aqueux le diacétyl 4,4'' p.terphényle.

Préparation du diacétyl 4,4'' p.terphényle

Cette alkylation a été réalisée par (72). Nous avons suivi le même mode opératoire et on a obtenu un composé solide dont le point de fusion est de 260°C. Ce corps est le diacétyl 4,4'' p.terphényle.

b) SYNTHESE DE L'ACÉTYL.4.DIPHENYLE

Nous avons préparé l'acétyl.4.diphényle en utilisant le même procédé que (73), et nous avons obtenu l'acétyl.4.diphényle dont le point de fusion est de 120°C. Son oxydation donne l'acide 4.diphénylcarboxylique. Ayant obtenu un acide dans la série du diphényle, nous avons cherché à trouver d'autres acides de cette série ; nous avons donc oxydé les éthyl.diphényles obtenus par alkylation du diphényle. Nous

avons chromatographié le mélange et nous avons remarqué que ces acides ont une fluorescence sensiblement différente de celle du benzèncarboxylique. La vitesse de migration semble être supérieure à celle des benzèncarboxyliques.

Nous avons chromatographié aussi les acides obtenus par oxydation des éthylterphényles et nous avons trouvé que la différence de fluorescence des diphényles et terphénylcarboxyliques est peu sensible.

Les acides terphénylcarboxyliques migrent plus facilement que les diphényl et benzèncarboxyliques.

Cette étude par chromatographie ne nous a pas donné de résultats plus satisfaisants, étant donné que nous ne savons pas si l'oxydation aboutit aux acides diphényl ou terphénylcarboxyliques.

Par ce moyen, l'étude de la structure est sans aucun doute possible, mais à condition de préparer des acides un à un et d'étudier leur séparation et comportement chromatographiques.

Nous avons arrêté ici notre analyse, étant donné que l'oxydation des éthylterphényles n'a pas donné naissance aux acides benzèncarboxyliques que nous souhaitions.

D) PAR SPECTRES ULTRA-VIOLETS

Nous avons vu que les trois procédés précédents ne nous ont pas permis de définir de façon indiscutable la structure des éthylterphényles obtenus par alkylation des terphényles.

DISTILLATION I

- (1) fraction I
- (2) fraction II
- (3) fraction III

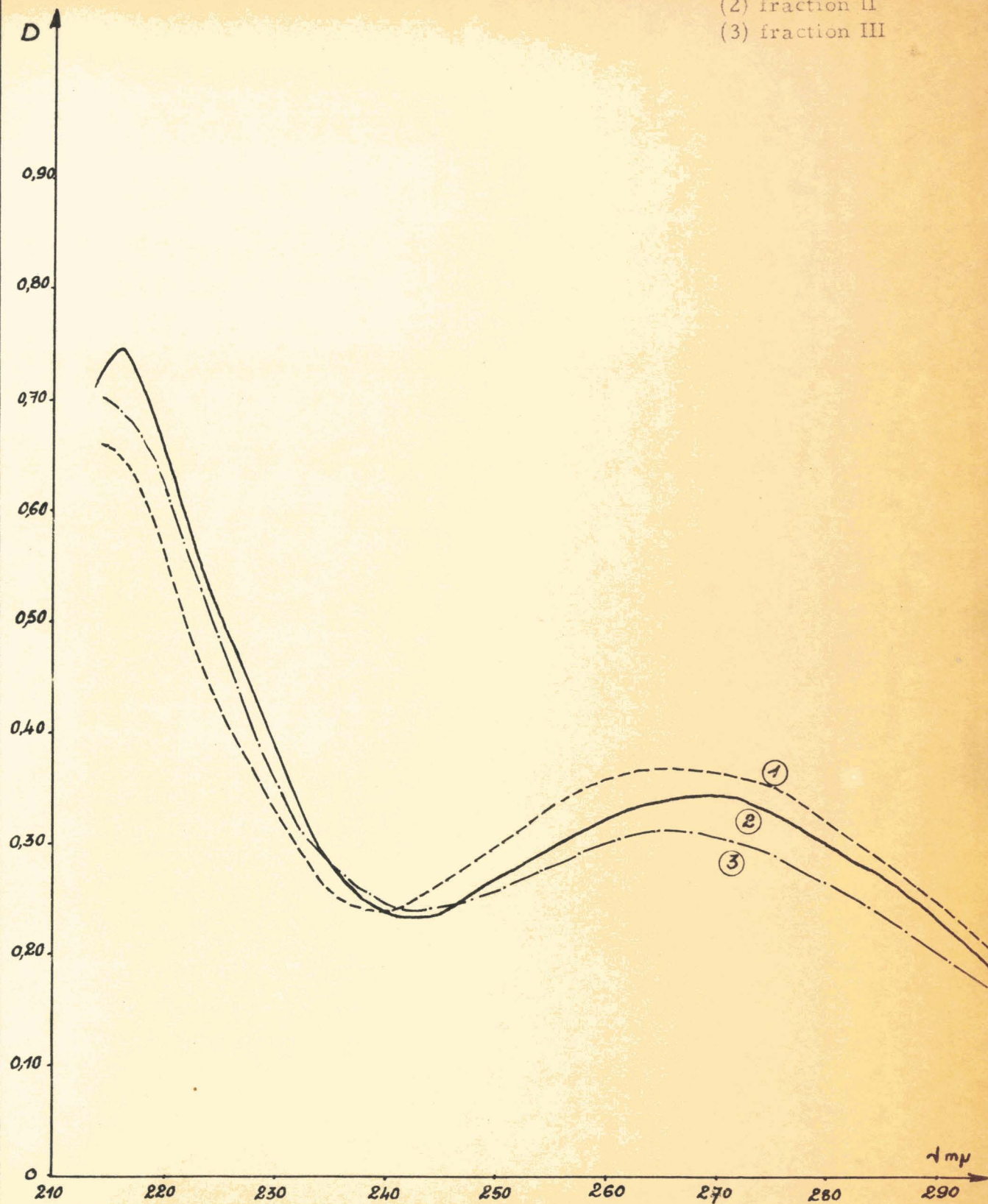


Figure 8

DISTILLATION II

(1) fraction I

(2) fraction II

(3) fraction III

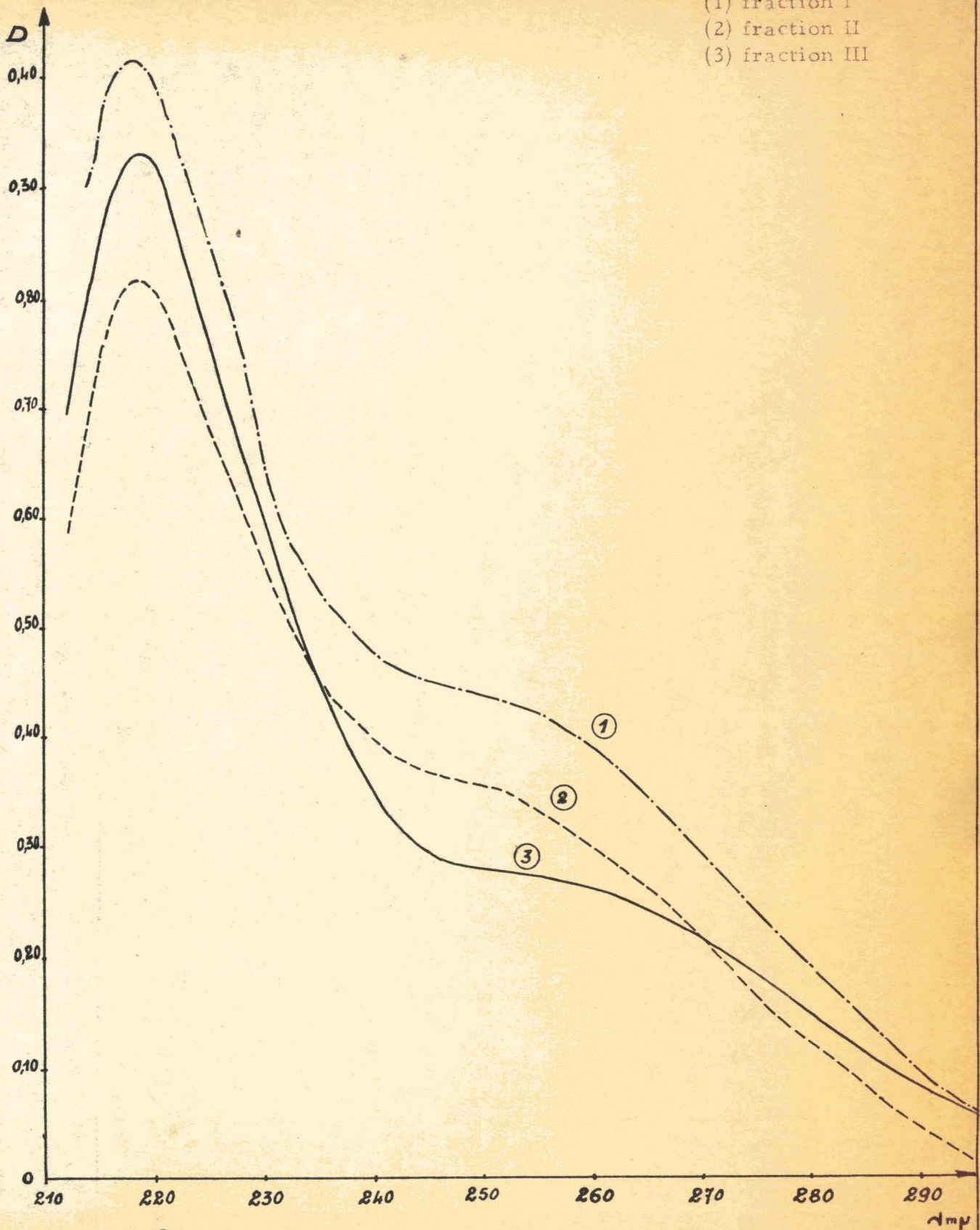


Figure 9

Nous avons crû qu'une isomérisation du p.terphényle en m.terphényle pourrait avoir lieu pendant l'alkylation. Nous avons démontré qu'elle ne s'est pas produite - tout au moins qu'elle n'est pas complète dans les conditions d'alkylation - à cause de la différence d'indices de réfraction que nous avons déjà mentionnée (voir distillations I et II, p. 65-66); et à cause du tracé des spectres d'absorption ultra-violette que nous allons décrire.

Nous avons tracé les courbes d'absorption ultra-violette des trois fractions obtenues par distillation des éthylterphényles (des para, méta et brut) et des éthyldiphényles, dans l'éthanol 95° à une concentration de 5 mg/l. (Figures 8.9.10.11).

De l'étude de ces spectres, nous tirons les observations suivantes :

La figure 8 présente les courbes d'absorption ultra-violette des trois fractions obtenues par distillation des éthyl.p.terphényles. Le maximum du p.terphényle à 276 $m\mu$ est abaissé avec le nombre d'éthyles substitués.

La figure 9 présente les courbes d'absorption ultra-violette de trois fractions obtenues par distillation des éthyl.m.terphényles. Le maximum à 250 $m\mu$ du m.terphényle a presque disparu ; nous remarquons un point d'inflexion dont la densité optique diminue avec le nombre d'éthyles substitués.

La figure 10 présente les courbes d'absorption ultra-violette de trois fractions obtenues par distillation des éthyl.terphényles provenant de l'alkylation du terphényle brut.

DISTILLATION III

- (1) fraction I
- (2) fraction II
- (3) fraction III

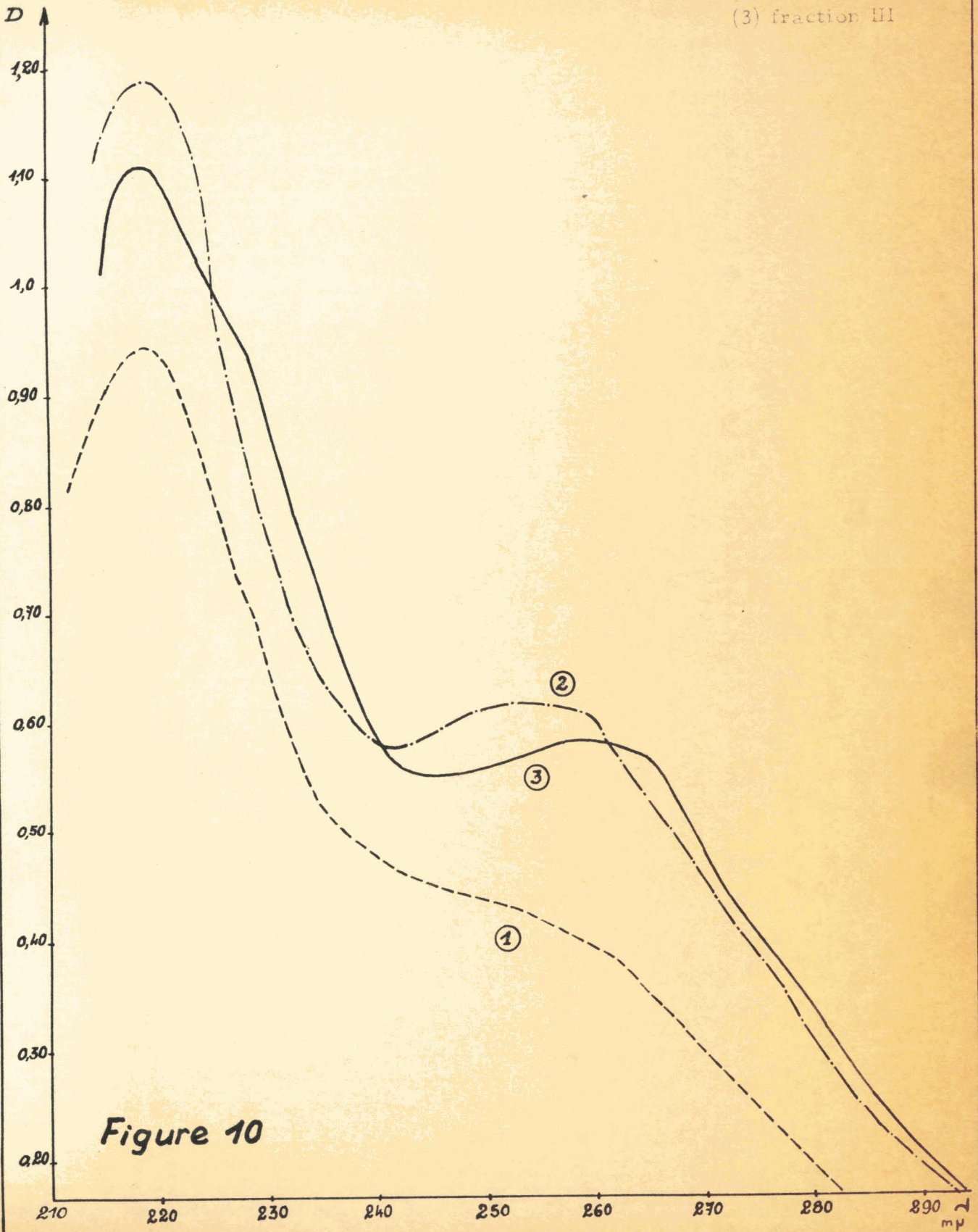


Figure 10

DISTILLATION
I
II
III

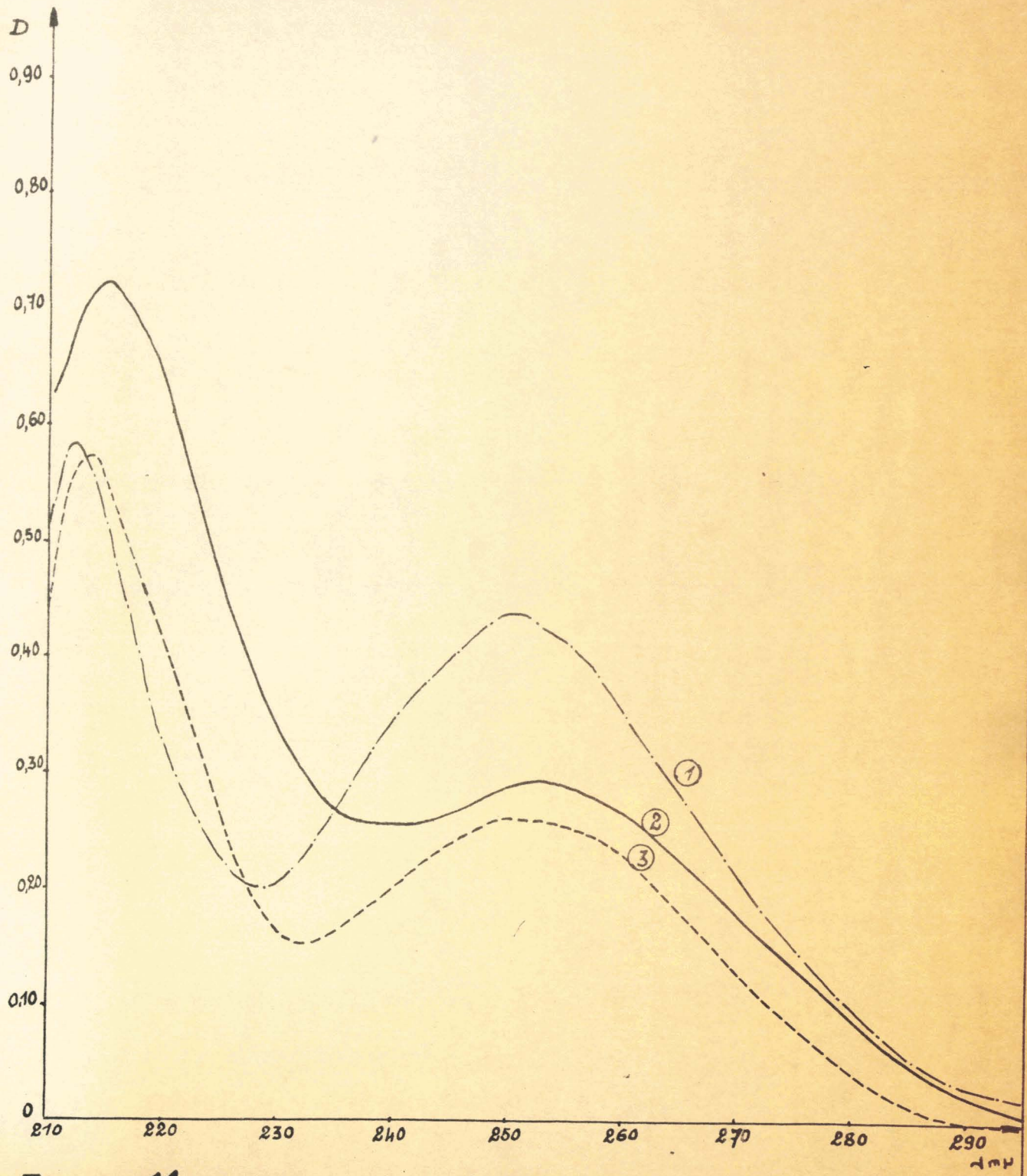


Figure 11

La courbe (1) est semblable à la courbe (1) de la figure 9,
la courbe (2) présente un maximum vers 250 m μ ,
la courbe (3) présente un maximum vers 260 m μ .

Les fractions (2 et 3) sont vraisemblablement constituées par un mélange d'éthyl.m.terphényles et d'éthyl.p.terphényles.

La figure 11 présente les courbes d'absorption ultra-violette des éthyl.diphényles obtenus par distillation. Le maximum à 250 m μ du diphényle est diminuée avec le nombre d'éthyls substitués, tout au moins reste supérieur que dans le cas de (8.9.10):

L'étude de la structure par les spectres d'absorption ultra-violette a prouvé que l'isomérisation du p.terphényle en m.terphényle n'a lieu que partiellement pendant l'alkylation et que l'alkylation des terphényles a donné naissance à une forte proportion d'éthyl.terphényles polysubstitués :

Ceci peut être prouvé par l'abaissement de la densité optique aux maxima correspondants pour chaque fraction.

* * * * *
* * * * *
* * * * *
* * * * *
* * * * *

C O N C L U S I O N

Dans la première partie, nous avons préparé par synthèse les polyméthylbenzènes à l'état pur, chacun séparément. Par oxydation de ces polyméthylbenzènes, nous avons obtenu les 12 acides benzènegarboxyliques dont nous avons étudié les propriétés.

Dans la deuxième partie, nous avons réalisé la séparation et le dosage de ces acides par chromatographie de partage sur papier. Cette méthode n'avait jamais été réalisée auparavant mais elle peut avoir des applications très importantes :

• analyse des acides benzènegarboxyliques obtenus par oxydation de la houille,

• analyse de produits de matières plastiques à base de produits aromatiques (polyesters).

D'autre part, elle peut rendre de nombreux services pour la détermination de structures de composés qui peuvent aboutir à ces acides.

Dans la troisième partie, nous avons réalisé l'alkylation des terphényles. Nous avons essayé d'appliquer notre méthode d'analyse chromatographique à la détermination de la structure des éthyl.terphényles.

* * * * *
* * * * *
* * * * *
* * * * *
* * * * *

B I B L I O G R A P H I E

1. MORGAN, JONES J.Soc.Chem.Ind., 1938, 57, 288.
2. RLY, HOWARD J.Am.Chem.Soc., 1952, 74, 3239.
3. MONTGOMERY, SIENKNECHT Ind.and Eng. Chem., 1955, 47; 1274.
4. GROSSKINSKY, THURAU U.S.Patent., 2 785 198, 1957.
5. BONE HORTON, WLRD Proc.Roy.Soc., 1930, A1.27.
6. SMITH, HOWARD J.Am.Chem.Soc., 1935, 57, 512.
7. SMITH, TOMARELLI, HOWARD Ibid. 1939, 61, 2398.
8. BERMAN, HOWARD Fuel, 1949, 29, 109.
9. RUOFF, SAVICH, HOWARD J.Am.Chem.Soc., 1951, 73, 3873.
10. ENTEL, RUOFF, HOWARD Anal.Chem., 1954, 26, 616.
11. ENTEL J.Am.Chem.Soc., 1954, 76, 3646.
12. MONTGOMERY, HOLLY, GOHLKE Fuel, 1956, 35, 56.
13. VAN DUUREN Jour. of the South African Chem. Inst., 1950, 1, 67 ;
1951, 111, 25.
14. BECK, Brenn.Chem. 1954, 35, 275.
15. HOLLY, MONTGOMERY Fuel, 1956, 35, 49.
16. FISHWICK J. Chem.Soc., 1957, 1196.
17. BOULANGER, BIZERTE Bull.Soc.Chim.Bio., 1949, 31, 696 ; 1950, 32, 601.
18. AL. CLINGMAN, DA. SUTTON Fuel, 1952, 32.
19. Organic Syntheses Coll. Vol. II, 1943, 248.
20. Organic Syntheses Coll. Vol. II, 1943, 251.
21. VAVON, DULOU, LOZACH Manipulations, Masson, 1946, 149.
22. VON BRAUN Ber. 1934, 1094.
23. Organic Syntheses Coll. Vol. I, 1941, 341.
24. SHEIBER Ber. 1913, 46, 2363.
25. SMITH J.Am.Chem.Soc., 1940, 62, 26, 39.
26. COLONCE C.R. 1956, 1425.
27. KYRIAXIDES J.Am. Chem.Soc., 1914, 36, 989-998.
28. REYNOLDS Ind.and Eng. Chem., 1948, 40, 1751.
29. PAULIC, ADKINS J.Am.Chem.Soc., 1946, 68, 1471.

30. R. MAUREL Communication personnelle.
31. PREVOST Bull. (5), 11, 1944, 218.
32. -PREVOST Bull. (5), 8; 1941, 93,95.
33. TATEVSKI Chem. Abst., 1949, 43, 7346.
34. KARABINOS et Al. J. Am. Chem. Soc., 1946, 68, 906.
35. Organic Syntheses Col. Vol. II, 1943, 442.
36. E. H. RODD Volume III-B, 1956, 866-869.
37. SANCHEZ Publ. N°33, Institut. Nacional del Combustible, 1956.
38. LEDERER Chromatography, Elsevier, 1957.
39. SANGER Cité par BOULANGER, BIZERTE, Bull. 1952, 831.
40. SAVIDAN La Chromatographie, Dunon Paris, 1958.
41. MAXWELL, PARTINGTON Trans. Fac. Soc., 32, 778.
42. NATHAN, BERMAN, RUOFF, HOWARD Ann. Chem., 1951, 23, 1882.
43. Organic Syntheses Coll. Vol. II, 151, New-York, 1943.
44. TRUFFAULT Compt. Rend., 202, 1286, 1936.
45. CORSON, IPATIEFF J. Am. Chem. Soc., 63, 3321, 1941.
46. HENNION J. Am. Chem. Soc., 66, 1801, 1944.
47. R. C. ARCHIBALD, B. S. GREENSFELDER Ind. Eng. Chem., 37, 356, 1945.
48. G. M. BADGER The structure and reactions of the aromatic compounds,
Cambridge University Press.
49. Arthur COPE J. Am. Chem. Soc., 76, 1954, 6156.
50. NORMAND D. COGGESHALL J. Am. Chem. Soc., 70, 1948, 3291.
51. GILLON, HEY, COMBERT J. Chem. Soc. Lon. 1941, 367.
52. V. N. IPATIEFF, J. GERMAIN, HERMAN PINES J. Am. Chem. Soc., 75, 6056, 1953.
53. ADAMS Bull. Soc. Chimique Paris, 1887, 47, 687.
54. ADAMS Bull. Soc. Chimique Paris, 1888, 49, 101.
55. E. H. RODD Volume III, B, 1956, 1049.
56. ALLEN, C. F. A., BURNES D. M. J. Org. Chem., 14, 163, 1949.
57. FRANCE H., HE LBRON L. M., HEY D. A. J. Chem. Soc., 1939, 12, 83.
58. WULF E., ROELL Chem. Abstracts, 29, 5289, 1935.
59. BRAUN J. Von Ber. 60, 1180, 1927.
60. FRANCE H., HELLBRON L. M., HEY D. H. J. Chem. Soc., 1938, 1364.
61. OGLIATTI L. Ber. 27, 3385, 1894.

62. MULLER G., PFANZ H. Ber., 74, 1051, 1941.
63. MULLER G., SORK G. Ber., 70, 1990, 1937.
64. FRANCE H., HEILBORN K.M., HEY D.H. J.Chem.Soc., 1939, 1288.
65. COOK W.A., COOK K.H. J.Am.Chem.Soc., 55, 1212, 1933.
66. STOBBE H. Ber., 34, 1955, 1901.
67. GASTALDI C. Gazz.Chim.Ital., 50, I, 71, 1920.
68. BUU-HOI J.G. PH, ROYER R. J.Org.Chem., 16, 320, 1951.
69. GOODMAN H.G., LOWY A. J.Am.Chem.Soc., 60, 2155, 1938.
70. BRADSHER C.K., SWERLICK I. J.Am.Chem.Soc., 72, 4, 189, 1950.
71. IPATIEFF, HAENSEL J.Am.Chem.Soc., 64, 520, 1942.
72. PATAI, ~~HEBREW~~ Chem.Abstacts, 19, 52, 1958, 16282i.
73. FERRIS, TURTNER E.G. J.Chem.Soc., 1920, 117, 1147.

* * *

TABLE DES MATIERES

	<u>Pages</u>
<u>INTRODUCTION</u>	1
 <u>PREMIERE PARTIE</u>	
I - SYNTHESE DES POLYMETHYLBENZENES	4
A - Préparation du durène; isodurène et penta-méthylbenzène	5
B - Synthèse de l'isodurène par chlorométhylation	8
C - Synthèse de mésitylène par condensation de l'acétone	10
D - Synthèse de l'hexaméthylbenzène	11
E - Synthèses diéniques de l'hémimellitène et du prenhitène	14
a) Synthèse de l'hémimellitène	14
1) Préparation du pentène 2:ol.4	17
2) Préparation du pipérylène	17
3) Synthèse de Diels	18
4) Préparation des diméthyl 2.5 et 2.6 cyclohexyl carbinols	19
5) Préparation des triméthyl 1.2.3.cyclohexènes	20
6) Préparation de l'hémimellitène	21
b) Synthèse du prenhitène	21
1) Préparation de l'hexène 2:ol.4	24
2) Préparation de l'hexadiène 2.4	24
3) Synthèse diénique	25
4) Préparation du triméthyl 2.3.6.cyclohexyl carbi- nol	26
5) Préparation des tétraméthyl 1.2.3.4.cyclohexènes. 26	26
6) Préparation du prenhitène	27
II - PREPARATION DES ACIDES BENZENECARBOXYLIQUES	28
A - Oxydation des diméthylbenzènes.....	29
B - Oxydation des triméthylbenzènes.....	29
C - Oxydation des tétraméthylbenzènes	30
D - Oxydation du pentaméthylbenzène	30
E - Oxydation de l'hexaméthylbenzène	31
F - Propriétés des acides benzèncarboxyliques	32

DEUXIEME PARTIE

I - CHROMATOGRAPHIE QUALITATIVE	36
II - PARTIE EXPERIMENTALE	40
A - Chromatographie	40
B - Système phénol, isopropanol, acide formique, eau	42
C - Système éthanol, ammoniacque	43
D - Système butanol, acide acétique, eau	45
E - Chromatographie bidimensionnelle	46
III - CHROMATOGRAPHIE QUANTITATIVE	47

TROISIEME PARTIE

I - SYNTHESE ET ALKYLATION DES DIPHENYLES ET TERPHENYLES	53
A - Diphényle, Terphényles et Terphényle "brut"	53
a) Diphényle	53
b) Synthèse du p:terphényle	54
c) Analyse du terphényle brut	57
d) Propriétés	58
e) Isomérisation	59
B - Synthèse du diméthyl.4.4".Terphényle	60
a) Hydrogénation du paracrésol	60
b) Préparation du méthyl.4:cyclohexène	60
c) Préparation du di(méthylcyclohexyl) benzène	61
d) Préparation du diméthyl.4.4".p:terphényle	61
C - Etude d'alkylation des terphényles et diphényle	62
a) Alkylation du paraterphényle	63
b) Alkylation du métaterphényle	65
c) Alkylation du terphényle "brut"	67
d) Ethylation du diphényle	69
II - ESSAIS DE DETERMINATION DES STRUCTURES DES ETHYLTERPHENYLES	71
A - Par les propriétés physiques et chimiques	71
a) Cas des éthyl.p:terphényles	72
b) Cas des éthyl.m:terphényles	73
B - Par hydrogénolyse	74
C - Par oxydation	75
a) Synthèse du diacide terphényle dicarboxylique 4:4" ..	76
b) Synthèse de l'acide diphényl carboxylique 4	76
D - Par spectres ultra-violetts	78

<u>CONCLUSION</u>	80
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	81

* * *

E R R A T U M

<u>Lire</u>	CLINGMAN	au lieu de	CLINGMAN	<u>Pages</u>
				1
	Correspondants	"	Corresponnants	2
	Bücher	"	Buscher	6
	Griffin	"	Greffin	6
	Isodurène	"	Isodumère	8
	Crotonique	"	isotonique	12
	Deshydratation	"	Deshydrogénation	18
	Hémimellitène	"	éhémimellitène	21
	Phtalate	"	Ptoalate	21
	Hexadiènes	"	Hexediènes	22
	Cyclohexyl.	"	Cyclohexène	22
	Ethylmagnésien	"	Méthylmagnésien	24
	Hexadiène	"	Exadiène	25
	Deshydratation	"	Deshydrogénation	26
	Terephtalique	"	Terephtelique	} 27 bis (T. 2)
	Hemimellique	"	Hemimelique	
	Trimellique	"	Trimelique	
	Prenhitique	"	Prenitique	
	Butanol	"	Buthanol	37
	p l.	"	m p l.	40-41
	Clingman	"	Clingnan	44
	Savidan	"	Sadivan	45
	Aluminium	"	Alumine	54-55
	Benzoyl.4.m.terphényle	"	Benzoyle.4.m.	73

SECONDE THESE

Propositions données par la Faculté

Etude comparée des préparations des dérivés tétrahalogénés du méthane, comportant plusieurs halogènes différents:

Vu et approuvé,

LILLE, le 23 Juin 1959,

Le Doyen de la Faculté des Sciences;

Vu et permis d'imprimer,

LILLE, le 26 Juin 1959,

Le Recteur de l'Académie de Lille,