N° d'ordre 40

50376
1962
14

50.376
1962
14

THÈSES

Présentées à la

Faculté des Sciences de l'Université de Lille

Pour obtenir le titre

D'INGÉNIEUR DOCTEUR

par

MARC BECHET

Ingénieur E.N. S. C. L., Licencié ès Sciences

1ère Thèse :

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES TRIMERES DE PROPYLENE

2ème Thèse :

Propositions données par la Faculté

soutenues le 29 Septembre 1962 devant la Commission d'Examen :

M. J.-E. GERMAIN, *Président*

M. C. GLACET
M. R. MAUREL
} *Examinateurs*

EN HOMMAGE

à

MONSIEUR J.E.GERMAIN

PROFESSEUR A LA FACULTE DES SCIENCES.

A LA MEMOIRE DE MA MERE

A MON PERE

A MA FEMME

Ce travail a été effectué dans le Laboratoire de Chimie Générale de la Faculté des Sciences de Lille.

Qu'il nous soit permis d'exprimer notre profonde gratitude à Monsieur le Professeur J.E.GERMAIN, qui a bien voulu diriger notre travail.

Nous remercions Monsieur le Professeur C.GLACET, qui a aimablement accepté de juger notre travail.

Que Monsieur R.MAUREL trouve ici l'expression de notre vive reconnaissance pour les conseils éclairés et les encouragements qu'il n'a cessés de nous prodiguer. Nous ne saurions oublier d'exprimer notre gratitude au Centre National de la Recherche Scientifique, ainsi qu'aux Etablissements KUHLMANN ,pour l'appui matériel qui nous a permis d'effectuer ce travail.

Les trimères de propylène ou tripropylène fournissent par synthèse ''oxo'' des alcools dont l'importance est liée au rapide développement des résines plastifiées, des détergents, des lubréfiants, des cires etc...(1).

Les tripropylènes sont obtenus par polymérisation catalytique du propène dans des conditions relativement douces : 180° - 200°C/50 atm.

D'après Terres (2) la polymérisation du propène par l'acide phosphorique conduit au diméthyl-4,6 heptène-2, et celle par le chlorure d'aluminium (3) à l'isopropyl -3 hexène-2.

Angus et Petrov (4) utilisent le chlorure de zinc et obtiennent des produits plus nombreux et plus ramifiés.

Les établissements Kuhlmann nous ont fourni des trimères obtenus sur acide phosphorique et provenant de la Compagnie Française de Raffinage. Nous avons essayé de déterminer la composition d'un tel mélange. Nous nous sommes limités à la recherche

de la structure de ces trimères. Pour les analyser nous nous sommes adressés à la chromatographie en phase gaz et nous avons entrepris la synthèse de carbures en C_9 en vue de les identifier.

La difficulté de préparation des structures branchées nous a engagés à trouver les méthodes conduisant à des corps purs avec les meilleurs rendements possibles.

I/ ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE DES TRIPROPYLÈNES.

En vue d'une identification ultérieure avec des produits de synthèse, nous nous sommes adressés à la chromatographie en phase gaz pour analyser le mélange.

La mise au point de l'analyse a été effectuée à l'aide d'un appareil Perkin-Elmer 154B, sur le produit brut bouillant entre 111° et 168°C. Après distillation du mélange initial, nous avons chromatographié les différentes fractions, ainsi que le produit d'hydrogénation des trimères de propylène.

A/ Etude des trimères de propylène obtenus sur PO_4H_3.

A_1 : Mise au point de la chromatographie.

Pour obtenir les conditions optimales de chromatographie du mélange nous avons fait varier les facteurs suivants :

Nature du gaz porteur.

Nous avons utilisé l'azote et l'hélium. La conductibilité thermique de ce dernier gaz est supérieure à celle de l'azote ;

l'hélium permet donc l'injection de quantité plus faible que l'azote, et par suite une meilleure séparation.

Nature de la phase stationnaire :

La brique (Silocel C_{22} granulométrie 22-24) a été imprégnée par les différentes phases stationnaires suivantes :
dinonylphtalate, Réoplex 400, Silicones, NO_3Ag/diéthylène glycol, squalane.

Pour des conditions analogues de température, débit et longueur de colonne, ce sont les colonnes de squalane qui nous ont donné les meilleures séparations.

Température :

Après divers essais entre 80 et 110°C, nous avons obtenu les meilleurs résultats à 95°C.

Longueur et diamètre des colonnes :

Nous avons utilisé des colonnes de 0,5 m, 1 m 1,5 m, 2 m et 4 m. Bien que le pouvoir séparateur augmente avec la longueur, nous avons choisi les colonnes de 2 m afin d'éviter une augmentation trop importante de la durée des chromatogrammes. La majorité des essais a été effectuée avec des colonnes de 4 mm de diamètre intérieur.

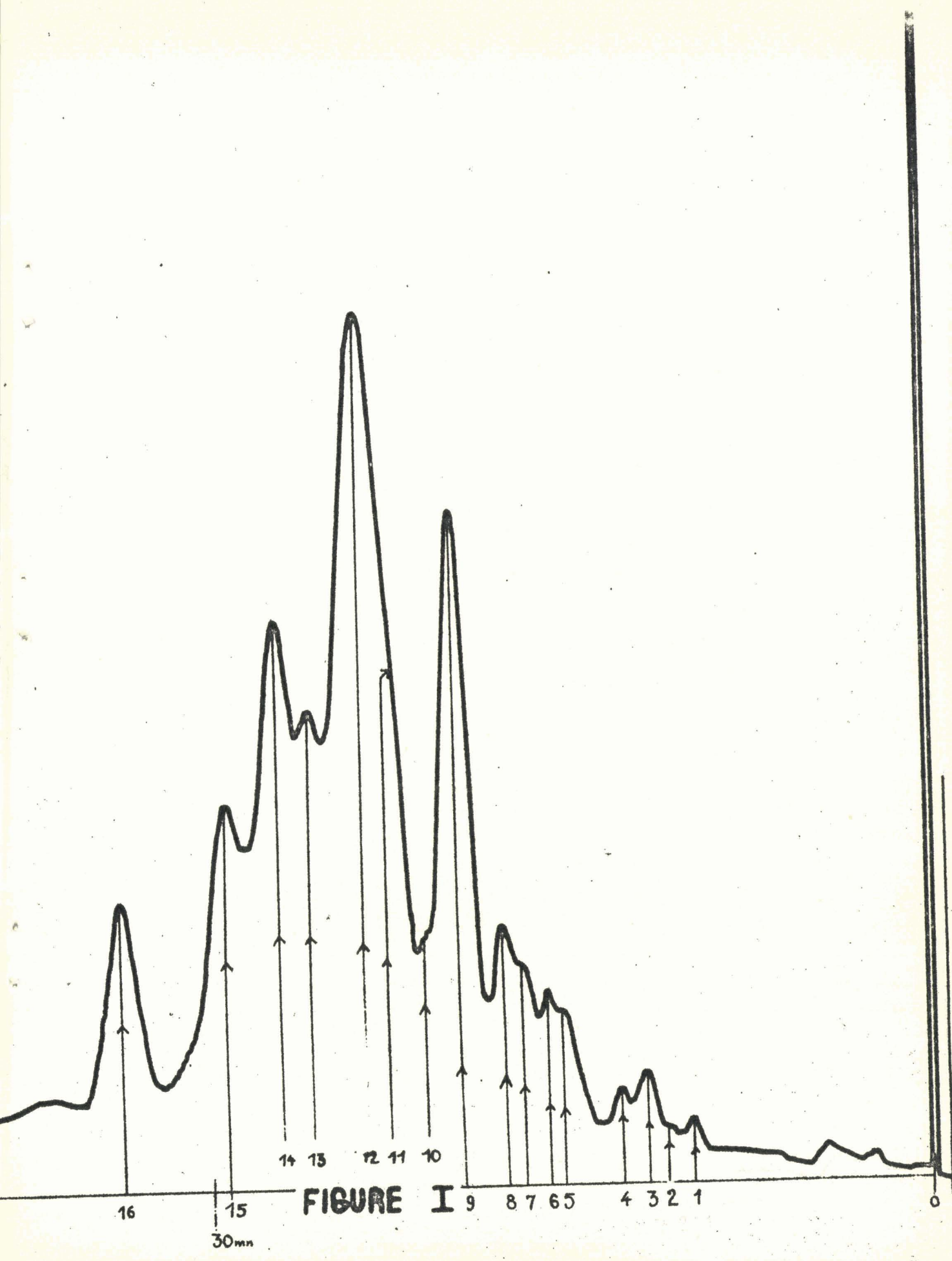


FIGURE I

Par la suite nous avons amélioré les chromatogrammes en utilisant des colonnes de 3 mm de diamètre.

Débit du gaz porteur :

Le débit de l'azote a varié entre 3 et 45cc/mn et celui de l'hélium de 5 à 40cc/mn.

La figure (I) représente le chromatogramme du mélange de trimères de propylène obtenu dans les conditions suivantes considérées comme optimales :

Colonne de squalane, de longueur 2 m et de diamètre intérieur 3 mm, température 95°C et débit de 40cc d'hélium/mn.

Ce chromatogramme fait apparaitre 16 constituants dont 14 pics. De plus la chromatographie des carbures dont nous avons fait la synthèse, nous a prouvé que chaque pic ne correspondait pas toujours à une seule oléfine en C_9.

A$_2$/ Distillation du produit initial; chromatographie des différentes fractions.

Nous avons distillé les tripropylènes sur une colonne Mini.Cal. Podbielniak et chromatographié chacune des 26 fractions. Le tableau suivant où les croix cerclées désignent les constituants majeurs, résume les résultats obtenus.

Fractions \ Pics	Eb	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	131,5	(x)	(x)	(x)	(x)	(x)	(x)	x	x	x
2	134,3		x	x	x	(x)	(x)	(x)	(x)	(x)
3	134,5			x	x	(x)	(x)	(x)	(x)	(x)
4	136,3					x	x	(x)	(x)	(x)
5	137,3						x	x	x	(x)
6	137,3							x	x	(x)
7	138,1							x	x	(x)
8	138,1								x	(x)
9	139								x	(x)
10	139								x	(x)
11	139,4								x	(x)
12	139,6									(x)
13	143 3									x
14	141,3									x
15	141,3									
16	142									
17	142,9									

Fractions \ Pics	Eb	10	11	12	13	14	15	16
1	131,5							
2	134,3	x	x					
3	134,5	x	x	x				
4	136,3	?	x					
5	137,3	x	(x)					
6	137,3	x	(x)	(x)				
7	138,1	x	(x)	(x)				
8	138,1	x	(x)	(x)				
9	139	?	(x)	(x)				
10	139	?	(x)	(x)	x	x		
11	139,4		?	(x)	x	x		
12	139,6	?	x	(x)	(x)	x		
13	141			x	(x)	x		
14	141,3			(x)	(x)	(x)		
15	141,3		x	(x)	(x)	(x)	x	
16	142		x	(x)	(x)	(x)		
17	142,9			(x)	(x)	(x)	x	

Fractions \ Pics	Eb	1	2	3	4	5	6	7	8	9
18	144,4									
19	144,8									
20	145									
21	145									
22	147,5									
23	149,8									
24	149,8									

Fractions \ Pics	Eb	10	11	12	13	14	15	16
18	144,4			(x)	(x)	(x)	(x)	
19	144,8			x	(x)	(x)	(x)	
20	145			x	x	(x)	(x)	x
21	145			x	x	(x)	(x)	x
22	147,5			x	x	(x)	(x)	(x)
23	149,8					x	(x)	(x)
24	149,8					x	x	(x)

Les fractions 25 et 26 contiennent des produits plus lourds que C_9, la fraction 1 des produits plus légers.

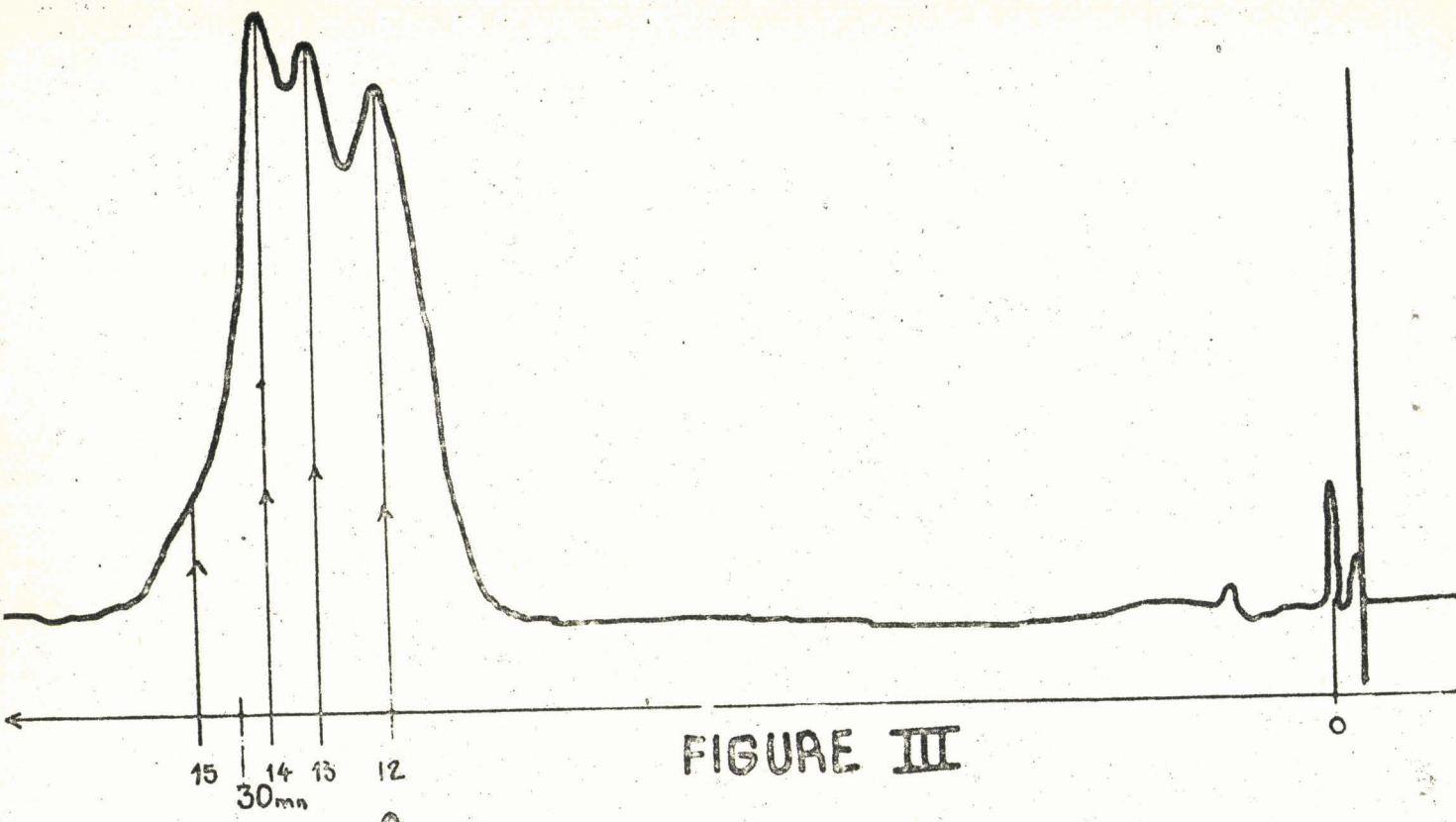


FIGURE III

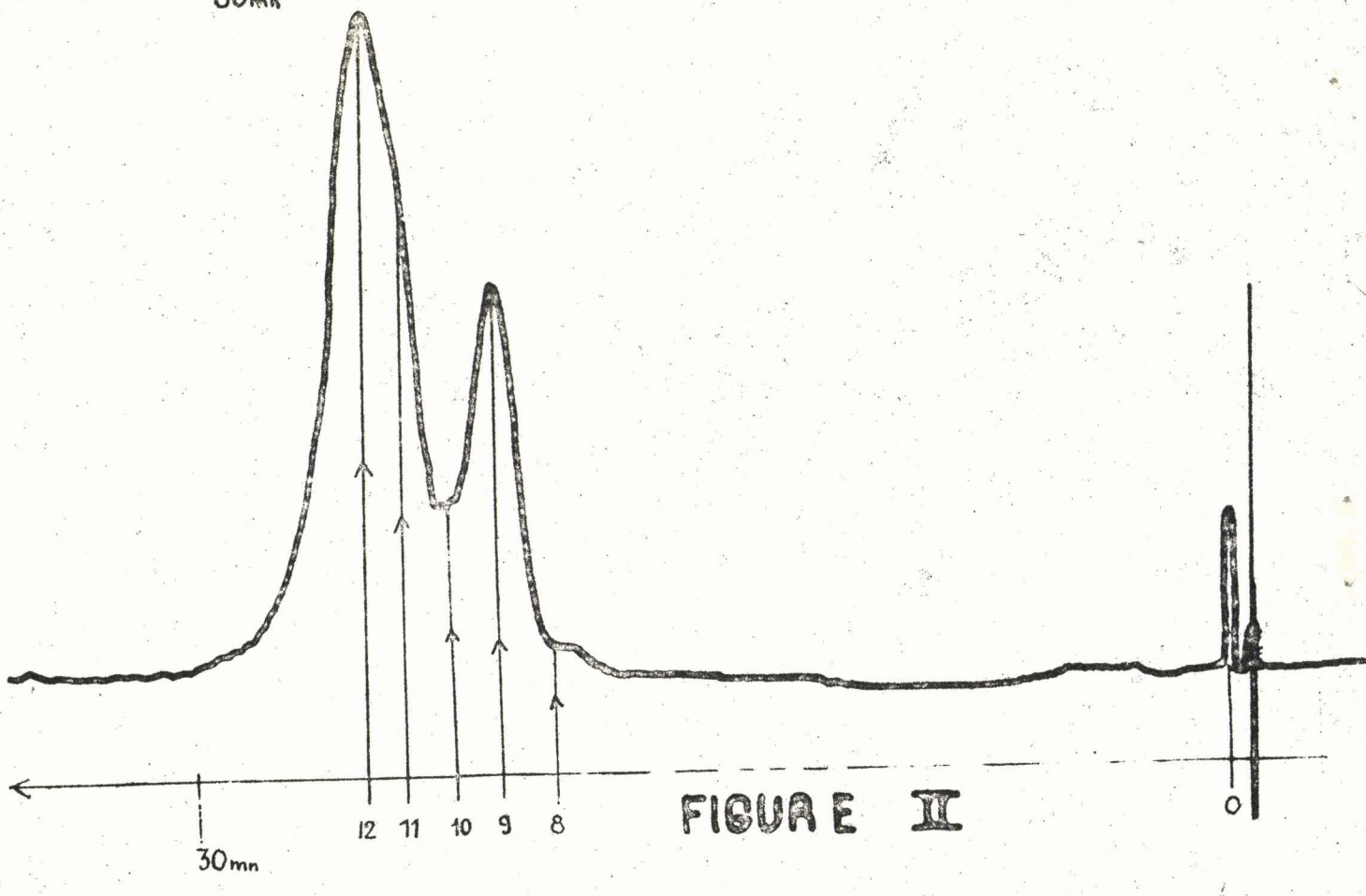


FIGURE II

Aucune des fractions de distillation n'est formée d'un seul constituant, ou d'un constituant prédominant.

Exemples Fraction 8 138,1°C 5 pics, fig. II

Fraction 17, 142-142,9 ; 4 pics, fig.III.

L'allure générale du tableau montre que la colonne de chromatographie classe les produits par points d'ébullition croissants.

Devant l'insuffisance de la méthode analytique et des moyens de séparation, et le grand nombre des oléfines isomères en C_9 (plusieurs centaines, sans compter les isomères géométriques) nous nous sommes limités à l'étude du mélange des saturés.

B/ Etude du produit d'hydrogènation des tripropylènes.

L'hydrogénation a été effectuée sur Ni Raney en suspension dans le cyclohexane à 80°C en autoclave sous une pression initiale d'hydrogène de 95 atm. Le produit hydrogéné ne contient plus d'oléfines d'après le test Ipatieff au permanganate de potassium (sensibilité 5.10^{-5}).

B_1 : Chromatographie :

Le chromatogramme représentant les trimères de propylène hydrogénés (fig.4) a été

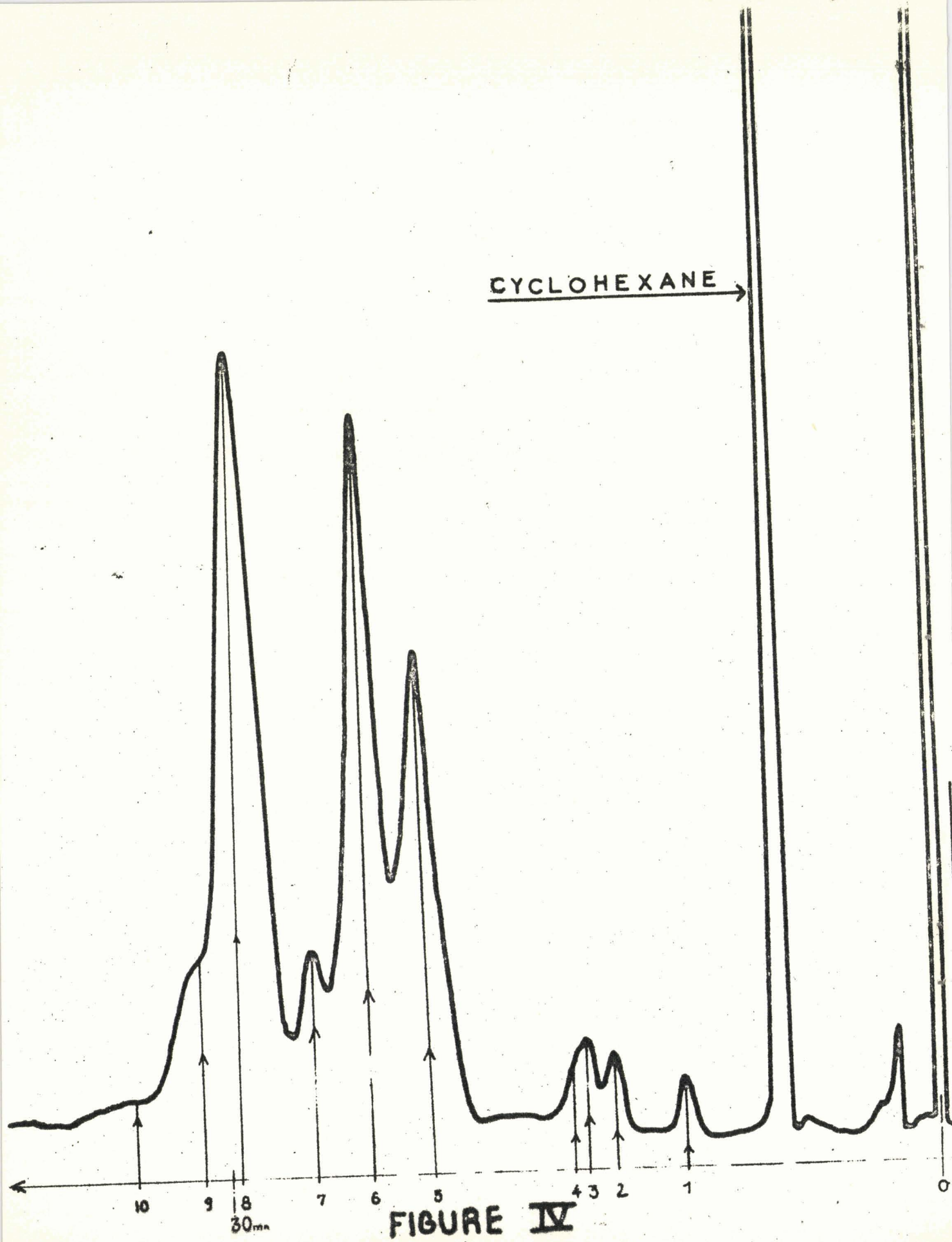


FIGURE IV

effectué dans les mêmes conditions que celui du mélange d'oléfines. Il présente 10 pics dont 3 principaux. En conséquences, on peut supposer qu'un certain nombre de pics de l'essence brute correspondent à des isomères de position de la double liaison, possèdant le même squelette carboné.

B_2 : Distillation :

Par distillation des saturés sur la colonne Podbielniak, on a séparé l'essence hydrogénée en 32 fractions dont on a fait les chromatogrammes et dressé le tableau suivant, avec les mêmes symboles qu'au tableau précédent.

Là encore la synthèse de carbures saturés en C_9 nous a prouvé que chaque pic ne correspondait pas forcément à un seul corps.

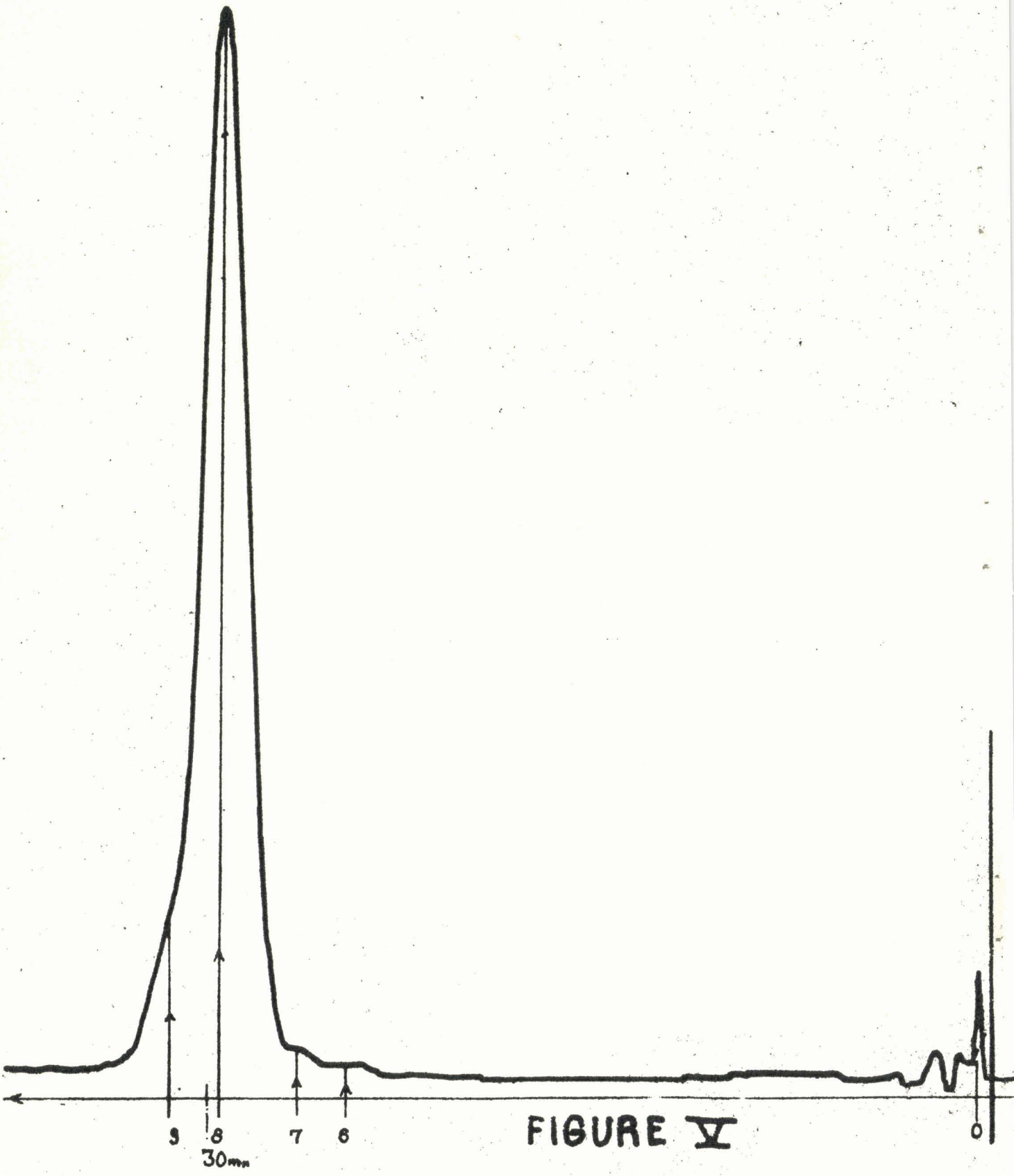


FIGURE V

	Eb	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	135	(x)	(x)	(x)							
2	136	(x)	(x)	(x)		(x)	x				
3	136	x	x	x		(x)	(x)	x			
4	137			x	x	(x)	(x)	x			
5	137			x	x	(x)	(x)	x			
6	138			x	x	(x)	(x)	x			
7	138			x	x	(x)	(x)	x	x		
8	138				x	(x)	(x)	x			
9	138,5					(x)	(x)	x	x		
10	139					(x)	(x)	x	x		
11	139,5					(x)	(x)	x	(x)		
12	140					(x)	(x)	x	(x)		
13	140					(x)	(x)	x	(x)		
14	140					(x)	(x)	x	(x)		
15	141					(x)	(x)	x	(x)		
16	142					x	(x)	x	(x)		
17	142					x	(x)	x	(x)		

	Eb	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
18	143					x	(x)	x	(x)		
19	143					x	x	x	(x)		
20	143,5						x	x	(x)		
21	143,5						x	x	(x)	x	
22	143,5						x	x	(x)	x	
23	143,5						x	x	(x)	x	
24	143,5						x	x	(x)	x	
25	144						x	x	(x)	x	
26	144						x	x	(x)	x	
27	144,5								(x)	x	
28	144,5								(x)	(x)	x
29	145								(x)	(x)	(x)
30	148									(x)	x

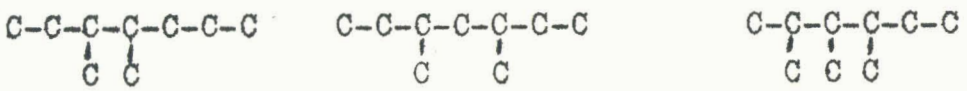
plus d'autres pics.

Exemple : la fraction 27 (144-144,5°C) est pure à 85 % (figure.V).

Devant le nombre d'isomères contenus, tant dans les trimères de propylène que dans leur produit d'hydrogénation, nous avons entrepris la synthèse de carbures saturés en C_9 pour délimiter les composants des divers pics et établir par un procédé ultérieur, la ou les structures, réellement présents dans ces pics.

II.SYNTHESES

A la formule brute C_9H_{20} correspondent 35 formules développées différentes. Trois d'entre elles représentent un couple de diastéréoisomères :



On doit donc s'attendre à caractériser,par des méthodes physiques qui ne distinguent pas les enantiomères, 38 nonanes différents.

Nous avons d'abord cherché à préparer les enchainements divisibles en 3 unités de propylène qui seraient obtenus par polymérisation sans isomérisation du squelette.

Par la suite nous nous sommes plus particulièrement attachés à obtenir les structures les plus branchées comportant plusieurs C_{III} successifs ou des C_{IV}, les réactions théoriquement utilisables dans ces cas ne donnant pas toutes de bons résultats. Dans ce chapître nous avons groupé les diverses synthèses selon les types des structures obtenues et des réactions utilisées.

Un tableau final résumera le schéma de la préparation des divers hydrocarbures. Les 35 nonanes isomères sont tous connus, mais certains des

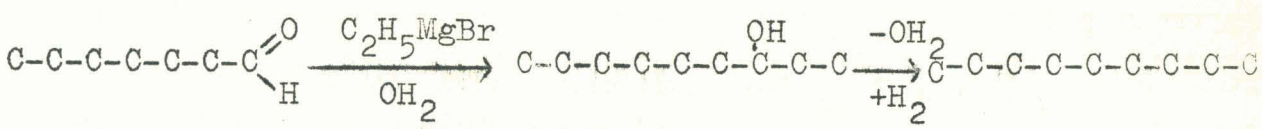
composés intermédiaires que nous avons obtenus n'avaient pas été décrits.

A.- SYNTHESES DES CARBURES PEU BRANCHÉS.

Les squelettes qui ne comportent pas de C_{IV}, ni de succession de C_{III} ont pu être obtenus avec de bons rendements par action des organomagnésiens primaires sur des aldéhydes, cétones, esters ou dérivé allylique simple. Dans les 3 premiers cas, cette réaction donne des alcools secondaires ou tertiaires, dont la transformation en hydrocarbures par deshydratation puis hydrogénation ne pose pas de problème. Afin de comparer les rendements obtenus, nous avons noté dans les tableaux récapitulatifs, le résultat de réactions de même type, effectuées intermédiairement pour d'autres synthèses.

A_1. Action d'un organomagnésien primaire sur des aldéhydes.

A_{1a} : Le nonane normal a été préparé à partir de l'heptanal (oenanthal) et du magnésien du bromure d'éthyle.



Au bromure d'éthyl magnésium préparé à partir de 13g de magnésium (0,54 At) et 57 g. de bromure d'éthyle(0,52 mole.), sont ajoutés 39 g d'heptanal

(0,34 mole.). Après hydrolyse sur glace NH_4Cl nous avons obtenu 42,5 g. de nonanol 3 (Rdt 89 %)[1].

C-C-C-C-C-C(OH)-C-C-C Eb_{18} = 94°C litt(20) Eb_{18} = 93°C

n_D^{20} = 1,4348 n_D^{20} = 1,4289

A 35 g. de nonanol-3 (0,24 mole.) on ajoute 36g d'anhydride acétique (0,355 mole) et on porte à ébullition pendant 4 heures. On distille l'acide acétique et l'excès d'anhydride; sans isoler l'acétate, on pyrolyse le résidu à 500°C sur débris de pyrex. Après traitement habituel on distille 21,5 g. d'un mélange d'oléfines (3 pics à la chromatographie), (Rdt/alcool = 80 %).

On hydrogène les oléfines en présence de Pt/Silicagel à pression et température ordinaire, et on obtient le nonane pur à 98 % à la chromatographie.

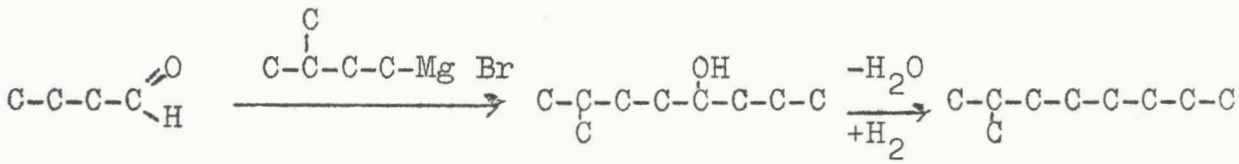
C-C-C-C-C-C-C-C-C Eb_{760}= 150,7 litt(5) Eb_{760}= 150,71

nonane n_D^{20} = 1,4055 n_D^{20} = 1,4054

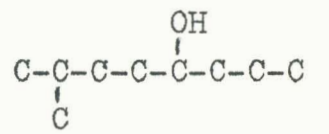
d_4^{20} = 0,7183 d_4^{20} = 0,7176

1 : Tous les rendements ont été calculés à partir des chromatogrammes des différentes fractions de distillation.

A_{1b} : Le méthyl-2 octane a été obtenu à partir du bromure d'isoamyle et de l'aldéhyde butyrique



Au bromure d'isoamyl magnésium obtenu à partir de 14 g. de magnésium (0,585 At) et de 86 g. de bromure d'isoamyle (0,57 mol.) sont ajoutés 41 g d'aldéhyde butyrique (0,57 mol.). On hydrolyse sur glace, NH_4Cl et distille le méthyl-2 octanol-5.



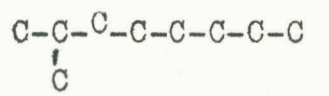
Eb_{18} = 87-88° litt(20) = Eb_{18} = 89°C

n_D^{20} = 1,4262 n_D^{20} = 1,4260

Le faible rendement (40 %) est probablement dû à la présence dans le bromure d'isoamyle, de bromo-1 méthyl-2 butane, qui conduit au méthyl-3 octanol-5,

On porte à ébullition pendant 4 heures un mélange de 29 g de méthyl-2 octanol-5 (0,21 mol.) et 34 g d'anhydride acétique (0,33 mol.). On distille l'acide acétique et l'excès d'anhydride. Sans isoler l'acétate on pyrolyse le résidu à 480°C sur débris de pyrex. Après lavage et séchage on distille un mélange de 20 g d'oléfines (2 pics à la chromatographie), (Rdt/alcool = 95 %).

On hydrogène ce mélange sur Pt/Silicagel à pression et température ordinnaire et on obtient le méthyl-2 octane pur à 97 %.



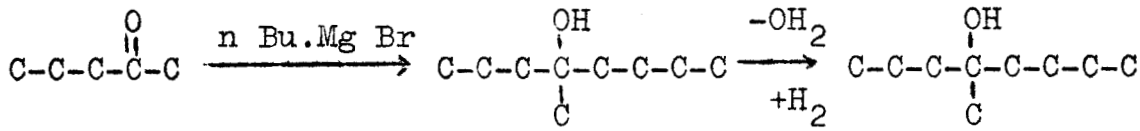
Eb_{760} = 144,2 litt(5) Eb_{760} = 142,25

Méthyl-2 octane	n_D^{20} = 1,4033	n_D^{20} = 1,4031
	d_4^{20} = 0,7217	d_4^{20} = 0,7134

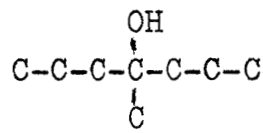
A_2 : Action d'un organomagnésien primaire sur des cétones.

Cette réaction constitue l'étape essentielle de la synthèse du méthyl-4 octane et du diméthyl-2,4 heptane.

A_{2a}: Le méthyl-4 octane a été obtenu à partir de la pentanone-2 et du bromure de n-butyle.



Au bromure de n-butyl magnésium, préparé à partir de 25 g de magnésium (1,04 At) et de 139 g de bromure de n-butyle (1,01 mol.)on ajoute 79,5 g de pentanone-2 (0,925 mol.). Après hydrolyse sur glace, NH_4Cl, on obtient 103 g de méthyl-4 octanol-4 (Rdt = 79 %).

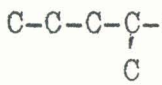


Eb_{15} = 80-81°C litt(20) Eb_{18} = 82-83°C

n_D^{20} = 1,4310 n_D^{20} = 1,4327

29 g d'alcool (0,201 mol.) sont distillés en présence de quelques cristaux d' I_2 ; après traitement de la couche organique par une solution bisulfitique à 5 %, lavage à l'eau et séchage, on distille un mélange de 21 g d'oléfines

(2 pics principaux à la chromatographie) (R/alcool =84 %). Le mélange d'oléfines est hydrogéné sur Pt/silicagel pour obtenir le méthyl-4 octane pur à 100 % à la chromatographie

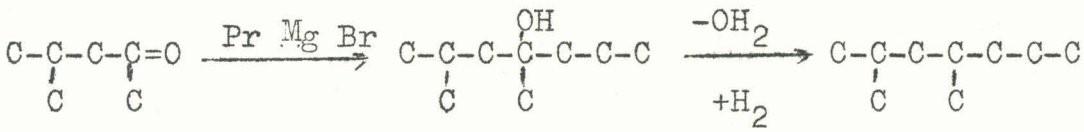


$Eb_{760} = 142,7$ litt(5) $Eb_{760} = 142,8$

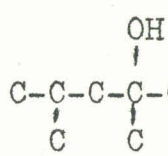
$n_D^{20} = 1,4060$ $n_D^{20} = 1,4061$

$d_4^{20} = 0,7215$ $d_4^{20} = 0,7199$

$\underline{A_{2b}}$: Le diméthyl-2,4 heptane a été préparé à partir de la méthylisobutyl cétone et du bromure de n-propyle.



Au magnésien du bromure de n propyle obtenu à partir de 30 g de magnésium (1,25 At) et de 145 g de bromure de n propyle (1,18 mol.) on ajoute 100 g de méthyl-isobutyl cétone (1 mol.). Après hydrolyse sur glace NH_4Cl on distille 103 g de diméthyl-2,4 heptanol-4 (Rdt = 75 %).

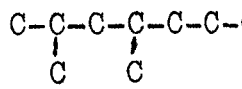


$Eb_{22} = 78°C$ litt(20) $Eb_{26} = 79°C$

$n_D^{20} = 1,4311$ $n_D^{20} = 1,4318$

On deshydrate 48 g d'alcool (0,33 mol.) sur I_2 comme précédemment et on distille 27 g d'un mélange d'oléfines (3 pics, dont 2 principaux à la chromatographie) (Rdt/alcool = 71 %).

On hydrogène le mélange d'oléfines sur Pt/silicagel et on obtient le diméthyl-2,4 heptane pur à 100 % à la chromatographie.



Eb_{760} = 134°C litt(5) Eb_{760} = 133,5°C

n_D^{20} = 1,4028 n_D^{20} = 1,4023

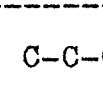
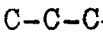
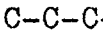
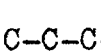
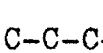
d_4^{20} = 0,7157 d_4^{20} = 0,7158

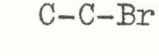
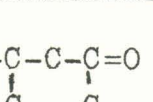
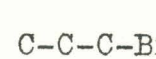
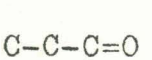
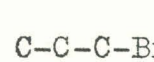
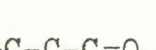
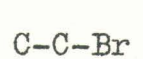
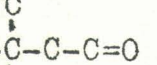
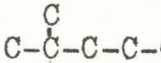
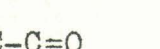
Outre les 2 préparations ci-dessus, la même réaction conduit à de nombreux alcools tertiaires en C_6, C_7, C_8 et elle a été utilisée au cours de la synthèse du triméthyl-2,2,4 hexane et du triméthyl-2,2,5 hexane. Ces diverses réactions sont résumées dans le tableau I pour comparaison.

De cet ensemble de résultats, on peut conclure d'une part, que cette réaction se fait aisément puisque les rendements se situent entre 65 et 80 % et, d'autre part que les corps obtenus sont purs ($\geq$ 98 %).

A_3. - Action d'un organomagnésien primaire sur des esters.

Cette réaction conduit à des enchaînements symétriques du type $R_1-\overset{R}{\underset{R}{C}}-OH$, l'alcool pouvant être

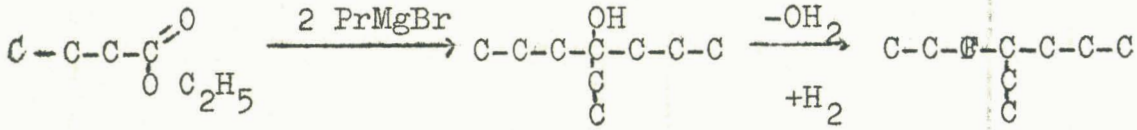
	Bromure (1)	cétone (2)	alcool	Eb	n_D^{20}	pureté	Rendement
C_6	C-C-C-Br			Eb_{38}= 69°C	1,4107	100%	R/1= 65%
	C-C-Br			Eb_{760}=122°C	1,4187	100%	R/2= 76%
C_7	C-C-C-C-Br			Eb_{760}=143°C	1,4181	99%	R/1= 65%
	C-C-C-Br			Eb_{760}=142°C	1,4227	98%	R/2= 67%
	CH_3Br			Eb_{760}=133°C	1,4169	99%	R/2= 83%
	C-C-Br			Eb_{760}=142°C	1,4298	99%	R/2= 68%

	Bromure(1)	cétone(2)	alcool	Eb	n_D^{20}	pureté	Rendement
C_8				Eb_{760}=153°	1,4272	98%	R/1= 67 %
				Eb_{776}=162°	1,4319	100%	R/2= 68 %
C_9				Eb_{15}=80-81	1,4310	99%	R/2= 78 %
				Eb_{22}= 78°	1,4311		R/2= 75 %
				Eb_{13}=61,5°	1,4352	100%	R/2= 70 %
				Eb_{32}=84-84,5	1,4260	(x)	R/1= 80 %

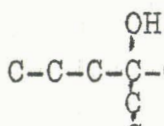
(x) se décompose à la chromatographie.

secondaire si l'on part du formiate d'éthyle.

A3a L'éthyl-4 heptane a été préparé à partir du propionate d'éthyle et du bromure de n propyle.



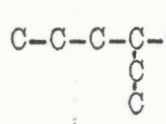
Au bromure de n propyl magnésium obtenu à partir de 24 g de magnésium (1At) et de 124 g de bromure de n propyle (1,0lmol.) on ajoute 52 g propionate d'éthyle (0,51 mol.). Après hydrolyse sur glace, NH_4Cl, on distille 31 g d'éthyl-4 heptanol-4(Rdt = 45 %).



Eb_{17} = 76-77 litt(20) Eb_{17}= 76-78

n_D^{20} = 1,4313 n_D^{20} = 1,4332

On deshydrate 29,5 g d'alcool (0,205 mol.) sur I_2 comme précédemment et distille 18,5 g d'un mélange d'oléfines (2 pics à la chromatographie),(Rdt= 71 %). Après hydrogénation de ces oléfines sur Pt/silicagel,on obtient l'éthyl-4 heptane pur à 97 % à la chromatographie.

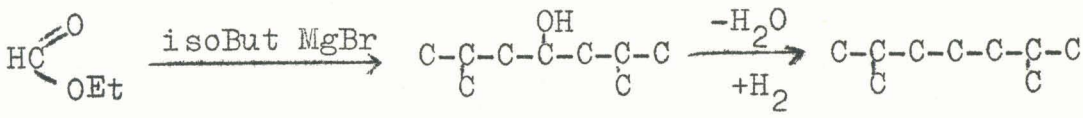


Eb_{760} = 142,1 litt(5) Eb_{760} = 142,1

n_D^{20} = 1,4088 n_D^{20} = 1,4096

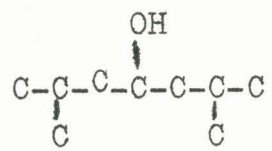
d_4^{20} = 0,7324 d_4^{20} = 0,730

$\underline{A_{3b}}$ Le diméthyl-2,6 heptane a été préparé à partir du bromure d'isobutyle et du formiate d'éthyle.



Au bromure d'isobutyl magnésium obtenu à partir de 24 g de magnésium (1 At) et de 132 g de bromure d'isobutyle, on ajoute 36 g de formiate d'éthyle (0,485 mol.)

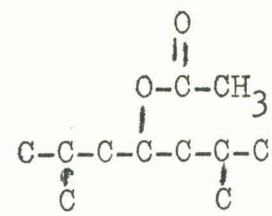
Après hydrolyse sur glace, NH_4Cl, on distille 35g de diméthyl-2,6 heptanol-4 (Rdt = 53 %).



Eb_{752}= 176,5-177 litt(20) Eb_{760} = 178

n_D^{20} = 1,4231 n_D^{20} = 1,4231

On porte à ébullition pendant 4 heures, un mélange de 31,5 g d'alcool (0,219 mol.) et de 37 g d'anhydride acétique. Après distillation on isole 24 g de l'acétate correspondant.



Eb_{763} = 191,5 - 192

n_D^{20} = 1,4147

pureté = 98,5 %

Après pyrolyse de l'acétate à 420°C sur débris de pyrex on obtient le diméthyl-2,6 heptène-3 pur à 100%

(R/acétate = 83 %).

C-C-C-C=C-C-C (avec C sur le 2e et le 5e C) Eb_{760} = 130,5 - 131 litt(5) Eb_{760} = 130-131

n_D^{20} = 1,4109 n_D^{20} = 1,4105.

On hydrogène cette oléfine sur Pt/silicagel pour obtenir le diméthyl -2-6 heptane pur à 100 % à la chromatographie.

C-C-C-C-C-C-C (avec C sur le 2e et le 5e C) Eb_{761} = 135,5 litt(5) Eb_{760} = 135,21

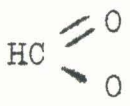
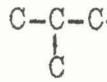
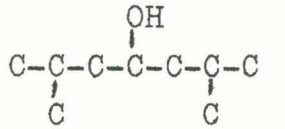
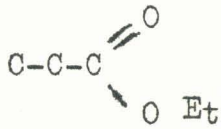
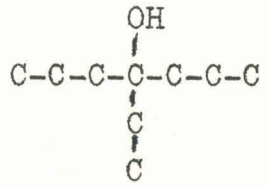
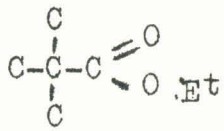
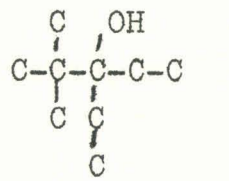
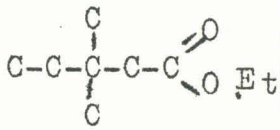
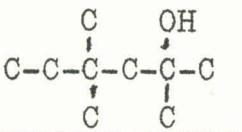
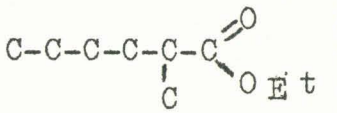
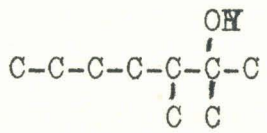
n_D^{20} = 1,4004 n_D^{20} = 1,4007

d_4^{20} = 0,7100 d_4^{20} = 0,7089

Nous avons utilisé des réactions de ce type pour d'autres synthèses et le tableau II permet de comparer les divers rendements obtenus.

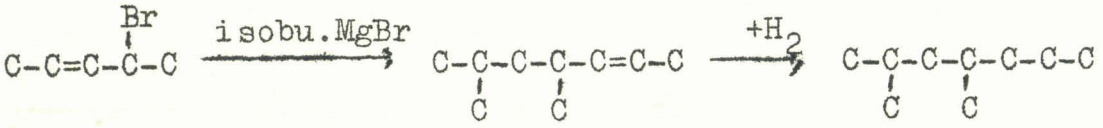
Nous avons essayé de préparer par cette méthode le diméthyl-2,4 éthyl-3 pentanol-3 à partir du bromure d'isopropyle et du propionate d'éthyle. Malgré de nombreux essais nous n'avons jamais obtenu cet alcool par cette voie. Ceci est en accord avec la publication de Y.Maroni, Barnaud et J.E.Dubois (10).

Tableau II

Ester	Bromure	Alcool	Rdt
			45 %
			53 %
			66 %
	CH_3Br		76 %
	CH_3Br		75 %

A_4: Action d'un organomagnésien primaire sur un dérivé allylique.

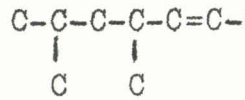
Le diméthyl-2,4 heptane a été préparé à partir du bromo-4 pentène-2 et du bromure d'isobutyle.



A un excès de magnésien de bromure de méthyle on ajoute en refroidissant 63 g de crotonaldéhyde (0,9 mol.) diluée de 2 volumes d'éther. Après hydrolyse sur glace, NH_4Cl, on distille 56,5 g de pentène-2 ol-4 (Rdt = 63 %) Eb_{80} = 68 -69°C.

Le bromure est obtenu par agitation de 51 g d'alcool avec 115 g d'HBr (d = 1,48) à température ordinnaire, pendant 20 mn, puis addition de 2 fois 28 g d'HBr à 8 mn d'intervalle. On lave, après décantation rapidement avec de l'eau puis avec une solution de bicarbonate. Après séchage on distille 45 g de bromo-4 pentène-2 (Eb_{135} = 68-70°C) (Rdt = 48 %).

A un excès de magnésien du bromure d'isobutyle on ajoute 45 g du bromure allylique. On hydrolyse le reste du magnésien par de l'éther saturé d'eau, puis par de l'eau. Après traitement habituel on distille 14 g de diméthyl-4,6 heptène-2 (Rdt = 45 %).



Eb_{760} = 129 - 130° litt(12)129,5 - 130,1

n_D^{25} = 1,4137 n_D^{25} = 1,4135

On hydrogène sur Pt d'Adams dans l'acide acétique. Le produit obtenu possède bien le même temps de rétention que celui préparé au paragraphe A_{2b}.

Cette méthode possède l'avantage de conduire à une oléfine pure et non à un mélange comme dans les autres préparations vues précédemment.

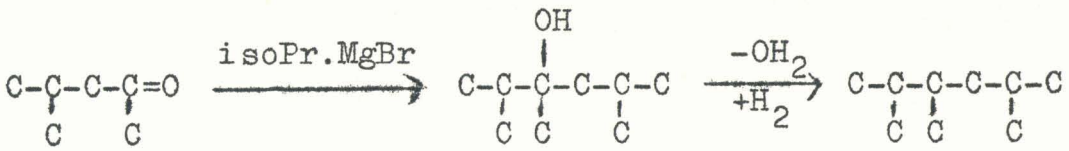
Nous avons étudié dans ce premier chapitre la synthèse des structures peu ramifiées, obtenues par l'intermédiaire d'alcools secondaires ou tertiaires. Les rendements présentés sont en accord avec la littérature et montrent que cette voie est satisfaisante et générale.

B.- SYNTHESES DES ENCHAINEMENTS PRESENTANT DES SUCCESSIONS DE C_{III}.

Les squelettes qui comportent des successions de C_{III}, ont pu être préparés, soit par action d'organomagnésiens secondaires sur des cétones simples, soit par action d'organomagnésiens primaires sur des cétones ramifiées. Les rendements sont assez faibles dans le premier cas, meilleurs dans le second. On obtient par ces réactions des alcools tertiaires dont la transformation en hydrocarbures par deshydratation, puis hydrogénation estaisée, bien que l'hydrogénation d'oléfines encombrées soit beaucoup plus lente et demande des produits purs. Nous avons également noté dans des tableaux récapitulatifs, le résultat de réactions de même type effectuéesintermédiairement pour d'autres synthèses.

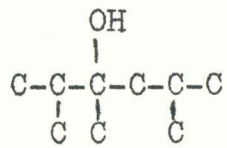
B_1: Action d'organomagnésiens secondaires sur des cétones simples.

B_{1a}. Le triméthyl-2,3,5 hexane a été préparé à partir de la méthylisobuthyl cétone et du bromure d'isopropyle.



Au bromure d'isopropyl magnésium préparé à partir de 60 g de magnésium (2,5 At) et de 250 g de bromure d'isopropyle (2,03 mol.) on ajoute 200 g de méthylisobuthyl cétone (2 mol.).

Après hydrolyse sur glace, NH_4Cl, on distille 19 g de triméthyl-2,3,5 hexanol-3 (Rdt = 7,5 %).

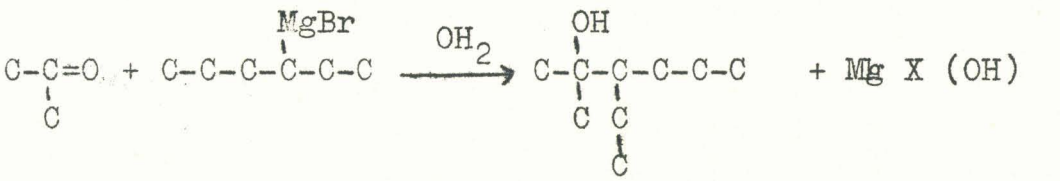


Eb_{21} = 71 - 72 litt(20) Eb_{21} = 72

n_D^{20} = 1,4329 n_D^{20} = 1,4321

Par distillation d'un mélange de 18,5 g d'alcool (0,125mol) et de 26 g d'anhydride acétique (0,26 mol.),on recueille un produit qui, lavé à l'eau et séché, donne 4 pics à la chromatographie. Par hydrogénation de ce mélange sur Pt d'Adams dans CH_3COOH, on obtient, après lavage à l'eau et séchage un composé qui possède le même temps de rétention que le triméthyl-2,3,5 hexane préparé au paragraphe B_{2a} et un indice n_D^{20} = 1,4025 (B_{2a} n_D^{20} = 1,4056 litt(5) n_D^{20} = 1,4060).

B_{1b} : Le méthyl-2 éthyl-3 hexanol-2 a été préparé à partir du bromo-3 hexane et de l'acétone.



Au bromure de n propyl magnésium préparé à partir de 41 g. de magnésium (1,7 At) et de 156 g. de bromure de n propyle (1,25 mol.) on ajoute 59 g. de propionaldéhyde. Hydrolyse sur glace, NH_4Cl. On obtient 81 g. d'hexanol-3 (Rdt = 84 %).

C-C-C-C(OH)-C-C Eb_{764} = 134,75 litt(20) Eb_{760}= 134,5 - 135

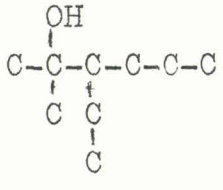
n_D^{20} = 1,4162 n_D^{20} = 1,4168

A 79,5 g. d'alcool (0,76 mol.) on ajoute lentement un excès de PBr_3 (100 g.). Après lavage à l'eau (20cc), à SO_4H_2 conc. (5cc) à l'eau (20cc) à l'eau bicarbonatée et à l'eau (20cc) et séchage/$CaCl_2$, on distille 103,5 g. de bromo-3 hexane (Rdt = 84 %).

C-C-C-C(Br)-C-C Eb_{50} = 65 litt (5) Eb_{50} = 68

n_D^{20} = 1,4478 n_D^{20} = 1,4486

Au magnésien obtenu à partir de 12 g de magnésium (0,5 At) et de 77 g. de bromo-3 hexane (0,455 mol.) on ajoute 22 g d'acétone (0,38 mol.) dilués d'un volume d'éther. Après hydrolyse sur glace NH_4Cl, on distille 11 g. de méthyl-2 éthyl-3 hexanol-2 (Rdt = 11 %).

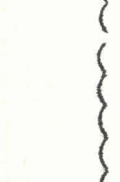
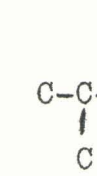
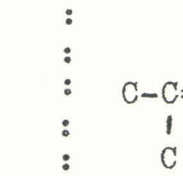
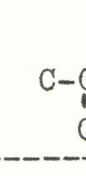
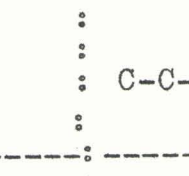
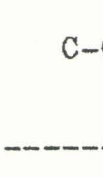
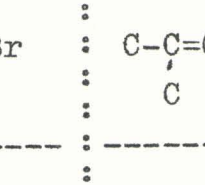
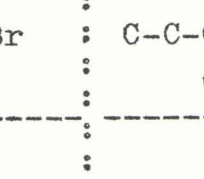
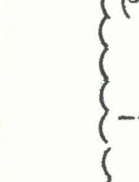
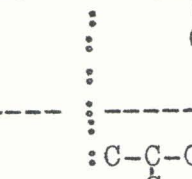


Eb_{14} = 70 - 71 litt(20) Eb_{14} = 71,5

n_D^{25} = 1,4320 n_D^{25} = 1,4331

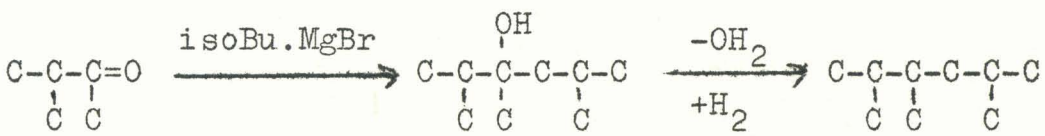
Outre les 2 synthèses ci-dessus, cette réaction nous a conduit à plusieurs alcools III à successions de C_{III} ou à enchainements de C_{III} et C_{IV}. Le tableau suivant permet de comparer les résultats obtenus.

Ce tableau nous permet de conclure que la synthèse d'enchainement de C_{III} par l'action d'organomagnésien sur des cétones simples, n'est pas satisfaisante, étant donné les faibles rendements obtenus, qui par ailleurs semblent diminuer lorsque la masse moléculaire de l'alcool préparé augmente.

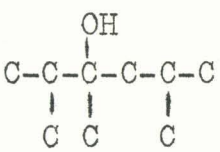
Bromure	Cétone	Alcool	Eb	n_D^{20}	Rdt
			Eb_{85}= 63	1,4206	42%
			Eb_{51}= 69	1,4292	30%
			Eb_{50}=70 - 71	1,4261	22%
			Eb_{760}= 161	1,4348	22%
			Eb_{14}= 70 - 71	1,4340	11%
			Eb_{21}=71÷72	1,4328	7,5%

B_2 : Action d'un organomagnésien primaire sur des cétones α ramifiées.

B_{2a}. Le triméthyl-2,3,5 hexane a été préparé à partir du bromure d'isobutyle et de la méthyl - isopropyl cétone.



Au bromure d'isobutyl magnésium préparé à partir de 30 g de magnésium (1,25 At) et de 137 g de bromure d'isobutyle, (1,1 mol.) on ajoute 95 g de méthyl isobutyl cétone (1 mol.). Hydrolyse sur glace NH_4Cl. On isole 20,5 g de triméthyl-2,3,5 hexanol-3 (0,142 mol) (Rdt = 14 %).



Eb_{20} = 72 litt(20) Eb_{21} = 72

n_D^{20} = 1,4317 n_D^{20} = 1,4321

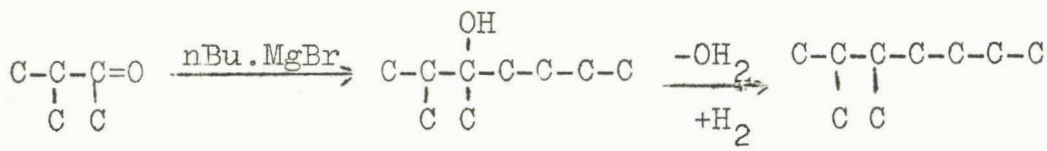
Par ébullition de 20 g d'alcool avec quelques cristaux d'I_2, on obtient après traitement habituel 10 g d'un mélange d'oléfines (pertes) (Rdt = 65 %). Ce mélange d'oléfines, préalablement percolé sur Silice (ϕ < 24 AFNOR, porté 2 heures à 500°) est hydrogéné sur Pt/silicagel pour obtenir le triméthyl-2,3,5 hexane

C-C-C-C-C-C Eb_{760} = 132,4 - 132,6 litt(5) Eb_{760} = 131,4
  C C   C

n_D^{20} = 1,4056 n_D^{20} = 1,4060

d_4^{20} = 0,7214 d_4^{20} = 0,7219

B_{2b}. Le diméthyl-2,3 heptane a été préparé à partir du bromure de n butyle et de la méthyl isopropyl cétone.



Au bromure de n butyl magnésium préparé à partir de 21 g de magnésium (0,875 At) et de 110 g de bromure de n butyle (0,805 mol.) on ajoute 103 g de méthylisopropylcétone (1,03 mol.). Après hydrolyse sur glace, NH_4Cl, on isole 67 g de diméthyl-2,3 heptanol-3 (Rdt = 55 %).

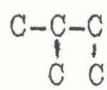
OH
C-C-C-C-C-C-C Eb_6 = 58 - 59°C litt(20) Eb_5= 56 - 57
  C C

n_D^{20} = 1,4350 n_D^{20} = 1,4355

On distille 40,5 g d'alcool sur I_2 et après traitement habituel on obtient 28 g d'un mélange d'oléfines

(3 pics dont 2 principaux à la chromatographie) (Rdt = 86 %).

On hydrogène ce mélange sur Pt/Silicagel et obtient le diméthyl-2,3 heptane pur à 99 %.

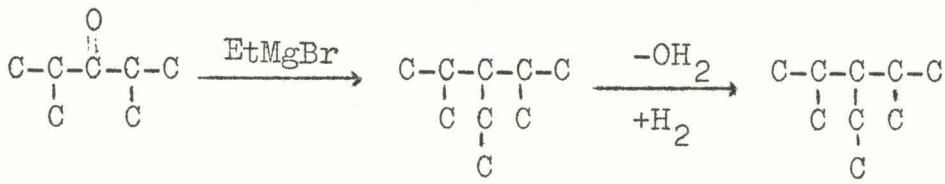


Eb_{760}= 139,5 litt(5) Eb_{760}= 140,5

n_D^{20} = 1,4086 n_D^{20} = 1,4085

d_4^{20} = 0,7266 d_4^{20} = 0,7260

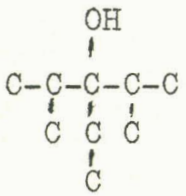
B_{2c}. Le diméthyl-2,4 éthyl-3 pentane a été préparé à partir de la diisopropylcétone et du bromure d'éthyle.



Dans un mélange de 336 g de SO_4H_2 conc. et de 1,4 Kg de solution de 200 g de $Cr_2O_7Na_4OH_2$ dans 1,2 l. d'eau, on ajoute 200 g de diisopropylcarbinol (Etablissements Kuhlmann). Après un reflux de 3 heures on décante la couche organique et on séche sur SO_4Mg. Par distillation on obtient un coeur de 76 g de diisopropylcétone (Rdt = 50 %).

Au bromure d'éthyl magnésium préparé à partir de 12 g de magnésium (0,5 At) et de 55 g de bromure d'éthyle (0,505 mol.) on ajoute 40 g de diisopropylcétone (0,35 mol.).

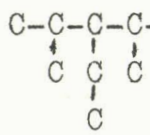
Après hydrolyse sur glace, NH_4Cl on obtient 35 g de diméthyl-2,4 éthyl-3 pentanol-3 (Rdt = 78,5 %).



Eb_{760}= 176 litt(20) Eb_{760}= 177,9

n_D^{20} = 1,4440 n_D^{20} = 1,4439

Par distillation de 29,5 g d'alcool sur I_2 et traitement habituel, on obtient 21 g d'un mélange d'oléfines (2 pics à la chromatographie) qui après percolation et hydrogénation sur Pt/Silicagel, conduit au diméthyl-2,4 éthyl-3 pentane.



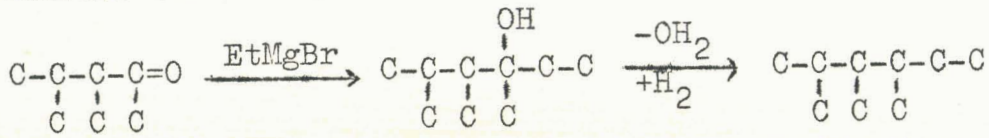
Eb_{760}= 136,0 litt(5) Eb_{760}= 136,72

n_D^{20} = 1,4138 n_D^{20} 1,4137

d_4^{20} = 0,7387 d_4^{20} = 0,7379

B_{2d}. Le triméthyl-2,3,4 hexane a été préparé à partir du bromure d'éthyle et de la diméthyl-3,4 pentanone-2.

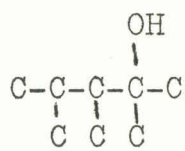
La diisopropylcétone s'isomérise en diméthyl-3,4 pentanone-2 en milieu sulfurique concentré à 90°C (9). Parallèlement à l'isomérisation se produit une dégradation des cétones. Après divers essais, nous avons opéré de la manière suivante.



A un volume de cétone on ajoute avec précaution 5 volumes d'acide sulfurique concentré. On chauffe lentement et de telle sorte que la température se maintienne vers 88°C pendant 1 heure. Ce mélange refroidi, est versé sur de la glace, puis neutralisé à pH 7 par de la soude 5N. Après de nombreuses extractions à l'éther, on chasse ce dernier et distille les cétones. Nous avons effectué 7 fois l'opération sur des quantités de 20 à 50cc de diisopropylcétone soit 224 g (1,96 mol.). Après avoir chassé l'éther, le résidu des différents essais est rassemblé et distillé.

La chromatographie du produit brut permet de calculer que l'isomérisation s'est effectuée avec un rendement en diméthyl-3,4 pentanone-2 de 32 % et un taux de transformation de 80 %. Le mélange des 2 cétones ne représente que 52 % du produit de départ. La distillation de 118 g de mélange nous a fourni 27 g de diméthyl-3,4 pentanone-2 (Eb_{760}= 135°) (Rdt = 12 % en produit distillé).

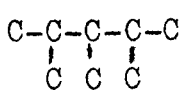
Au bromure d'éthyl magnésium préparé à partir de 7 g de magnésium (0,29 At) et de 30 g de bromure d'éthyle (0,275mol.) on ajoute 26,5 g de diméthyl-3,4 pentanone-2 (0,236 mol.). Après hydrolyse sur glace, NH_4Cl on isole 12,5 g de triméthyl-2,3,4 hexanol-4 (0,087 mol.) (Rdt = 45 %).



Eb_{757}= 176 - 177 n_D^{20} = 1,4419

On distille 10 g d'alcool sur I_2 et obtient 7,5 g d'un mélange d'oléfines (3 pics à la chromatographie). (Rdt = 82 %) qui après percolation, sont hydrogénées en triméthyl-2,3,4 hexane.

La chromatographie de ce carbure présente 2 pics, ce ne sont ni des oléfines (I.R.) ni le diméthyl-2,4 éthyl-3 pentane (temps de rétention différent) mais les 2 diastéréoisomeres correspondant à cette formule.



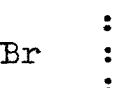
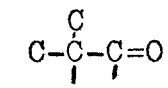
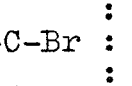
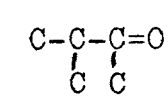
Eb_{760} = 138,7 litt(5) Eb_{760} = 139,0

n_D^{20} = 1,4140 n_D^{20} = 1,4140

d_4^{20} = 0,7406 d_4^{20} = 0,7392

Cette réaction nous a en outre permis d'obtenir le triméthyl-2,2,3 hexanol-3 ainsi que plusieurs alcools tertiaires à enchainement de C_{III} ou à succession de C_{III} et C_{IV}. Le tableau suivant résume les résultats obtenus.

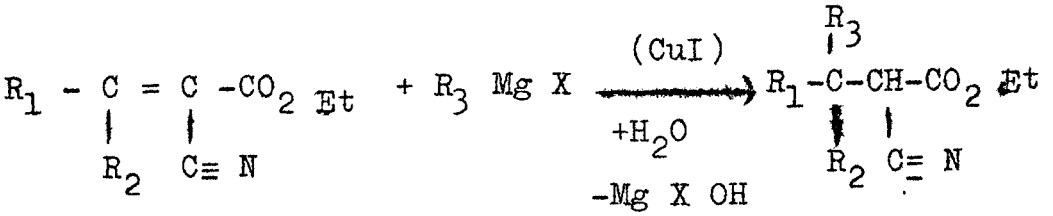
Bromure	Cétone	alcool	Eb	n_D^{20}	pureté	Rdt
C-C-Br	C-C-C=O (C C)	C-C-C(OH)-C-C (C C)	Eb_{51} = 68	1,4290	96 %	75 %
CH_3Br	C-C(C)-C=O (C C)	C-C(OH)-C (C C)	Eb_{760} = 130		95 %	71 %
C-C-Br	C-C(C)-C=O (C C)	C-C(OH)-C-C (C C)	Eb_{760} = 152-153			40 %
C-C(C)-C-Br	C-C-C=O (C C)	C-C(OH)-C-C-C (C C C)	Eb_{20} = 72	1,4317		14 %
C-C-Br	C-C(=O)-C-C (C C)	C-C(OH)-C-C (C C C)	Eb_{760} = 176	1,4440	100 %	78,5%
C-C-Br	C-C-C-C=O (C C C)	C-C-C(OH)-C-C (C C C)	Eb_{757} = 176-177	1,4419	100 %	45 %

C-C-C-Br			Eb_{17}= 70-70,5	1,4373	100 %	23 %
C-C-C-C-Br			Eb_{6} = 58 - 59	1,4350	98 %	55 %

Cet ensemble de résultats nous montre que cette réaction est plus intéressante pour obtenir des structures à enchainements de C_{III}, puisque les rendements sont meilleurs, que ceux de la réaction précédente. Cependant lorsque la masse moléculaire de l'alcool préparé augmente, les rendements diminuent considérablement et nous pouvons conclure que la synthèse de structures à C_{III} successifs par les organomagnésiens est assez délicate.

C.- SYNTHESES D'ENCHAINEMENTS A C_{IV}.

Delugarche, Desgranchamps et Maillard (18) ont étudié récemment 7 types de réactions conduisant à des C_{IV}. Leurs conclusions soulignent la difficulté d'une telle synthèse; sur les 7 réactions envisagées, ils en éliminent 6 qui leur ont donné des rendements trop faibles ou des produits impurs et retiennent seulement l'addition en 1 - 4 des organomagnésiens primaires sur les produits de condensation des cétones et du cyanacétate d'éthyle selon Kueoenagel.



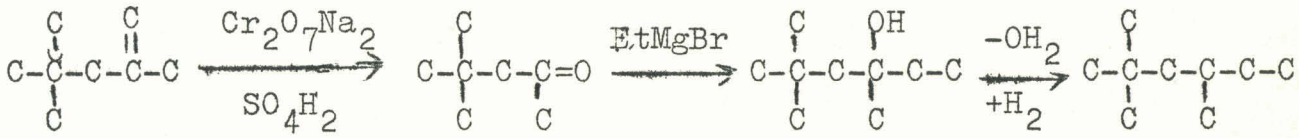
Cette réaction est assez générale mais ne conduit à des hydrocarbures qu'après de nombreuses étapes et il n'est pas sûr que les rendements soient acceptables, si les radicaux R_1 R_2 ou R_3 sont secondaires. Nous ne l'avons pas utilisée, cherchant plutôt à obtenir le plus directement possible les divers hydrocarbures en C_9.

Nos synthèses d'enchainements à C quaternaire peuvent se diviser en 4 catégories.

1. Utilisation de composés présentant déjà un C quaternaire.
2. Synthèse à partir de magnésiens tertiaires.
3. Action des organomagnésiens Ires ou IIres sur les chlorures tertiaires.
4. Réaction de Schmerling.

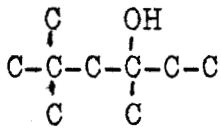
C_1. Utilisation de composés présentant déjà un C_{IV}.

C_{1a}: Le triméthyl-2,2,4 hexane a été préparé à partir de diisobultylène; ce composé fournit par oxydation la diméthyl-2,2 pentanone 4 (17), auquel il suffit d'ajouter le bromure d'éthylmagnésium pour obtenir la structure cherchée.



Par distillation de diisobutylène industriel (Etablissements Kuhlmann) on sépare le triméthyl-2,4,4 pentène -1. Dans une solution de 800cc d'eau, de 590 g de $Cr_2O_7Na_2$, 2 H_2O et de 450cc de SO_4H_2 conc, on ajoute g à g en agitant et de telle sorte que la température demeure inférieure à 40°, 207 g de triméthyl-2,4,4 pentène 1 (1,85 mol.).

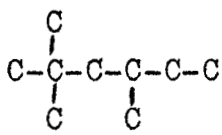
L'agitation est maintenue 6 heures. Après entrainement à la vapeur, on décante la couche organique, sèche et distille un coeur de 65 g de diméthyl-2,2 pentanone-4 (0,57 mol.) (Rdt = 42 %), (Eb_{760}=126). Au bromure d'éthyl magnésium préparé à partir de 18 g de magnésium (0,75 mol.) et de 87 g de bromure d'éthyle (0,78 mol.) on ajoute 60 g de neopentyl méthyl cétone (0,525 mol.). Après hydrolyse sur glace, NH_4Cl on sépare 53 g de triméthyl-2,2,4 hexanol-4 (Rdt = 70 %).



Eb_{13} = 61,5 litt(20) Eb_{14} = 62 - 625

n_D^{20} = 1,4352 n_D^{20} = 1,4340

Par distillation de 22 g de cet alcool sur I_2 on obtient un mélange de 16,5 g d'oléfines (4 pics dont 2 principaux à la chromatographie) (Rdt = 86 %) qui par hydrogénation fournit le triméthyl-2,4,4 hexane pur à 99,5 %.

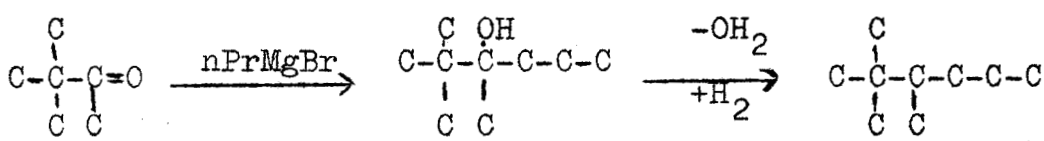


Eb_{755} = 126 litt(5) Eb_{760} = 126,54

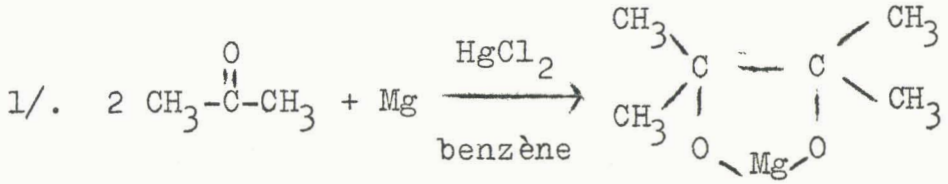
n_D^{20} = 1,4023 n_D^{20} = 1,4032

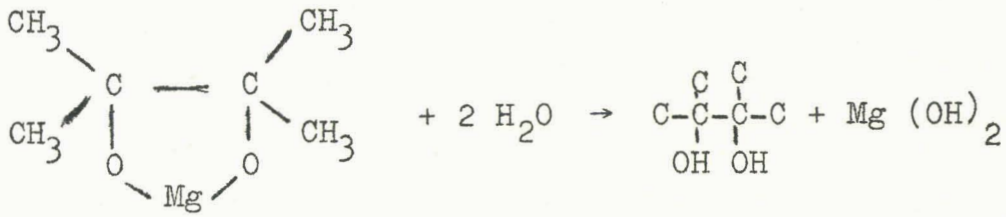
d_4^{20} = 0,7176 d_4^{20} = 0,7155

C_{1b}: Le triméthyl-2,2,3 hexane a été préparé à partir de la pinacolone et du bromure n propyle.

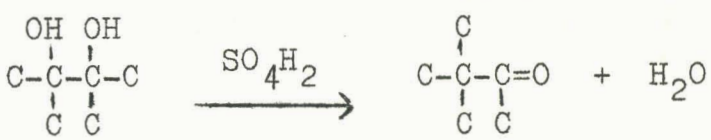


La pinacolone n'est pas commerciale, mais sa préparation classique est décrite dans de nombreux manuels.(8).

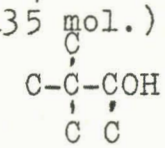
1/. 



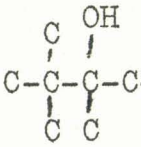
Rdt en hydrate de pinacole/Mg = 53 %

2/. 

Rdt/hydrate = 61 %

Au bromure de n propylmagnésium préparé à partir de 19 g de magnésium (0,79 mol.) et de 100 g de bromure de n propyle (0,81 mol.) on ajoute 59 g de pinacolone (0,59 mol.). Après hydrolyse sur glace/NH_4Cl, on isole 19,5 g de triméthyl-2,2,3 hexanol-3 (0,135 mol.) (Rdt = 23 %). Il distille en tête 26 g de 

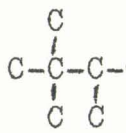
(0,25 mol.).



Eb_{16} = 70,5 - 71 litt(20) Eb_{16} = 68,8 - 69,9

n_D^{20} = 1,4373 n_D^{20} = 1,4402

On porte à ébullition pendant 3 heures un mélange de 38 g de triméthyl-2,2,3 hexanol-3 (0,264 mol.) 24,5 g de pyridine (0,3 mol.) et 52 g d'anhydride acétique (0,5$_1$ mol.). Par refroidissement il se forme deux couches ; on ajoute de l'eau à la couche inférieure jusqu'à ce qu'il n'y ait plus demixion. Les couches supérieures sont rassemblées et lavées à l'eau bicarbonatée, puis à l'eau, séchées et distillées. Les fractions de têtes sont à nouveau lavées et séchées. On recueille ainsi 16 g d'un mélange d'oléfines (2 pics dont un prépondérant), que l'on hydrogène sur Pt/silicagel en triméthyl-2,2,3 hexane pur à 96 % à la chromatographie.



Eb_{760} = 133,9 - 134,1 litt(5) Eb_{760} = 133,6

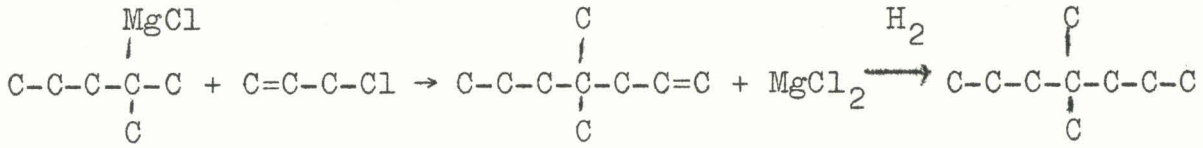
n_D^{20} = 1,4093 n_D^{20} = 1,4105

d_4^{20} = 0,7368 d_4^{20} = 0,7292

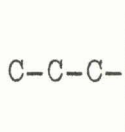
C_2: Synthèses à partir de magnésiens tertiaires

C_{2a}: Par addition de dérivés halogénés allyliques.

$C_{2a\alpha}$: Le diméthyl-4,4 heptane a été préparé à partir du chloro-2 méthyl-2 pentane et du chlorure d'allyle (11).



Le chloro-2 méthyl-2 pentane (Eb_{41}= 33, m_D^{20}=1,4128) a été obtenu par action de HCl gazeux à 0°C sur l'alcool correspondant (Rdt = 85 %). On ajoute g à g le magnésien du chloro-2 méthyl-2 pentane, préparé à partir de 15 g de magnésium (0,625 At) et de 84,5 g de chloro-2 méthyl-2 pentane (0,615 mol.), à 43 g de chlorure d'allyle (0,665 mol.), dilué d'un volume d'éther et refroidi à -10°. L'agitation est maintenue 12 heures. On porte à reflux 1/2 heure et après hydrolyse sur glace NH_4Cl, et séchage on isole par distillation un coeur de 9 g de diméthyl-4,4 heptène-1 pur à 100 % (0,072 mol.) (Rdt = 30 %).

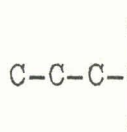


Eb_{760} = 130-131 litt(11) Eb_{764}= 129,1-129,5

n_D^{20} = 1,4168 n_D^{20} = 1,4185

d_4^{20} = 0,7355 d_4^{20} = 0,7324

Par hydrogénation de cette oléfine sur Pt/silicagel, on obtient le diméthyl-4,4 heptane pur à 100 %.

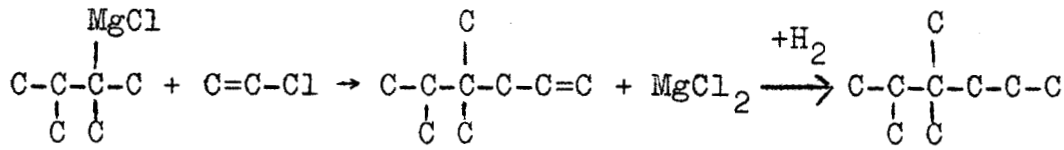


Eb_{770} = 135,5 - 136 Litt(11)Eb_{760}=134,3-134,4

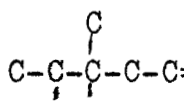
n_D^{20} = 1,4069 n_D^{20} = 1,4076

d_4^{20} = 0,7246 d_4^{20} = 0,7221

$C_{2a\beta}$: Le triméthyl-2,3,3 hexane a été préparé à partir du chloro-2 diméthyl-2,3 butane.



Le chloro-2 diméthyl-2,3 butane a été obtenu à partir de l'alcool correspondant par action de HCl gazeux à 0°C (Rdt = 82 %). On ajoute g à g le magnésien de ce chlorure, préparé à partir de 15 g de magnésium (0,625 At) et de 61 g de chloro-2 diméthyl-2,3 butane, à 39 g de chlorure d'allyle (0,51 mol.), dilué d'un volume d'éther et refroidi à -10°. On opère comme précédemment ($C_{2a\alpha}$) et on isole un coeur de 4,5 g de triméthyl-2,3,3hexène-5 pur à 95 % (0,035 mol.) (Rdt = 15 %).

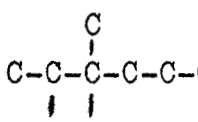


Eb_{766} = 133 - 133,5 Litt(11) Eb_{760}= 132,2-132,4

n_D^{20} = 1,4243 n_D^{20} = 1,4251

d_4^{20} = 0,7523 d_4^{20} = 0,7494

Par hydrogénation de cette oléfine sur Pt/silicagel on obtient le triméthyl-2,3,3 hexane pur à 96 %.



Eb_{760}= 136,4 litt (11) Eb_{760}= 134,3 - 134,5

litt (5) Eb_{760}= 137,4 - 137,6

n_D^{20} = 1,4133 n_D^{20} = 1,4138 n_D^{20}= 1,4144

d_4^{20} = 0,7407 d_4^{20} = 0,7323 d_4^{20} =0,7374

Nous avons déjà utilisé un dérivé halogéné allylique pour l'obtention de diméthyl-4,6 heptène-2 (A_4). Cette méthode demande au départ un alcool allylique de formure R_1 HC(OH)-CH=CH-R_2 qui par action d'un hydracide fournit par transposition 2 composés de formules :

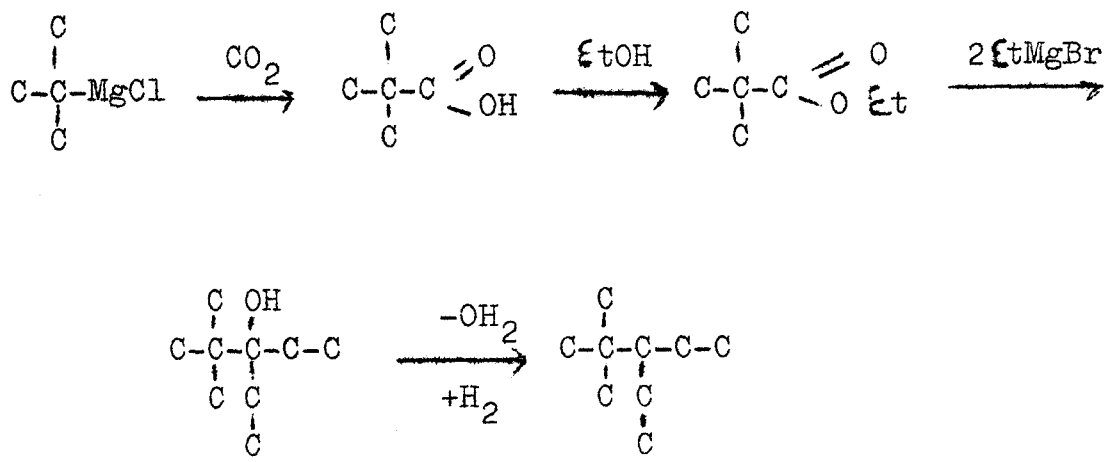
R_1 HC(X)-CH=CH R_2 et R_1 HC=CH-C(X)H R_2

Ces deux composés sont identiques si $R_1 = R_2$. Dans notre cas nous avions $R_1 = R_2 = H$ dans ce chapitre et $R_1 = R_2 = CH_3$ au chapitre A_4

C_{2b}: Par carbonation de magnésien tertiaire.

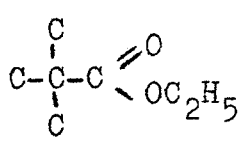
La carbonatation de magnésiens tertiaires conduit à un acide dont le carbone en α est quaternaire. Cet acide peut être facilement transformé en ester qui additionne 2 molécules de magnésiens pour donner un alcool tertiaire.

$C_{2b\alpha}$: Le diméthyl-2,2 éthyl-3 pentane a été obtenu par cette méthode selon la suite de réactions:



Au chlorure de tertiobutyl magnésium préparé à partir de 48 g de magnésium (2 At) et de 85 g de chlorure tertiobutyle (2,01 mol.) on ajoute environ 400 g de neige carbonique. On hydrolyse en faisant tomber g à g 300cc d'HCl (d = 1,19) dans le ballon. Après décantation, extraction de la couche acqueuse par 3 fois 50cc d'éther et séchage sur SO_4Mg, on distille 82,5 g d'acide pivalique (Eb_{760} = 162) (Rdt 39 %).

On porte à reflux pendant 3 heures un mélange de 145 g d'acide pivalique (1,36 mol.) et de 250 g d'éthanol absolu (5,5 mol.) en faisant passer un courant de HCl gazeux. Il se forme 2 couches, on décante et ajoute de l'eau à la couche inférieure jusqu'à ce qu'il n'y ait plus demixion. On sèche la couche organique et distille 150 g de pivalate d'éthyle (1,15 mol.) (Rdt = 85 %).

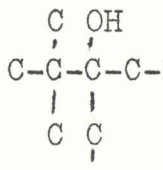


Eb_{760} =118,5 - 119 litt(21) Eb_{750}= 119

n_D^{20} = 1,3910 n_D^{20} = 1,3912

A un excès de bromure d'éthylmagnésium on ajoute 65 g de pivalate d'éthyle (0,5 mol.). Hydrolyse, glace NH_4Cl.

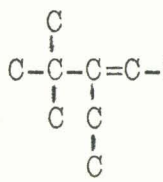
On distille 47 g de diméthyl-2,2 éthyl-3 pentanol-3 (0,325 mol.) (Rdt = 66 %).



$Eb_{40} = 86$ litt (20) $Eb_{40} = 84$

$n_D^{20} = 1,4420$

On porte à ébullition un mélange de 23 g de cet alcool (0,16 mol.), 15 g de pyridine (0,19 mol.) et 31 g d'anhydride acétique (0,304 mol.). Par distillation et lavage à l'eau des premières fractions (C_{1a} partie expérimentale) on obtient une oléfine (2 pics à la chromatographie : 95 et 5 %). (Rdt = 83,5 %, τ de transformation 61 %).

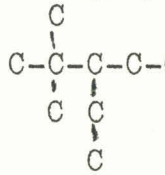


$Eb_{760} = 134$ litt (5) $Eb_{760} = 134$

$n_D^{20} = 1,4316$ $n_D^{20} = 1,4309$

$d_4^{20} = 0,761$ $d_4^{20} = 0,756$

Par hydrogénation de cette oléfine sur Pt/silicagel on obtient le diméthyl-2,2 éthyl-3 pentane pur à 98,5 %.

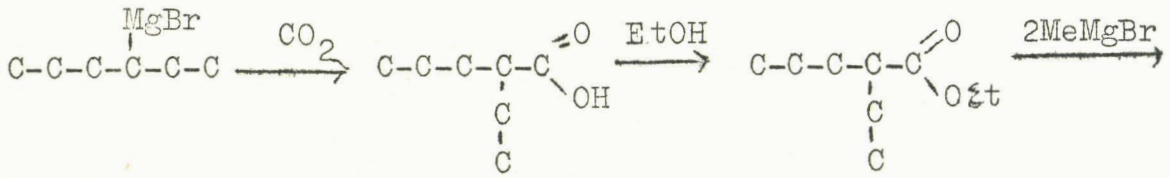


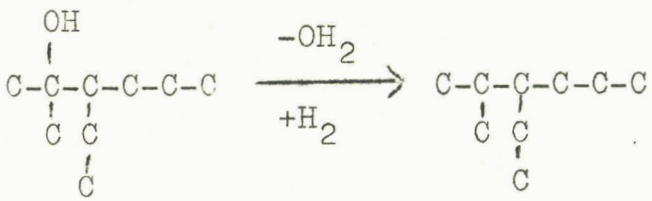
$Eb_{757} = 132,6\text{-}133,1$ litt(5) $Eb_{760} = 133,8$

$n_D^{20} = 1,4121$ $n_D^{20} = 1,4123$

$d_4^{20} = 0,7360$ $d_4^{20} = 0,7348$

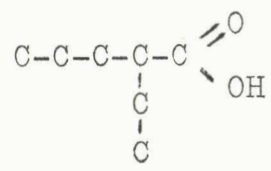
$C_{2b\beta}$: Bien que ne possédant pas de carbone IV le méthyl-2 éthyl-3 hexane a également été obtenu par cette voie.





Pour la préparation de l'hexanol-3 et du bromo-3 hexane voir B_{1b} partie expérimentale.

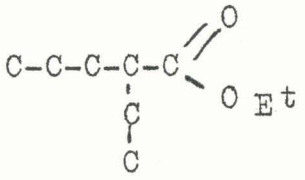
Au magnésien du bromo-3 hexane préparé à partir de 14 g de magnésium (0,58 At) et de 90 g de bromo-3 hexane (0,525 mol.) on ajoute 250 g environ de carboglace (voir $C_{2b\alpha}$ partie expérimentale). On distille 33,5 g d'acide éthyl-2 pentanoïque (Rdt = 51 %).



Eb_{14} = 112 -113 litt (21) Eb_{11} = 103

n_D^{20} = 1,4200

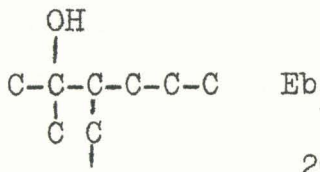
Comme précédemment ($C_{2b\alpha}$) à partir de 63 g de cet acide (0,485 mol.) et de 91 g d'éthanol absolu (1,98 mol.) on prépare 66,5 g d'ester éthylique (0,42 mol.) (Rdt = 87 %).



Eb_{760} = 170 - 171 litt(21) Eb_{760}=169-171

n_D^{20} = 1,4092

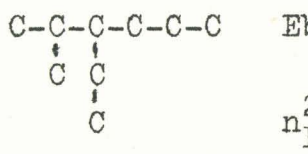
A un excès de bromure de méthylmagnésium, on ajoute 65,5 g d'éthyl-2 pentanoate d'éthyle (0,415 mol.) Hydrolyse sur glace NH_4Cl. On isole 44,5 g de méthyl-2 éthyl-3 hexanol-2 (0,31 mol.) (Rdt = 75 %).



Eb_{14} = 74 litt (20) Eb_{14} = 71

n_D^{20} = 1,4342 n_D^{20} = 1,4331

Par distillation de 27,5 g de cet alcool, (0,218 mol.) sur I_2 et traitement habituel on obtient un mélange de 21 g d'oléfines (un pic principal à 87 %) (Rdt = 77 %) qui par hydrogénation sur Pt/Silicagel fournit le méthyl-2 éthyl-3 hexane pur à 94 %.



Eb_{760}= 138,0 litt(5) Eb_{760}= 138,0

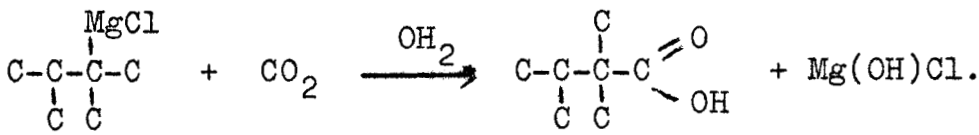
n_D^{20} = 1,4101 n_D^{20} = 1,4120

d_4^{20} = 0,7357 d_4^{20}= 0,731

La première de ces méthodes de synthèses d'hydrocarbures à C_{IV} (addition du chlorure d'allyle à des magnésiens tertiaires). malgré son faible rendement est assez satisfaisante dans les 2 cas

envisagés, parce que très directe.

la carbonatation des magnésiens ne conduit au résultat qu'après de nombreuses étapes. Si l'acide pivalique est obtenu avec un rendement satisfaisant, le chloro-2 diméthyl-2,3 butane par contre, ne nous a donné l'acide correspondant qu'avec un rendement de 12 %.

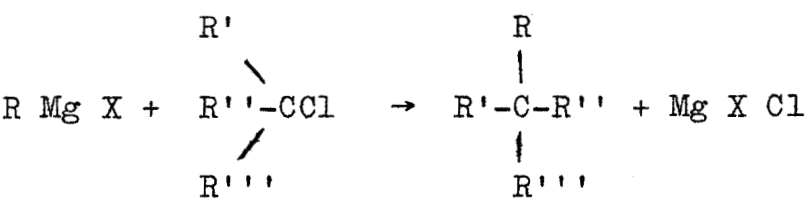


Eb_{11}= 102 - 102,5 litt(19) Eb_{11} = 100 - 101

Cette méthode ne semble donc pas à retenir.

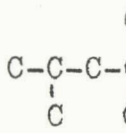
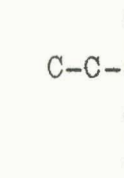
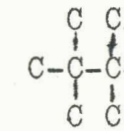
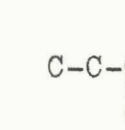
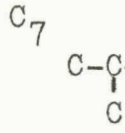
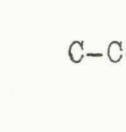
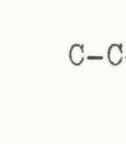
C_3: Addition de chlorures tertiaires aux magnésiens primaires et secondaires.

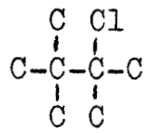
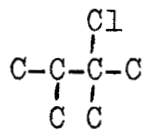
La réaction s'écrit :



C_{3a} : Préparation des chlorures tertiaires.

Tous les dérivés chlorés tertiaires ont été obtenus à partir des alcools correspondants (paragraphe A_2, B_1, B_2) avec des rendements compris entre 70 et 90 %, par action de HCl, gazeux à 0°C.

C_8	Eb	n_D^{20}	Pureté	R/alcool
	Eb_{25} = 29	1,4303	97 %	71 %
	Eb_{46} = 81	1,4361	100 %	86 %
	Eb_{60} = 84	1,4449	99 %	83 %
	Eb_{40} = 78	1,4390	98 %	70 %
C_7 	Eb_{30} = 41	1,4185	98 %	79 %
	Eb_{52} = 62	1,4259	99 %	90 %
	Eb_{97} = 81,5	1,4324	99 %	91 %

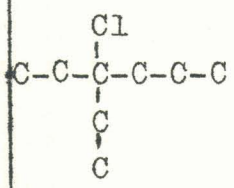
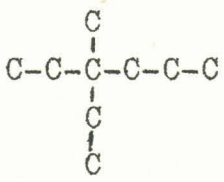
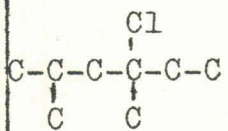
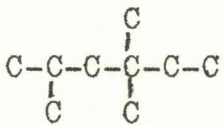
	Eb	n_D^{20}	pureté	R/Alcool
C_7 	solide F = 101			91 %
C_6 	Eb_{69}=40	1,4190		82 %

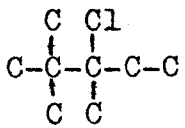
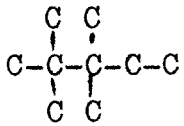
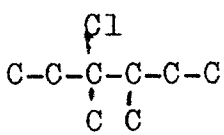
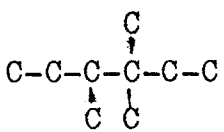
C_{3b} : Nous avons ajouté ces chlorures à un excès des bromures de méthyl, d'éthyl et d'isopropyl magnésium. Le démarrage étant assez difficile, nous avons laissé le magnésien à reflux au début de l'addition, jusqu'à ce que le reflux s'entretienne de lui-même (13).

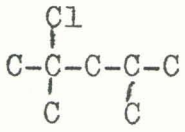
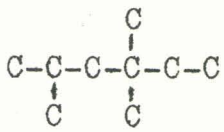
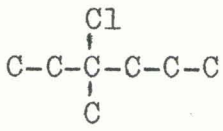
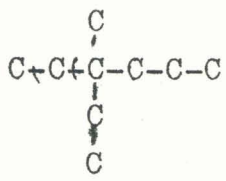
Nous avons hydrolysé et chassé l'éther puis distillé. Nous avons observé dans tous les cas, la formation de carbures (saturé et oléfiniques) de même structure que l'halogénure tertiaire. L'analyse des différentes fractions a été effectuée par chromatographie. Le tableau suivant résume l'ensemble des essais effectués.

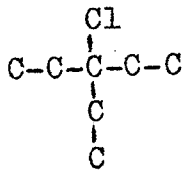
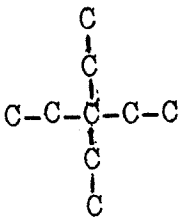
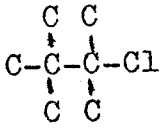
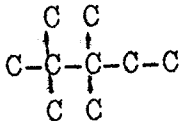
R_1 = Rendement en C_9/chlorure tertiaire.

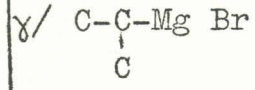
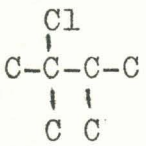
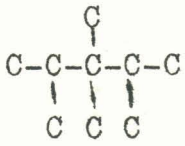
R_2 = (Oléfines + parafine) C_8 ou C_7 ou C_6/chlorure tertiaire.

Chlorure α/ $CH_3Mg\ Br$	Carbure	Constantes trouvées	Constantes, littérature
		$Eb_{767} = 140,8$ $n_D^{20} = 1,4141$ $d_4^{20} = 0,7403$ pureté 100 % $R_1 = 44\ \%$ $R_2 = 35\ \%$	(5)→ $Eb_{760} = 140,6$ $n_D^{20} = 1,4142$ $d_4^{20} = 0,741$
		$Eb_{760} = 130,5$ $n_D^{20} = 1,4072$ $d_4^{20} = 0,7264$ pureté = 97 % $R_1 = 20\ \%$ $R_2 = 56\ \%$	(5)→ $Eb_{760} = 130,65$ $n_D^{20} = 1,4065$ $d_4^{20} = 0,7238$

		$Eb_{773} = 141,5$ $n_D^{20} = 1,4231$ $d_4^{20} = 0,7573$ pureté = 97 % $R_1 = 26$ % $R_2 = 58$ %	(5)→ $Eb_{760} = 140,27$ $n_D^{20} = 1,42365$ $d_4^{20} = 0,7567$
		$Eb_{766} = 140,5$ $n_D^{20} = 1,418\ 5$ $d_4^{20} = 0,7482$ pureté = 99 % $R_1 = 21$ % $R_2 = 45$ %	(5)→ $Eb_{760} = 140,4$ $n_D^{20} = 1,4178$ $d_4^{20} = 0,7454$

β/C_2H_5Mg Br Chlorure	Carbure	Constantes trouvées	Constantes, littérature
		Eb_{754} =129,5 - 130 n_D^{20} = 1,4079 d_4^{20} = 0,727 pureté = 98 % R_1 = 28 % R_2 = 43 %	(5)→ Eb_{760}= 130,65 n_D^{20} = 1,4075 d_4^{20} = 0,7238
		Eb_{752} = 139,5 n_D^{20} = 1,4142 d_4^{20} = 0,7404 pureté = 100 % R_1 = 27 % R_2 = 53 %	(5) → Eb_{760} = 140,6 1,4142 0,741

		$Eb_{755} = 145$ $n_D^{20} = 1,4210$ $d_4^{20} = 0,7573$ pureté = 98 % $R_1 = 37$ % $R_2 = 41$ %	(5)→ $Eb_{760} = 146,16$ 1,4205 0,7536
		$Eb_{761} = 140$ $n_D^{20} = 1,4234$ $d_4^{20} = 0,7573$ pureté = 98 % $R_1 = 11$ % $R_2 = 40$ %	(5) → $Eb_{760} = 140,26$ 1,42365 0,7567

Chlorure	Carbure	Constantes trouveés	Constantes, littérature
γ/ 			
		$Eb_{767} = 142$	(5) → $Eb_{760} = 141,54$
		$n_D^{20} = 1,4221$	1,4222
		$d_4^{20} = 0,7566$	0,7548
		pureté = 96 %	
		$R_1 = 8$ %	
		R2 = 35 %	

De ce tableau nous pouvons conclure que:

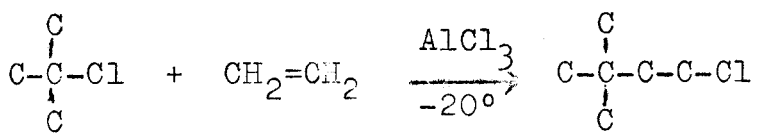
1/ Bien que les rendements soient peu élevés (R_1 de 8 à 44 %) la méthode est générale.

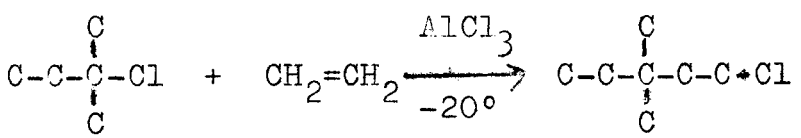
2/ La difficulté de branchement des groupements méthyle, éthyle et isopropyle croit lorsque la masse de ce groupement augmente.

3/ Il se produit toujours une proportion importante de carbures (saturé et insaturés) de même structure que le chlorure tertiaire.

C_4. Etude de la réaction de Schmerling.

La réaction de Schmerling consiste en l'action de dérivés oléfiniques sur des halogénures tertiaires en présence d'$AlCl_3$ (14). Elle conduit à la synthèse d'enchainements à carbure quaternaire. Les exemples les plus simples s'écrivent :





Nous avons repris ces 2 réactions, et nous nous sommes ensuite limités à l'action de l'éthylène sur les chlorures tertiaires en C_6 et C_7 en vue d'obtenir des chlorures primaires en C_8 et C_9;

ces derniers, après transformation en magnésiens, donnent des carbures à C_{IV} en C_9 après hydrolyse ou addition de sulfate de méthyle.

Mais il fallait tout d'abord vérifier s'il y avait ou non isomérisation des chlorures tertiaires en C_6 et C_7 sur $AlCl_3$ dans les conditions de l'alkylation, ceci afin d'être sur de la structure du chlorure préparé et par suite, de celle de l'hydrocarbure

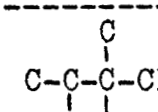
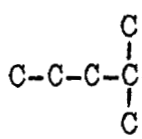
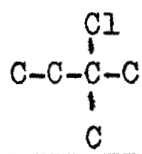
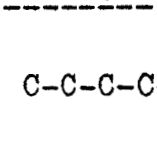
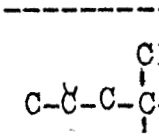
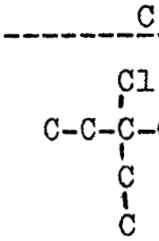
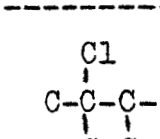
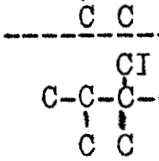
C_{4a}: Isomérisation sur $AlCl_3$ des chlorures tertiaires en C_6 et C_7.

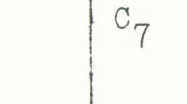
Conditions :

Dans un ballon muni d'un agitateur et refroidi à -20°, on agite pendant 2 heures le chlorure tertiaire auquel on a ajouté le chlorure d'aluminium à raison de 6 à 9 g. par mole de chlorure tertiaire.

Les analyses des produits bruts de la réaction ont été effectuées par chromatographie gazeuse sur 1 m de squalane à 50°C pour les chlorures en C_6 et à 65°C pour les chlorures en C_7.

Le tableau suivant résume les résultats obtenus :

	Formule		Après isomérisation	%
C_6		I	I	(1) (2)
		II	I II III	65 35
		III	I II III	60 40
C_7		IV	IV V VI	65 30 5
		V	IV V VI	45 50 5
		VI	IV V VI	40 45 15
		(3) VII	VII VIII	70 (4) 30
		VIII (5)	IX IV VII VIII	10 10 30 50

	Formules		Après isomérisation	
C_7		IX	IX IV VII VIII	45 5 20 30
		X	X	(6)

Remarques :

1/ Après alkylation (7 h.) une fraction de tête → I, II et III.

2/ I et II ne sont pas séparés à la chromatographie.

3/ Au départ VII et VIII : 75 et 25 %.

4/ Traces de IV.

5/ Au départ VII 13 % ; VIII 87 %.

6/ Solide, isomérisation en solution dans l'éther de pétrole.

Conclusions : D'après ce tableau nous ne pouvons envisager l'addition des chlorures tertiaires à l'éthylène en vue d'une synthèse sélective qu'avec le diméthyl-2,3 chloro-2 butane et le triméthyl-2,3,3 chloro-2 butane.

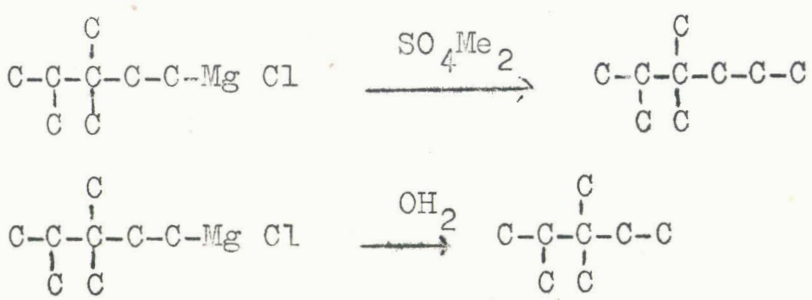
Cependant pour preuves nous l'avons également effectuée avec le diméthyl-2,4 chloro-2 pentane et le méthyl-3 chloro-3 hexane.

C_{4b}: Alkylation de l'éthylène.

Nous avons effectué l'alkylation dans les mêmes conditions que l'isomérisation, l'éthylène passant bulle à bulle à travers la suspension de $AlCl_3$ dans le chlorure refroidi et agité.

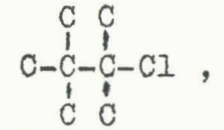
$C_{4b\alpha}$: L'alkylation du diméthyl-2,4 chloro-2 pentane nous a conduit à un mélange de corps qui présente à l'analyse chromatographique 5 pics dans la région des chlorures en C_9.

$C_{4b\beta}$: A partir du diméthyl-2,3 chloro-2 butane nous avons isolé par distillation le triméthyl-3, 3,4 chloro-1 pentane (Eb_{60} = 92 - 93, n_D^{20} =1,4409 pureté 93 %), avec un rendement de 27 %. Dans une seconde manipulation, le rendement calculé à partir du chromatogramme du produit brut s'est élevé à 35 %. La structure de ce chlorure a été vérifiée par la transformation de son magnésien en triméthyl-2,3,3 pentane et triméthyl-2,3,3 hexane suivant les réactions.



La première réaction est incomplète et on obtient toujours après hydrolyse une fraction de carbure en C_8.

$C_{4b\gamma}$: Le triméthyl-2,3,3 chloro-3 butane



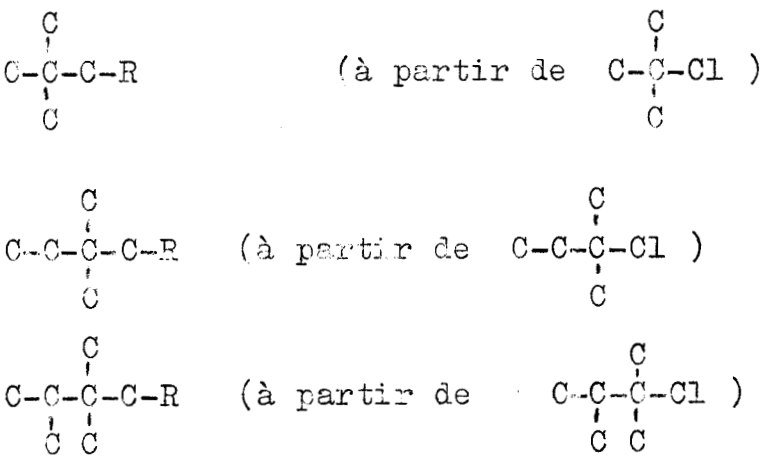
, étant solide, nous avons effectué l'isomérisation et l'alkylation après l'avoir dissous dans l'éther de pétrole.

N'ayant rien obtenu à -20° -30°, nous avons opéré à -15° puis 0° ; nous n'avons observé ni alkylation de l'éthylène, ni isomérisation, mais une dégradation du chlorure.

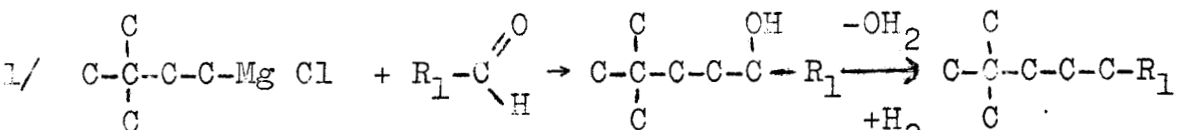
$C_{4b\delta}$: Pour vérifier le rôle de la dilation dans l'éther de pétrole, nous avons effectué une isomérisation du méthyl-5 chloro-3 hexane dans l'éther de pétrole, puis une alkylation par ce chlorure. L'isomérisation s'effectue comme dans le tableau précédent, mais à une vitesse moindre, Après alkylation la chromatographie montre au moins 2 pics dans la région des chlorures en C_9.

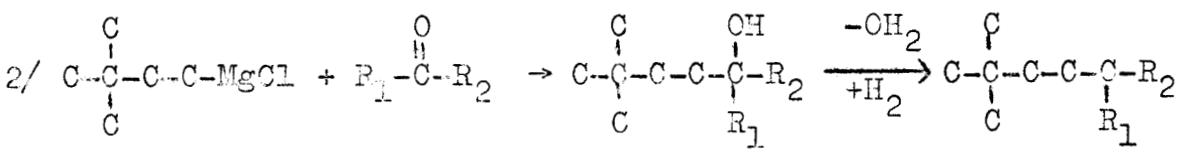
Bien que n'ayant pas donné les résultats attendus, cette méthode de synthèse de C_{IV} reste valable pour le chlorure de tertiobutyle, le chlorure tertioamyle et le diméthyl-2,3 chloro-2 butane, permettant les synthèses des carbures

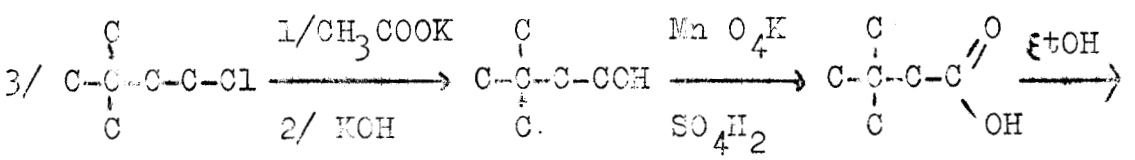
de formules.

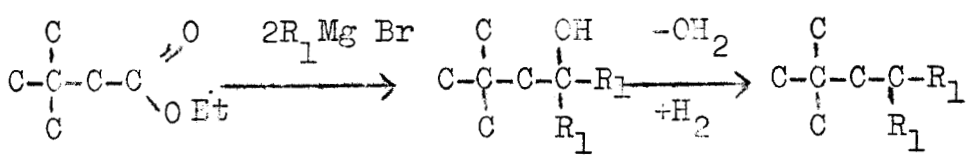


où R est facilement un radical primaire ou secondaire selon les suites de réactions suivantes:

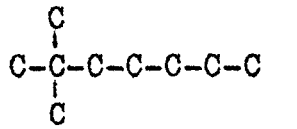


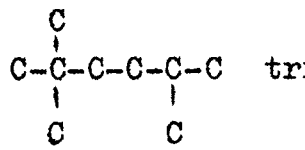


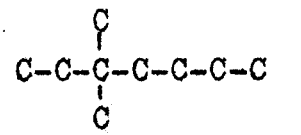


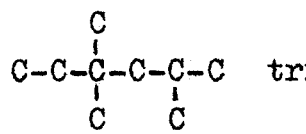


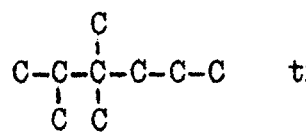
valables pour les 3 structures. Pour notre part nous avons obtenu les carbures saturés en C_9 suivants :


diméthyl-2,2 heptane


triméthyl-2,2,5 hexane

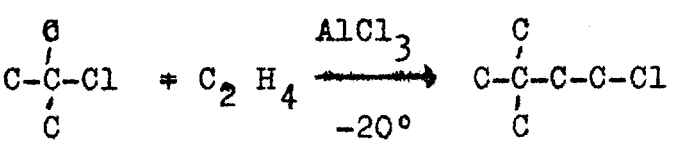

diméthyl-3,3 heptane


triméthyl-2,4,4 hexane


triméthyl-2,3,3 hexane

C_{4c} : Partie expérimentale.

$C_{4c\alpha}$: Préparation du diméthyl-3,3 chloro-1 butane.



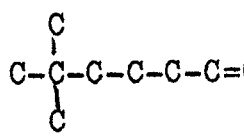
Eb_{760} = 118 - 118,5 $\qquad n_D^{20}$ = 1,4161

A partir de 280 g. de tertiobutyle (3,02 mol.) on obtient un coeur de 220 g. de chloro-1 diméthyl-3,3 butane.

$R/chlorure_{III}$ = 72 % avec un taux de transformation de 91 %.

Préparation du diméthyl-2,2 heptène-6.

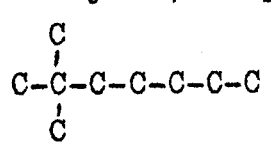
Par addition d'un excès de chlorure d'allyle au magnésien du diméthyl-3,3 chloro-1 butane (0,47 mol.) on obtient 24 g. de diméthyl-2,2 heptène-6.



Eb_{760}= 131,5 n_D^{20}= 1,4120, pureté = 95 %.

avec un rendement de 53 %.

L'hydrogènation de cette oléfine conduit au diméthyl-2,2 heptane pur à 98 %.



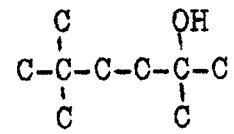
Eb_{768}= 132,7 litt(5) Eb_{760}= 132,69

n_D^{20} = 1,4020 n_D^{20} = 1,4016

d_4^{20} = 0,7117 d_4^{20} = 0,7105

$C_{4c\beta}$: Préparation du triméthyl-2,2,5 hexanol-5.

Au magnésien du diméthyl-3,3 chloro-1 butane, préparé à partir de 13 g. de magnésium (0,54 At) et de 52 g. de diméthyl-3,3 chloro-1 butane (0,52 mol.) on ajoute 30 g d'acétone (0,52 mol.) dilués dans 50cc d'éther. Après hydrolyse sur glace, NH_4Cl, on isole 46 g. de triméthyl-2,2,5 hexanol-5 (0,32 mol.) (Rdt = 80 %).

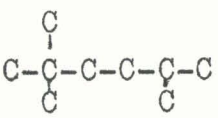


Eb_{32}= 84 - 84,5

n_D^{20} = 1,4260

Par distillation de 22,25 g. de cet alcool (0,154 mol.) sur I_2, on obtient 16,5 g. d'un mélange d'oléfines (1 pic prépondérant à la chromatographie) (Rdt = 85 %),

qui par hydrogénation sur Pt/silicagel conduit au triméthyl-2,2,5 hexane pur à 99 %.

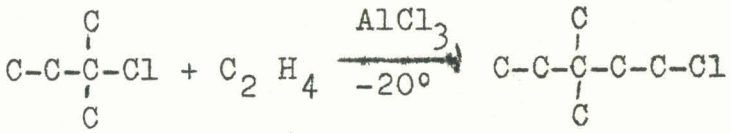


Eb_{753} = 123,9 litt(5) Eb_{760} = 124,09

n_D^{20} = 1,3995 n_D^{20} = 1,3997

d_4^{20} = 0,7094 d_4^{20} = 0,7072

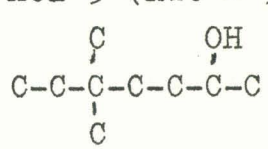
C_{4c8}: Préparation du diméthyl-3,3 chloro-1 pentane.



Eb_{760} = 146 n_D^{20} = 1,4299 pureté = 98 %

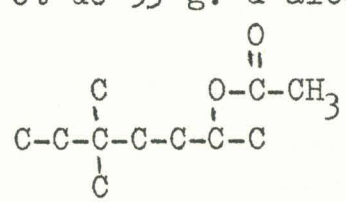
Rdt = 55 %.

Préparation du diméthyl-3,3 hexanol-5.
Par addition d'acétaldéhyde en gros excès et préalablement refroidi dans la carboglace, au magnésien refroidi à -10°, du diméthyl-3,3 chloro-1 pentane (112 g de diméthyl-3,3 chloro-1 pentane (0,83 m)) on obtient après traitement habituel 52,5 g. diméthyl-3,3 heptanol-5 (Rdt = 55 %).



Eb_{760} = 183 - 184 n_D^{20} = 1,4330

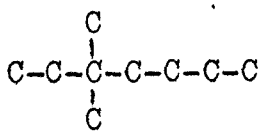
38 g. d'acétate de cet alcool sont obtenus après reflux pendant 4 h. d'un mélange d'excès d'anhydride acétique et de 53 g. d'alcool (0,377 mol.) (Rdt = 66 %) (τ = 85%)



Eb_3 = 61 - 61,5

n_D^{20} = 1,4235

36 g. d'acétate (0,193 mol.) sont pyrolysés à 450°C dans un réacteur à débris de pyrex et fournissent un mélange de 14 g. de 2 .. oléfines (Rdt = 64 %, τ de transformation = 91 %). Par hydrogénation de ce mélange sur Pt/silicagel, on obtient le diméthyl-3,3 heptane.



Eb_{760}= 137,7 litt(5) Eb_{760}= 137,3

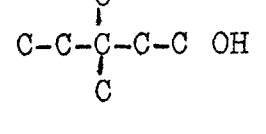
n_D^{20} = 1,4081 n_D^{20} = 1,4085

d_4^{20} = 0,7303 d_4^{20} = 0,7254

$C_{4c\delta}$: Préparation de l'acide diméthyl-3,3 pentanoïque (15).

On dissout 72,5 g. de KOH (1,1 mol.) dans 300cc de tétraéthylène glycol, puis on ajoute 66 g. d'acide acétique (1,1 mol.) pur cristallisable. On distille 20 g. d'eau à P =50 m.m. On ajoute goutte à goutte à ce mélange chaud, 149 g. de diméthyl-3,3 chloro-1 pentane (1,1 mol.) puis on porte à reflux et recueille par décantation au sommet du réfrigérant l'eau formée.

On ajoute ensuite goutte à goutte 109 g. de KOH dissous dans 80cc d'eau, on porte à reflux pendant 2 h. Après entrainement à la vapeur, décantation et traitement habituel, on distille 98 g. de diméthyl-3,3 pentanol-1 (Rdt = 79 %).



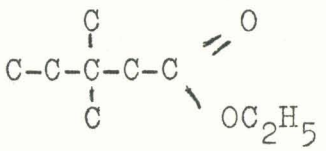
Eb_{17} = 77 litt (15) Eb_{10}= 66 ~ 67

n_D^{20} = 1,4279 n_D^{20} = 1,4275

On porte à reflux un mélange de 96 g. de cet alcool (0,83 mol.) de 1,3 l. d'eau et de 16,5 g. d' CO_3K_2.

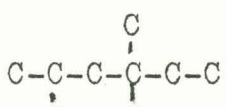
A ce mélange on ajoute par portions et avec précaution 174 g. de $Mn\ O_4\ K$. On laisse à reflux 15 mn. Après décantation, filtration et lavage du gateau de $Mn\ O_2$ par l'eau chaude on acidifie par HCl conc. On décante les 2 couches formées et extrait la couche acqueuse par 3 fois 30cc de benzène. On sèche et distille 43 g. d'acide diméthyl-3,3 pentanoïque Eb_{17} = 109°C, (Rdt = 40 %).

Préparation du diméthyl-3,3 pentanoate d'éthyle. On porte à reflux pendant 3 h. un mélange de 60 g. d'éthanol absolu (1,3 mol.) et de 42 g. d'acide diméthyl-3,3 pentanoïque (0,322 mol.), après avoir fait passer un courant de HCl gazeux, et agité pendant 3 h; il se forme 2 couches que l'on décante, on ajoute de l'eau à la couche acqueuse jusqu'à ce qu'il n'y ait plus démixion. Après traitement habituel on distille 35 g. de diméthyl-3,3 pentanoate d'éthyle (Rdt = 66 %).



Eb_{20} = 67 n_D^{20} = 1,4141

A un excès de bromure de méthyl magnésium, on ajoute 33 g (0,203 mol.) d'ester. Après hydrolyse et séchage, on distille un coeur de 23 g. de triméthyl-2,4,4 hexanol-2. Par deshydratation de 21 g; de cet alcool (0,146 mol.) sur I_2, on obtient 16 g. d'un mélange d'oléfines (2 pics à la chromatographie) (Rdt = 87 %) qui par hydrogénation fournit le triméthyl-2,4,4 hexane.

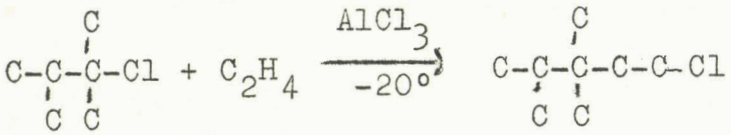


Eb_{765} = 131 - 131,2 litt(5) Eb_{760} = 130,65

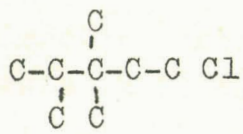
n_D^{20} = 1,4088 n_D^{20} = 1,4075

d_4^{20} = 0,7270 d_4^{20} = 0,7238

$C_{4c\varepsilon}$: Préparation du chloro-1 triméthyl-3,3,4 pentane.

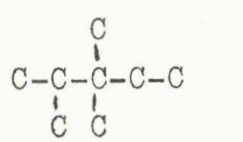


A partir de 186 g. de chloro-2 diméthyl-2,3 butane (1,57 mol.) on obtient un coeur de 50 g. de chloro-1 triméthyl-3,3,4 pentane (0,33 mol.) (Rdt = 27 %).



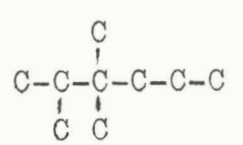
Eb_{60} = 92 - 93 n_D^{20} = 1,4409 pureté =93%

Au magnésien du chloro-1 triméthyl-3,3,4 pentane préparé à partir de 8 g. de magnésium et de 30 g. de chlorure, on ajoute 30 g. de sulfate de méthyle (0,24 mol.) Par distillation on sépare le triméthyl-2,3,3 pentane et le triméthyl-2,3,3 hexane.



Eb_{767}= 115 -116 litt(5) Eb_{760}= 114,76

n_D^{20}= 1,4073 n_D^{20} = 1,4075



Eb_{767}= 137 - 138 litt(5) Eb_{760}= 137,68

n_D^{20} = 1,4145 n_D^{20}= 1,4141

soit N_1 le nombre de molesde chlorure

soit N_2 le nombre de moles de carbure en C_8

soit N_3 le nombre de moles de carbure en C_9

On a $\tau = \frac{N_1 - N_2}{N_1} = 56\ \%$ $R = \frac{N_3}{N_1 - N_2} = 37\ \%$

De plus le triméthyl-2,3,3 hexane possède le même temps de rétention que celui préparé au paragraphe $C_{2a\beta}$.

III. INFRA ROUGE ET CHROMATOGRAPHIE ; APPLICATION AUX TRIMERES DE PROPYLENE.

A.- INFRA ROUGE.

Nous avons effectué les spectres I.R. des carbures en C_9 et de corps intermédiaires non encore décrits dans la littérature.

Les parafines ont été passées sous une épaisseur de 5/I00 de mm,les oléfines sous 2/I00, les alcools sous 2/I00, l'ester sous I/I00 puis sans cache et le chlorure sous 2/I00.

A_I Carbures saturés.

Dans les spectres des 25 carbures saturés en C_9 que nous avons préparés, nous avons vérifié la présence de bandes d'absorption que BELLAMY (I6) attribue à certaines partcularités de structures telles que $-C(CH_3)_2-$, groupement isopropyle, tertiobutyle, hydrogène tertiaire, $-(CH_2)_n-$.

A_{Ia} : $R_1-C(CH_3)_2-R_2$.

$AI_{a\alpha}$: BELLAMY signale 2 bandes d'absorption à I385-I380 cm^{-1} et I370-I365 cm^{-1}.Nous avons constaté que ce doublet apparait d'autant plus nettement que R_1 et R_2 sont moins branchés (carbures 2,6,I8,23;)-(1)(Lorsque R_1 et R_2 sont ramifiés le doublet est moins détaché(carbures 4,5,9,I0, I9,20,24,)(il peut disparaitre: carbure 8) sauf si la molécule est symétrique(carbures6 et II).

Ces spectres ont été effectués sur l'appareilà I.R. Perkin Elmer modèle 2I du Service de Chimie Minérale, mis obligemment à notre disposition par Mademoiselle DELWAULLE.

(1)pour la numérotation des carbures voir pages 89 à 9I.

$A_{1a\beta}$: $R_1 = H$.

Nous sommes en présence d'un groupement isopropyle, caractérisé selon BELLAMY par 2 bandes d'absorption situéesà II70-II67 cm^{-1} et II70-II42 cm^{-1} .

Nous avons vérifié leur présence dans les carbures 2,4,5,6,8,9,I0,II,I5,20,24,25, en constatant un décalage de la première bande lorsqu'il y a un branchement en α du carbone portant l'hydrogène tertiaire :

pour un groupement methyle la fréquence est abaissée(carbures 4 et 8) tandis que le groupement éthyle l'élève (carbures I0 et II).

$A_{1a\gamma}$ R_1 et $R_2 \neq H$.

BELLAMY indique la présence d'une bande d'absorption à II95 cm^{-1} et parfois une autre à I2I0 cm^{-1}, mais la position de cette dernière semble plus discutée.

Nous avons effectivement trouvé une bande à II95 cm^{-1} pour les carbures I8 et 23 ; mais cette bande est assez difficile à repérer lorsque la molécule possède en plus soit un groupement tertiobutyle soit un groupement isopropyle.Il semble que ce dernier abaisse la fréquence de cette bande(carbures 20,24,25) tandis que le groupement tertiobutyle occasionne soit sa disparition(carbures I2,I4,I5) soit l'abaissement de sa fréquence(carbure I7) soit encore qu'il n'ait aucune influence(carburesI3 et I6).

Quant à la seconde bande,nous ne l'avons repérée sous forme d'épaulement que pour les carbures I6,I9 et 23 à respectivement I2I5,I205,I2I0 cm^{-1}.

A_{1b} : $C-\overset{C}{\underset{C}{\dot{C}}}-R$.

Ce groupement est caractérisé selon BELLAMY

I/ par 2 bandes d'absorption à I395-I385 cm^{-1} et I365 cm^{-1}, l'intensité de la deuxième bande étant le double de la première,
2/ par 2 bandes à I250 cm^{-1} et I250-I200 cm^{-1}.

$A_{1b\alpha}$: Pour tous les carbures en C_9 que nous avons préparés et qui possèdent le groupement tertiobutyle(carbures I2,I3,I4,I5,I6,I7,) nous avons constaté au contraire la présence de 3 bandes d'absorption entre I395 et I365 cm^{-1}. Toutefois ce triplet n'est pas totalement spécifique du groupement tertiobutyle puisque nous l'avons retrouvé, mais moins nettement, pour les carbures I9 et 25.

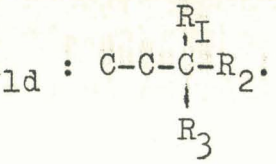
$A_{1b\beta}$: Quant aux bandes d'absorption à I250 et I250-I200 cm^{-1}, nous avons vérifié leur présence pour les carbures I2,I3,I4,I5,I6,I7. De plus nous avons constaté qu'un branchement en α du carbone quaternaire entraine une élévation de la longueur d'onde de la seconde bande d'absorption(carbures I3,I6,I7)

Nous n'avons pas trouvé ces bandes dans les spectres des carbures I9 et 25.

A_{1c} : $R_1-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{R_3}{|}}{C}}-R_2$.

D'après BELLAMY, cette structure serait responsable d'une bande d'absorption à I340 cm^{-1}, de faible intensité pour les carbures.

Nous avons en général vu ou deviné sa présence pour les carbures comprenant cet hydrogène tertiaire(carbure 2,3,6,9,I0,II,I3,I5,I6) excepté pour le carbure I4, mais nous avons également constaté la présence d'un pic dans cette région pour les carbures I,I2,I7,I8 et 2I, qui ne possèdent pas d'hydrogène tertiaire.

A_{1d} : 

Il nous est apparu que les carbures possédant cette structure absorbaient entre I005 et I0I6 cm^{-1} Cependant d'autres carbures à carbone quaternaire I3,I5,I6,25,possèdent également cette bande qui n'est pourtant pas caractéristique des carbones quaternaires étant donné son absence dans les spectres I2,I4,23,24.

A_{1e} : BELLAMY indique avec réserve une bande caractéristique du groupement isopropyle,vers 800 cm^{-1}. Parmi les spectres de nos carbures comportant le groupement isopropyle nous avons constaté son absence dans les spectres 4,5,8,I5,20,24,25,tandis que les carbures 2,6,9,I0 et II présentaient cette bande d'une manière peu nette.

A_{1f} : $-(CH_2)_n-$.

BELLAMY rapporte que l'on observe une bande d'absorption comprise entre 720 et 760 cm^{-1}pour $n \geqslant 4$,mais que pour n=3 on peut parfois constater la présence de cette bande.A ce propos,notre série de spectre nous permet de proposer les règles suivantes :

$n \geqslant 4$ ou $CH_3-(CH_2)_3-$: bande entre 720 et 730 cm^{-1}, (carbures I,2,3,4,I2,I8,)

n= 3 ou $CH_3-(CH_2)_2-$: bande entre 732 et 742 cm^{-1}, (carbures 3,5,6,7,I0,I3,2I,23,24)

n=2 ou CH_3-CH_2- : bande entre 755 et 778 cm^{-1}, (carbure 7,8,II,I5,I6,I7,I9,20,2I, 22).

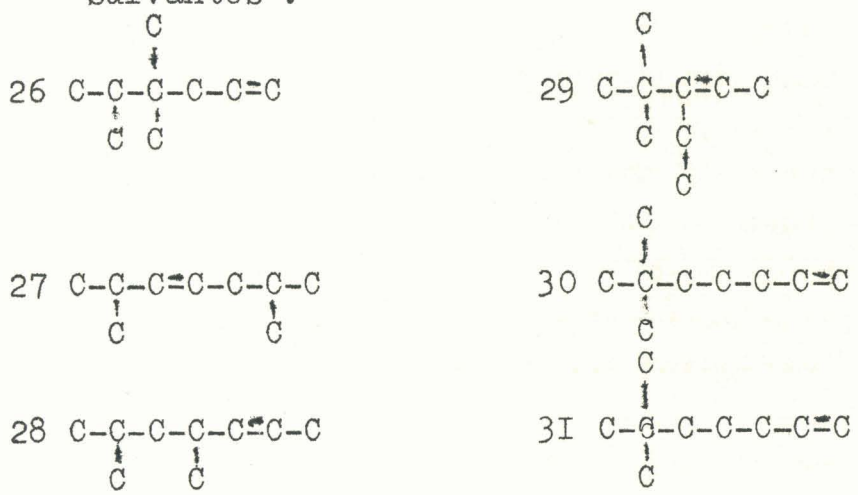
La bande est parfois moins nette dans le dernier cas et absente pour les carbures I0 et I4.

Lorsque le carbure possède plusieurs de ces enchainements on constate la présence de plusieurs bandes aux fréquences correspondantes.

Si deux enchainements identiques sont liés à un même carbone, l'intensité de la bande correspondante est beaucoup plus élevée (carbures 7, I6, 2I, 22, 23)

$\underline{A_2}$ / Oléfines.

Nous avons éffectué les spectres des 6 oléfines suivantes :



A_{2a} : Bandes relatives à la liaison éthylénique

Tous les spectres possèdent une bande d'absorption entre I638 et I675 cm^{-1}, caractéristique de la double liaison C=C.

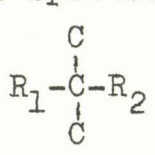
Les spectres 26, 30, 3I, possèdent des bandes à 995 cm^{-1}, 905-9I5 cm^{-1} et I825 cm^{-1}, caractéristiques des oléfines de formule $R-CH=CH_2$.

Les carbures 27, 28 et 29 absorbent entre 970 et 960 cm^{-1}, prouvant la présence d'isomères trans.

Enfin la bande d'absorption à 8I9 cm^{-1} du spectre 29 indique la présence d'une oléfine trisubstituée.

Tout ceci est en accord avec la structure supposée de ces oléfines.

A_{2b} : Bandes relatives à la structure.

On retrouve dans ces spectres les bandes des groupements isopropyle et  à I385-I365 cm^{-1}.

Cependant le spectre du carbure 26 (à rapprocher d'ailleurs de celui du carbure I9) présente un triplet dans cette région.

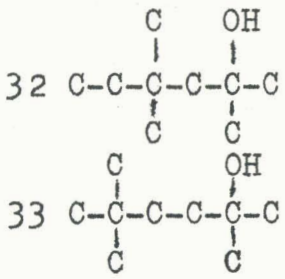
Le carbure 29 possède bien le triplet caractéristique du groupement tertiobutyle, à l'inverse du carbure 30 qui présente un doublet dont l'intensité de la deuxième bande est sensiblement égale au double de celle de la première bande (voir AI_b)

Cependant ces deux carbures (29 et 30) présentent bien 2 bandes à I250 et I250-I200 cm^{-1}.

En ce qui concerne les bandes situées entre 780 et 720 cm^{-1}, nous possédons un nombre insuffisant d'exemples pour proposer des règles identiques à celles concernant les carbures saturés. De plus il y a un risque de confusion possible, dans cette gamme de fréquences, avec les vibrations perpandiculaires des hydrogènes éthyléhiques.

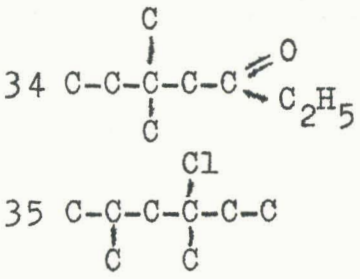
A_3 : Spectres de corps nouveaux .

Les spectres suivants se rapportent aux alcools, ester, chlorure, non encore décrits dans la littérare.



32

33



34

35

Dans les spectres des alcools nous avons trouvé les bandes d'absorption suivantes :

32 : II25 et I340 cm^{-1},

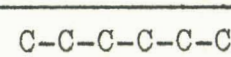
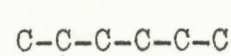
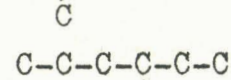
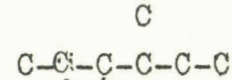
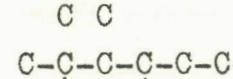
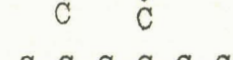
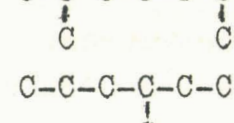
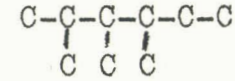
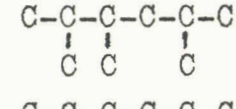
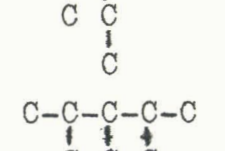
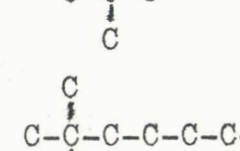
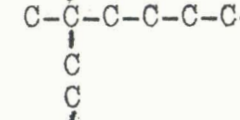
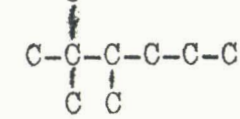
33 : II50 et I330 cm^{-1},

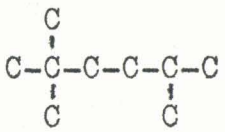
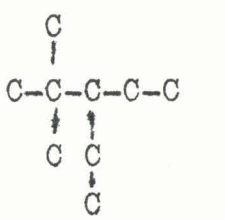
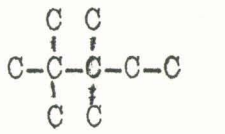
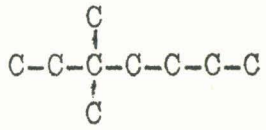
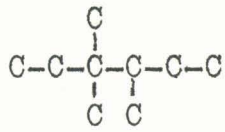
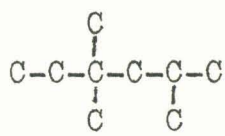
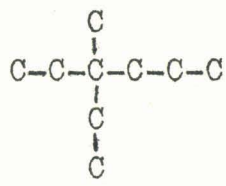
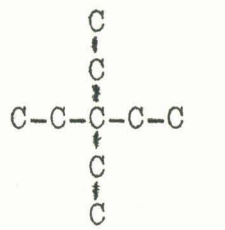
caractérisques des alcools tertiaires.
Le spectre 33 présente encore 3 bandes d'absorption à I390,I375 et I365 cm^{-1},par suite de la présence du groupement tertiobutyle.

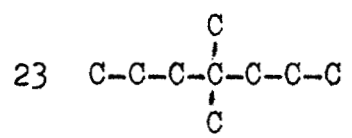
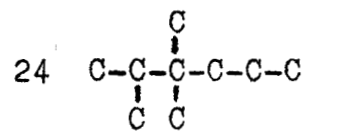
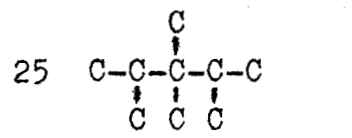
Dans le spectre de l'ester(spectre 34)nous avons observé la bande caractéristique de la double liaison C=O à I725 cm^{-1}.

B.- CHROMATOGRAPHIE.

Nous avons effectué la chromatographie des 25 carbures saturés dans les conditions indiquées au chapitre IA_1.Le tableau suivant donne le temps de rétention de chaque carbure et le numéro du pic des trimères hydrogénés auquel il correspond.

		Eb_{760}	T	N
I		I50,75	38'	
2		I42,25	30'20''	8
3		I42,48	30'35''	8
4		I40,5	28'40''	
5		I33,5	22'20''	5
6		I35,2I	23'30''	
7		I42,I	29'30''	8
8		I38,7	28'40''	
9		I3I,4	20'40''	
I0		I38,0	23'05''	5
II		I36,72	26'	
I2		I32,7	2I'50''	5
I3		I34,0	I7'30''	
I4		I26,0	I7'40''	

		Eb_{760}	T	N
I5		I23,9	I5'45''	2
I6		I3I,2	23'05''	5
I7		I40,0	30'40''	8
I8		I37,7	37'25''	
I9		I40,46	32'	9
20		I30,2	20'45''	
2I		I39,7	30'05''	8
22		I45,5	37'	

		Eb_{760}	T	N
23		I35,2	23'05''	5
24		I37,68	26'40''	6
25		I4I,54	32'IO''	9

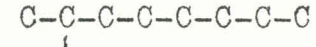
Ce tableau montre qu'à chaque pic, peuvent correspondre plusieurs carbures; cependant le problème est restreint. Il reste à choisir entre 4 ou 5 structures, en n'oubliant cependant pas que nous n'avons préparé que 25 des 35 isomères en C_9.

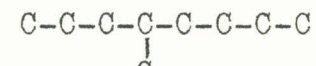
C.- Application des I.R. et de la chromatographie aux trimères hydrogénés.

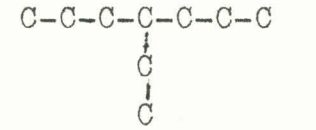
Le spectre du produit brut d'hydrogènation (spectre 36) nous permet d'affirmer qu'il n'y a pas de groupement tertio butyle dans ce mélange, car le triplet à I395,I385 et I365 cm^{-1} est absent, ainsi que les bandes à I250 et I250-I200 cm^{-1}.

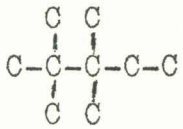
Le spectre de la fraction 27 (spectre 37), pure à 85% en pic 8,suggère l'absence du groupement isopropyle(bandes à I385 et I370 cm^{-1}) malgré la présence de 2 bandes à II65 et II35 cm^{-1}. D'autre part nous constatons des bandes à 728,738, et 765 cm^{-1},indiquant la présence d'enchainements à 2,3 et 4 carbones.

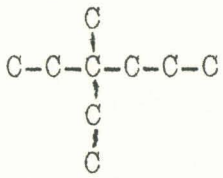
Or au pic 8 correspondent les structures suivantes d'aprés la chromatographie :

2 

3 

7 

I7 

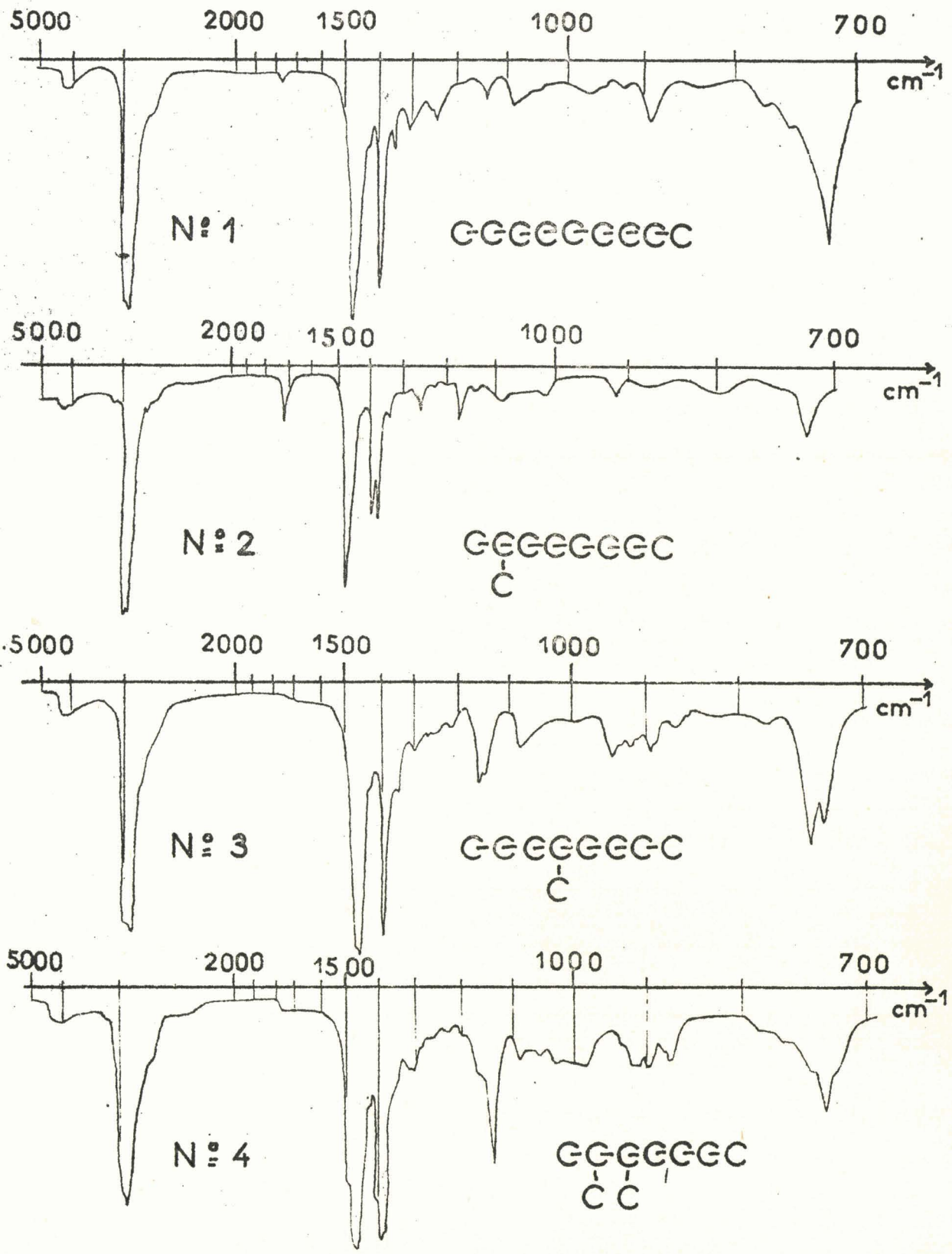
2I 

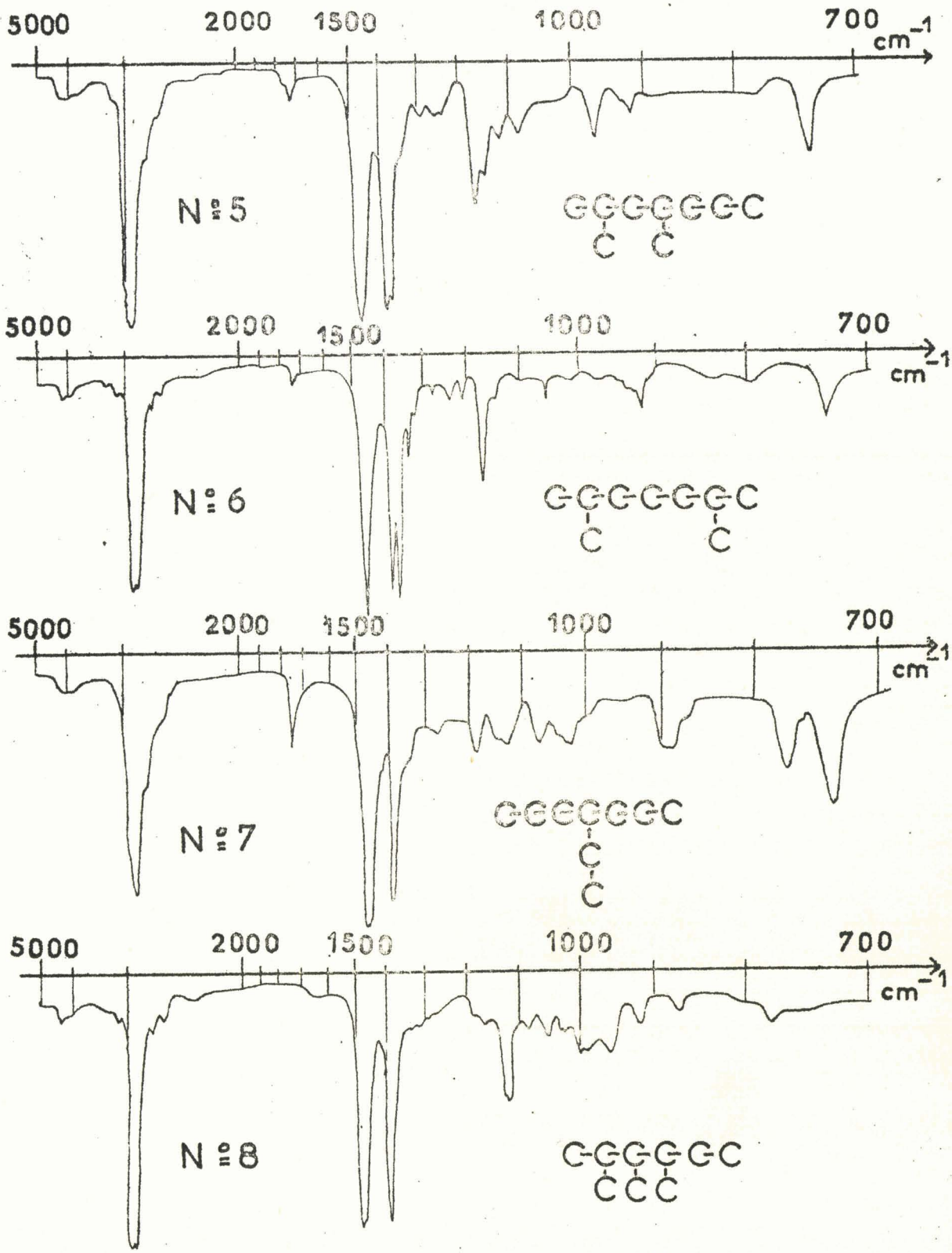
L'absence de triplet entre I395 et I365 cm^{-1} et l'absence de bande à II95 cm^{-1}(voir $AI_{a\gamma}$) permet d'éliminer les carbures I7 et 2I(le Carbure 2I bien que ne possédant pas la structure $R_1-C(CH_3)_2-R_2$ présente une bande d'absorption à II95 cm^{-1}).

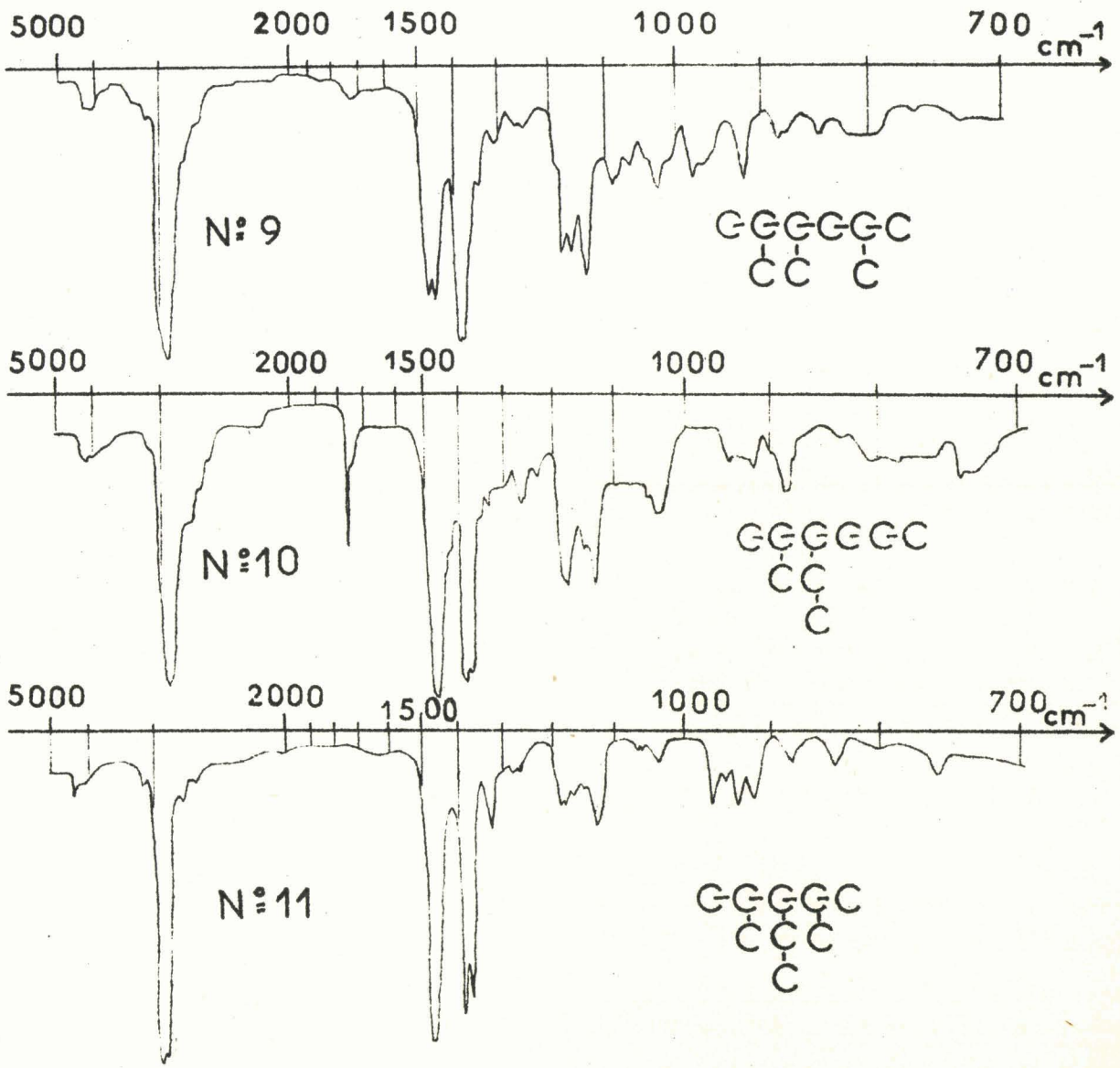
De même on peut éliminer la structure 2 à cause de l'absence des bandes caractéristiques du groupement isopropyle.

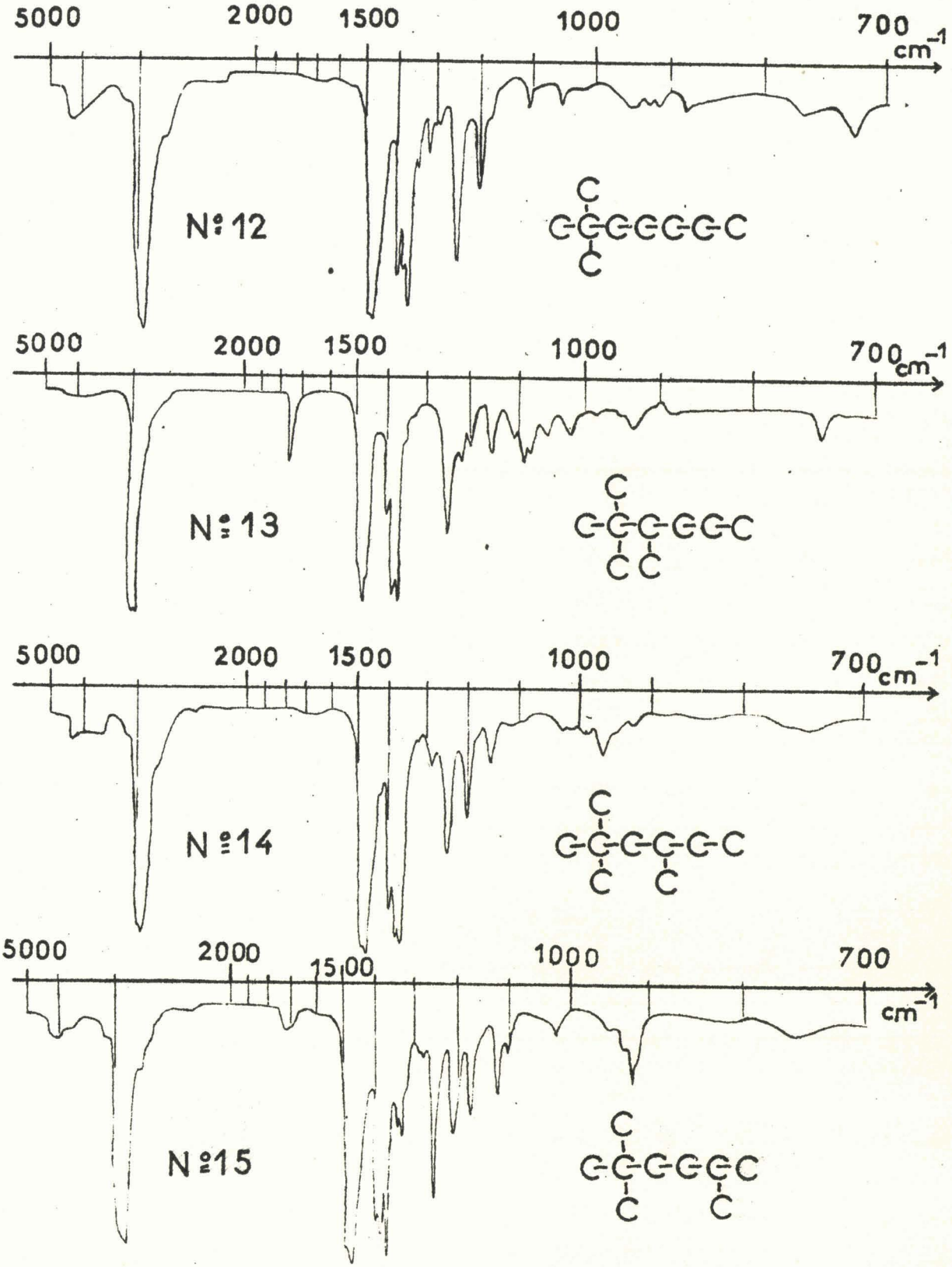
On ne peut cependant pas choisir entre les carbures 3 et 7 à cause des bandes comprises entre 720 et 780 cm^{-1}.Il apparait donc que le pic 8 est un mélange de plusieurs nonanes,comprenant très probablement le methyl 4 octane et l'ethyl 4 heptane.

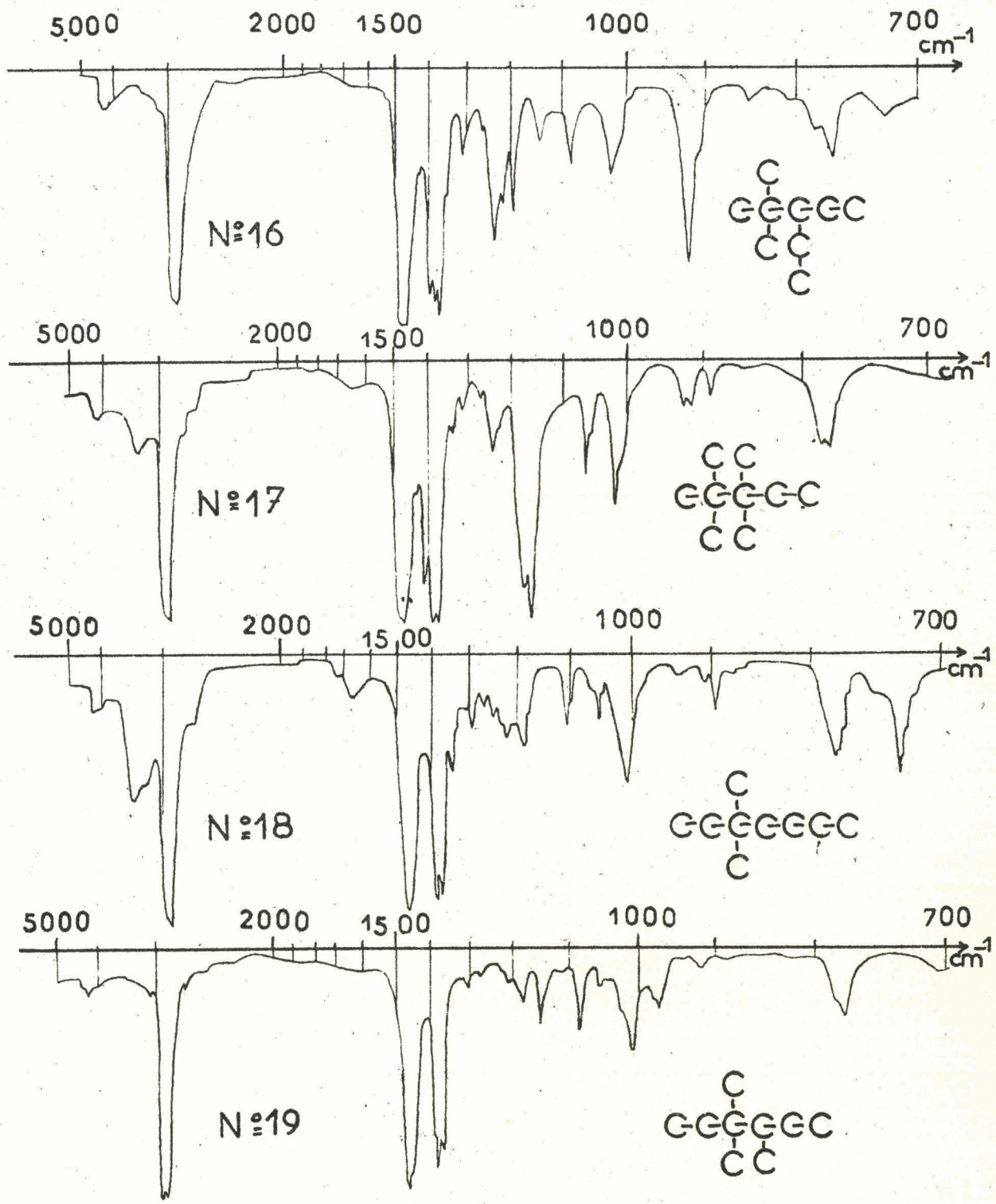
Ce cas particulier est un exemple d'un procédé d'analyse combinant la chromatographie et la spectroscopie I.R. pour l'identification d'un corps inconnu.

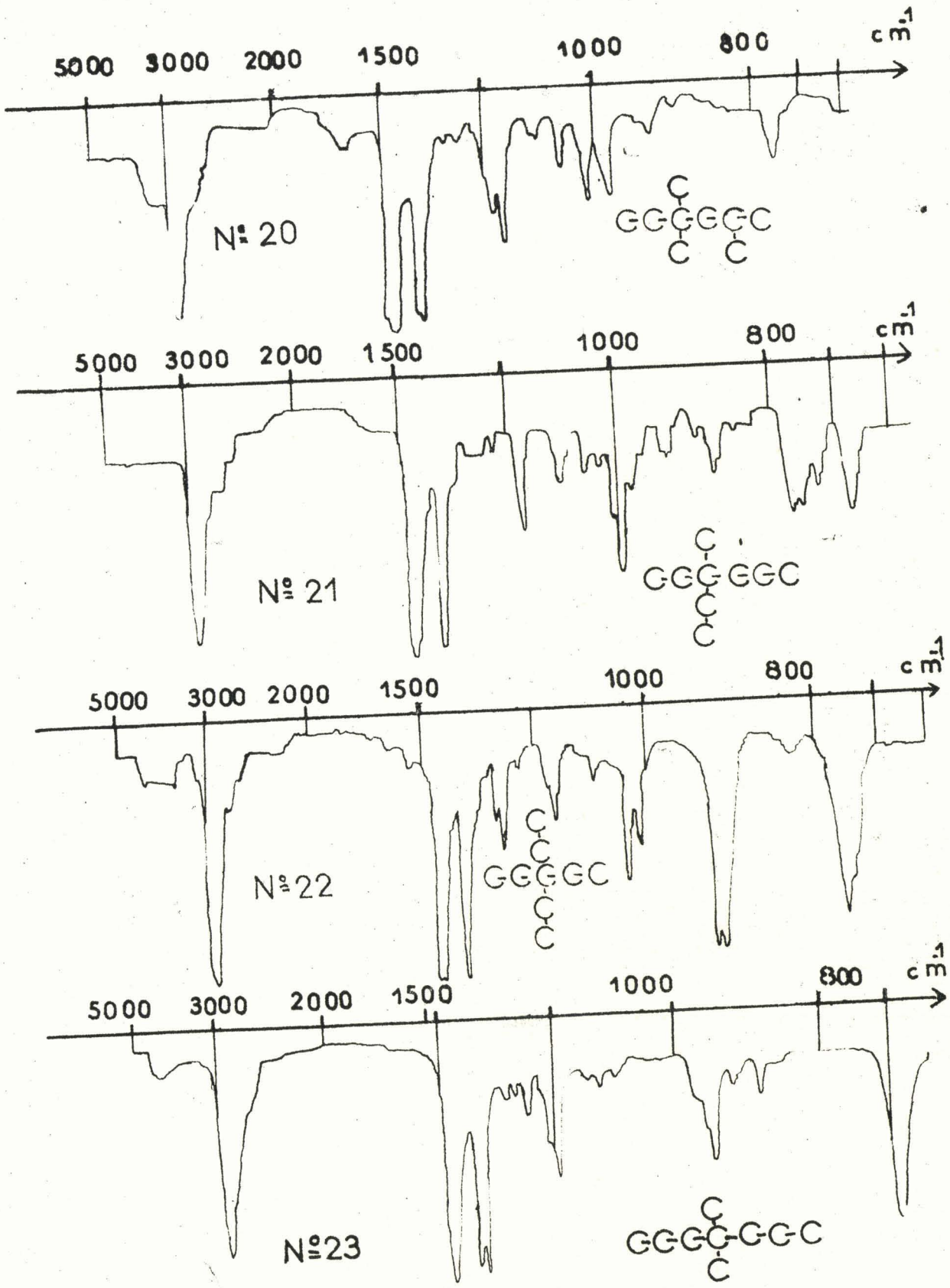

5000
2000
1500
1000
700
cm⁻¹
№ 1
C-C-C-C-C-C-C-C-C
№ 2
C-C-C-C-C-C-C-C
C
№ 3
C-C-C-C-C-C-C-C
C
№ 4
C-C-C-C-C-C-C
C C

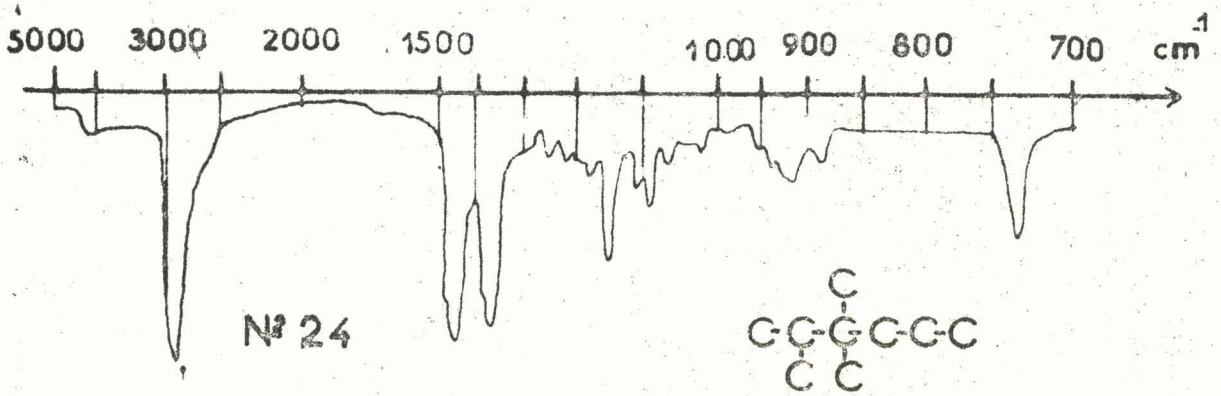

5000
2000
1500
1000
700
cm⁻¹
№5
№6
№7
№8


5000
2000
1500
1000
700
cm⁻¹
№ 9
5000
2000
1500
1000
700
cm⁻¹
№10
5000
2000
1500
1000
700
cm⁻¹
№11

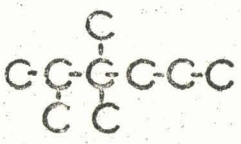

5000
2000
1500
1000
700
cm⁻¹
№12
№13
№14
№15

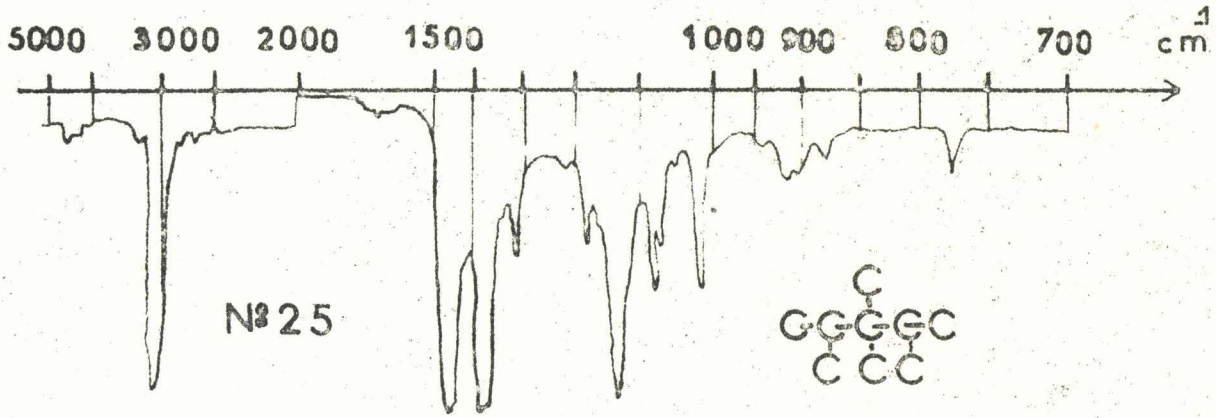

5000
2000
1500
1000
700
cm⁻¹
№16
№17
№18
№19


5000 3000 2000 1500 1000 800 cm⁻¹
№ 20
5000 3000 2000 1500 1000 800 cm⁻¹
№ 21
5000 3000 2000 1500 1000 800 cm⁻¹
№ 22
5000 3000 2000 1500 1000 800 cm⁻¹
№ 23

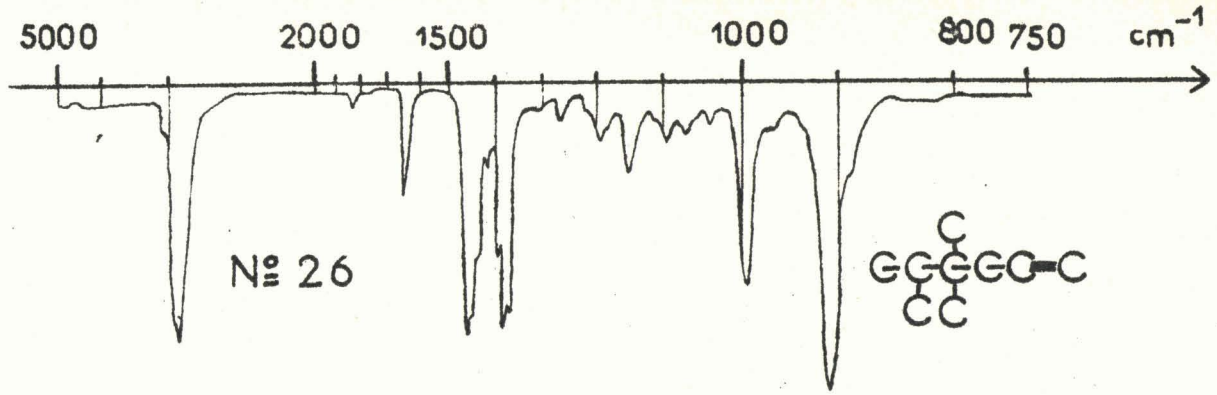

5000
3000
2000
1500
1000
900
800
700
cm⁻¹

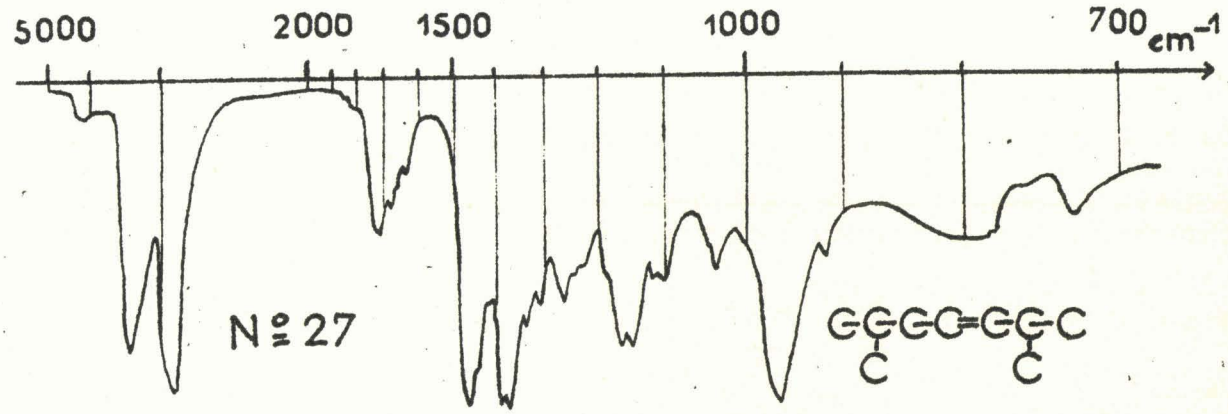
№ 24

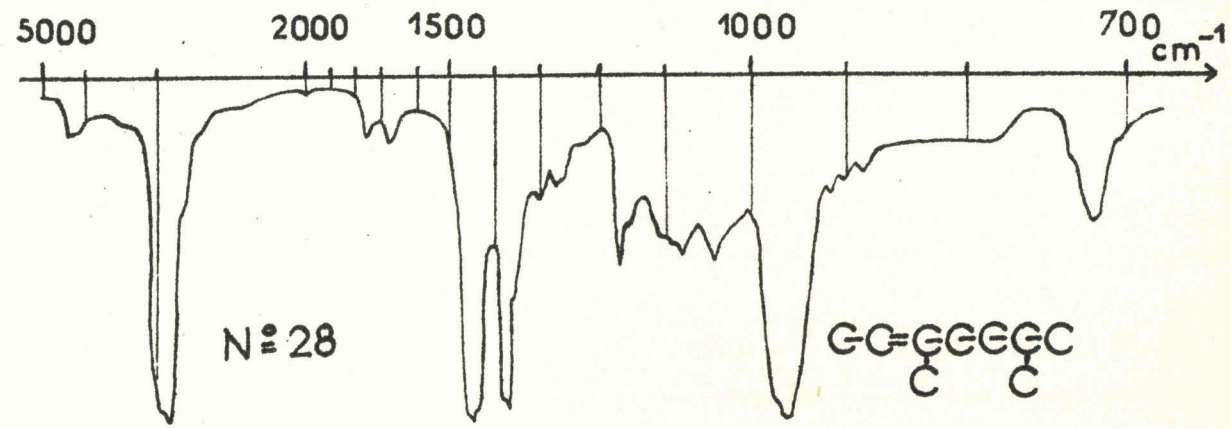


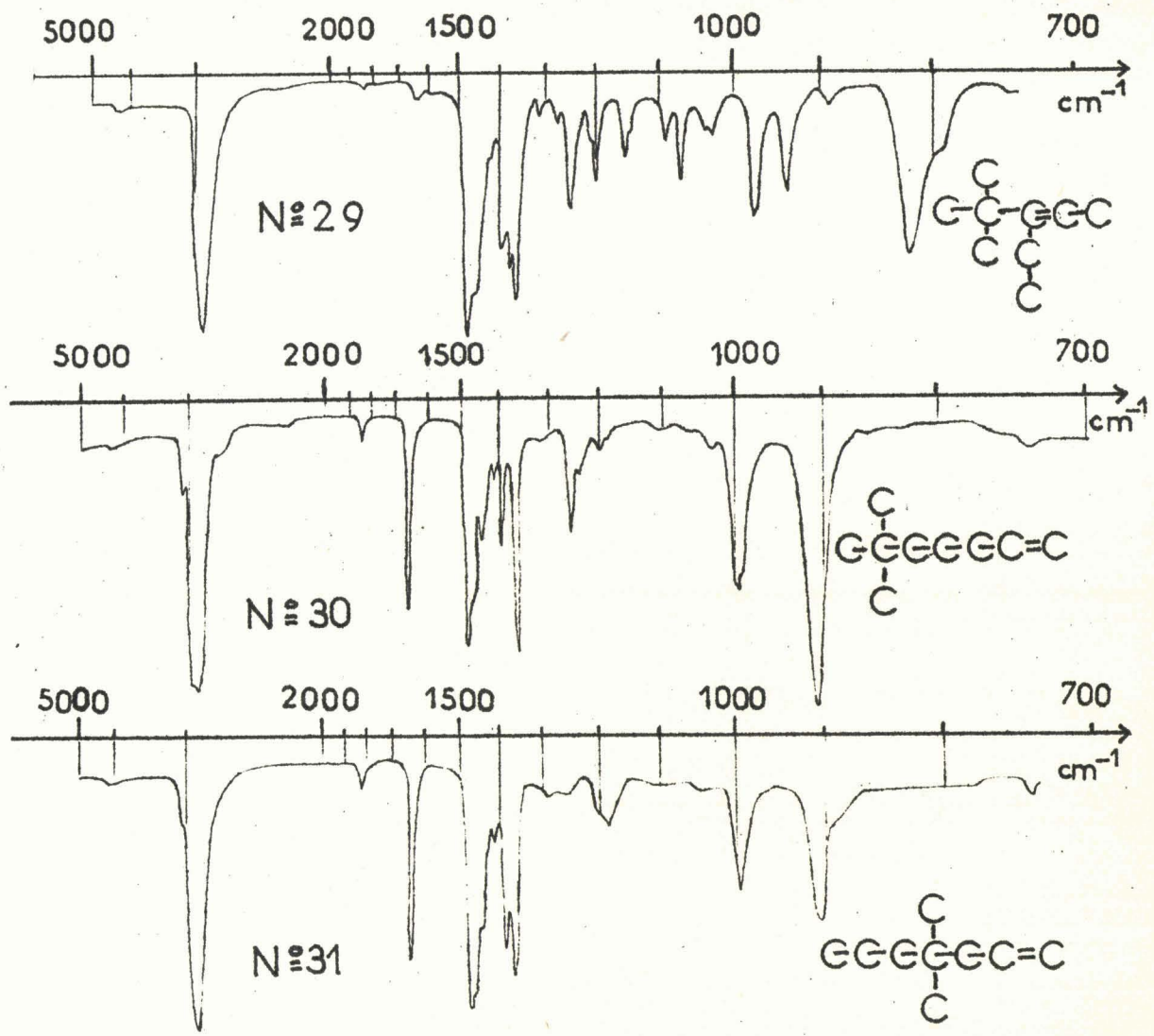

5000
3000
2000
1500
1000
900
800
700
cm⁻¹

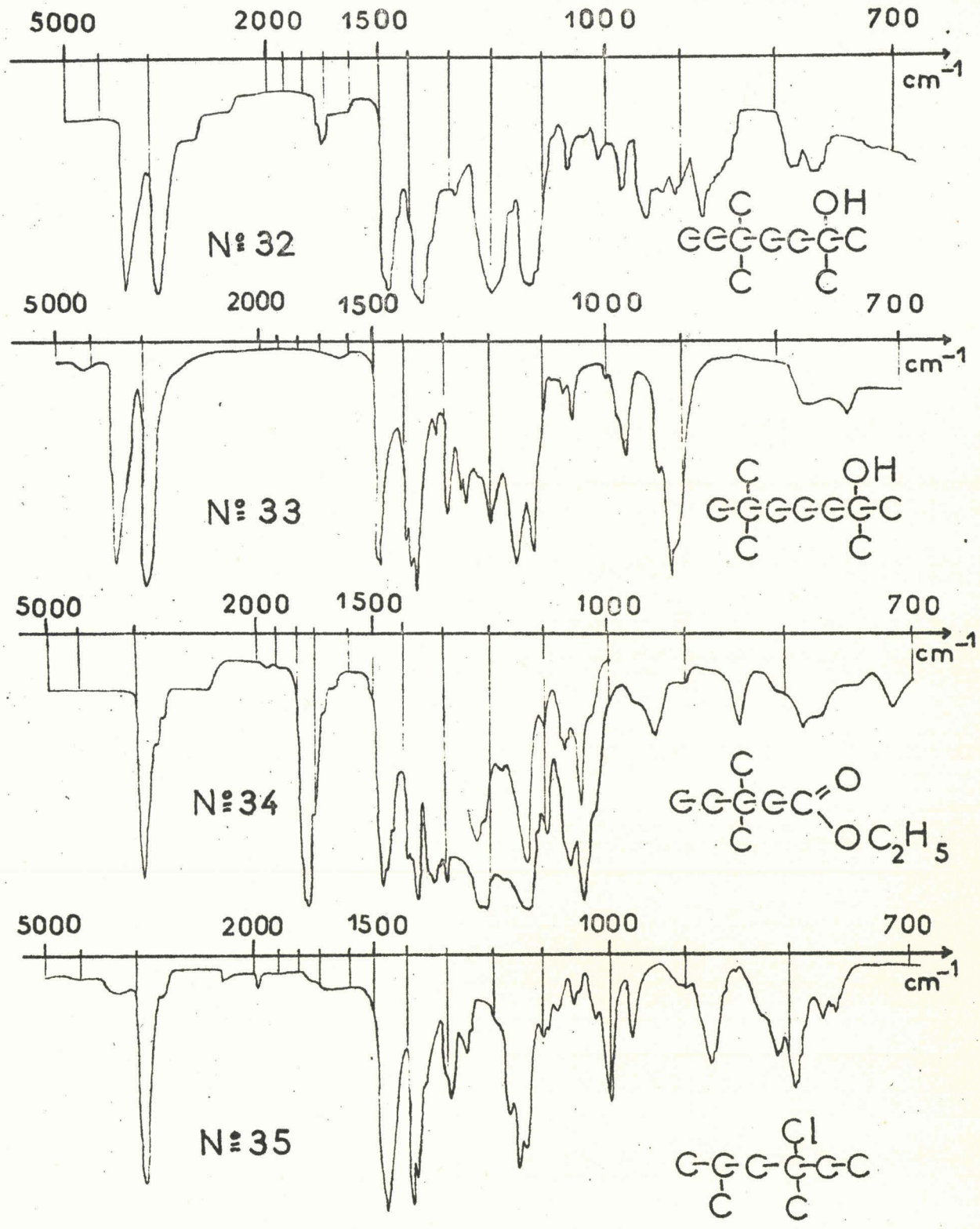
№ 25

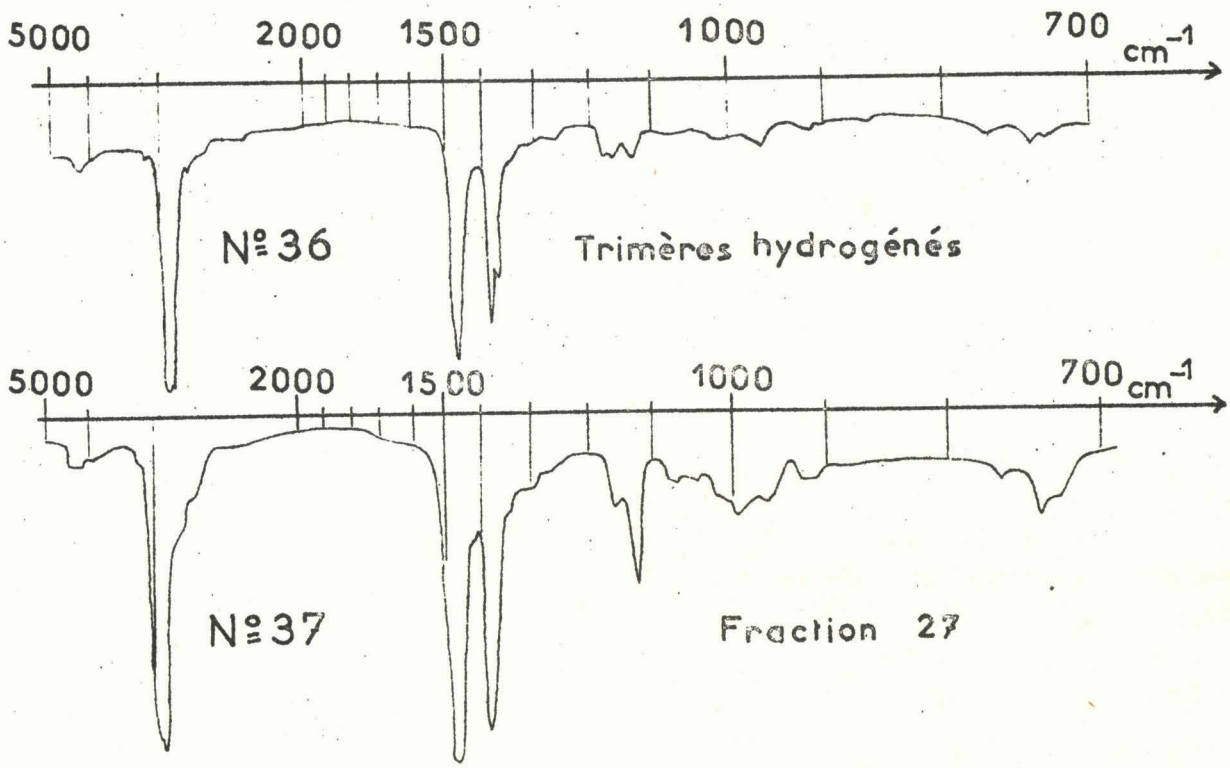

5000
2000
1500
1000
800 750
cm⁻¹
№ 26


5000
2000
1500
1000
700
cm⁻¹
№ 27


5000
2000
1500
1000
700
cm⁻¹
№ 28


5000
2000
1500
1000
700
cm⁻¹
№29
5000
2000
1500
1000
700
cm⁻¹
№30
5000
2000
1500
1000
700
cm⁻¹
№31


5000
2000
1500
1000
700
cm⁻¹
№ 32
OH
№ 33
№ 34
O
OC2H5
№ 35
Cl


5000
2000
1500
1000
700
cm⁻¹
N° 36
Trimères hydrogénés
5000
2000
1500
1000
700
cm⁻¹
N° 37
Fraction 27

CONCLUSION.

Les tripropylènes utilisés comme matières premières pour des réaction "oxo" ou d'alkylation, subissent sur les catalyseurs correspondants, une isomérisation de position de la liaison éthylénique (22)(23). Il n'est donc pas nécessaire de séparer les divers isomères de position et l'on peut se contenter d'analyser le mélange saturé.

Nous avons montré la présence d'au moins I6 constituants différents dans les trimères, tandis que leur produit d'hydrogènation n'accuse que I0 pics à la chromatographie. La distillation ne permet pas une séparation complète, mais nous avons obtenu des fractions fortement enrichies en certains constituants.

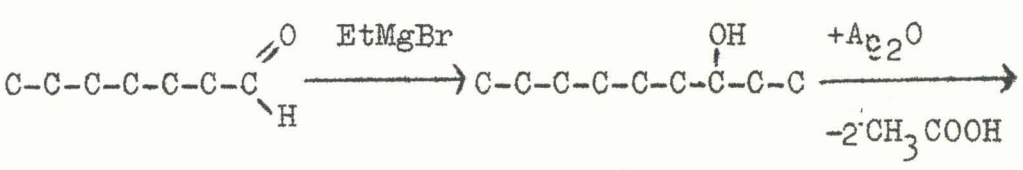
Nous avons préparé 25 des 35 nonanes isomères en nous attachant plus particulièrement à faire la synthèse des carbures les plus branchés. Nous avons comparé les rendements pratiques de diverses réactions d'addition des organomagnésiens et étudié endétail l'addition des chlorures tertiaires à l'éthylène en présence d'$AlCl_3$. Cette méthode permet d'obtenir 3 séries de carbures à carbone quaternaire.

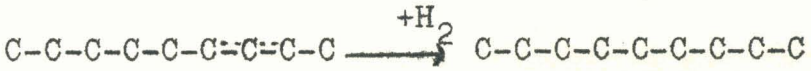
L'étude des spectres I.R. des nonanes préparés,nous a permis de préciser certaines corrélations connues entre les fréquences d'absorption et les particularités de structure,et d'en proposer de nouvelles.

Nous avons enfin montré la possibilité d'une identification des structures présentes dans les tripropylènes par comparaison des temps de rétention et des spectres I.R. des nonanes de synthèses à ceux des diverses fractions de distillation des trimères hydrogénés.

TABLEAU RECAPITULATIF

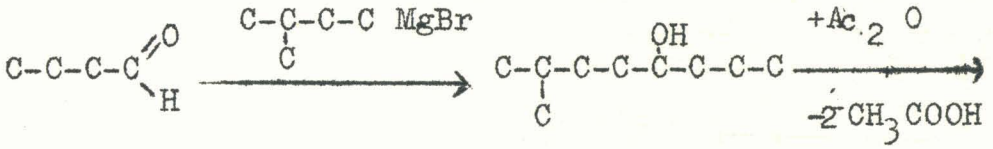
1) Nonane : (II A_{1a})

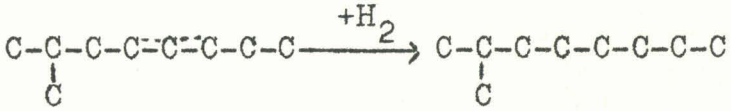




Spectre 1.

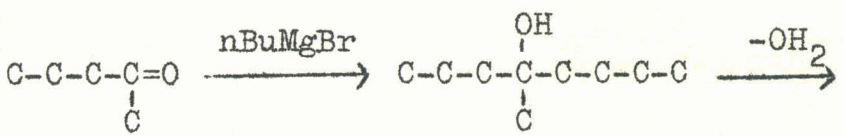
2) Méthyl-2 octane : (II A_{1b})

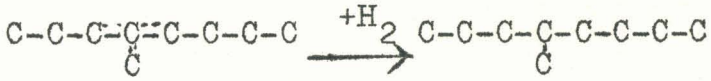




Spectre 2.

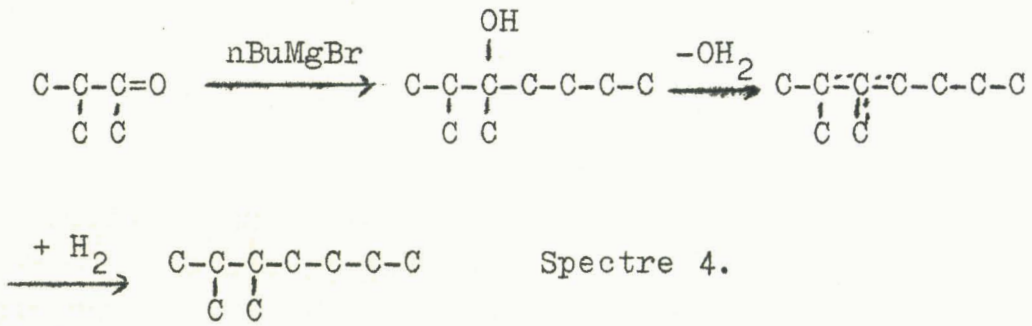
3) Méthyl-4 octane : (II A_{2a})





Spectre 3.

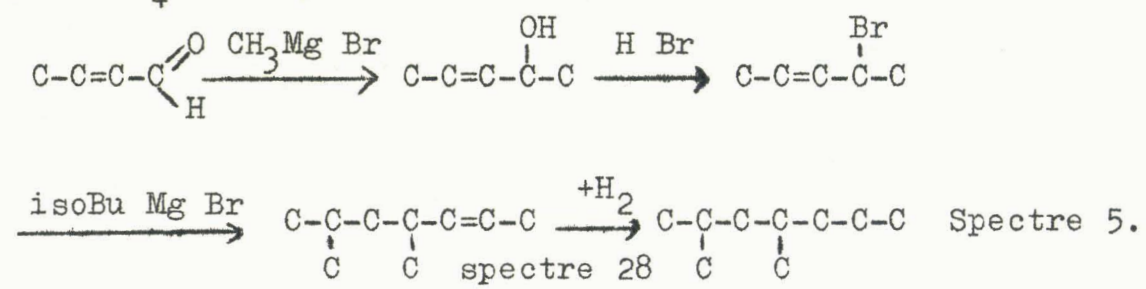
4/ Diméthyl-2,3 heptane : (II B_{2b}).



Spectre 4.

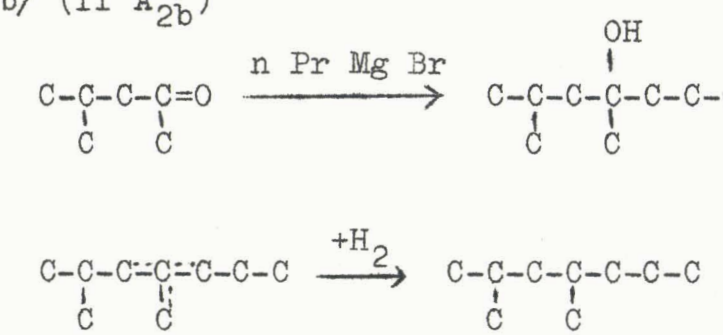
5/ Diméthyl-2,4 heptane :

a/ (II A_4)

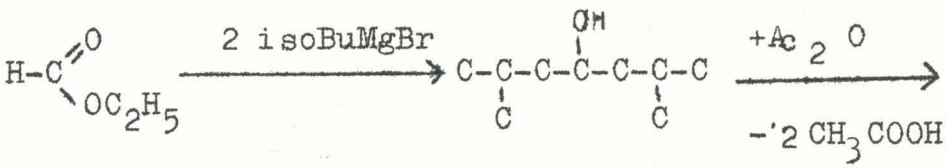


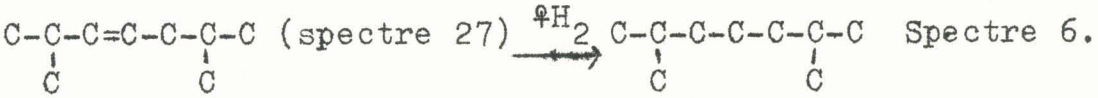
Spectre 5.

b/ (II A_{2b})

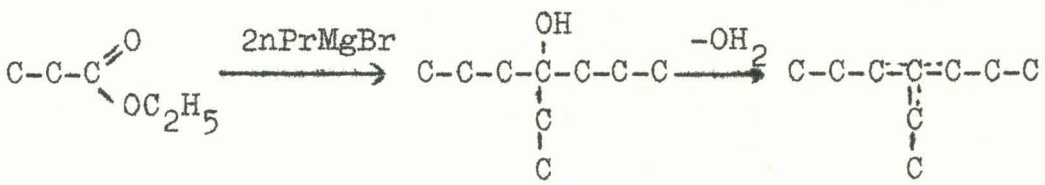


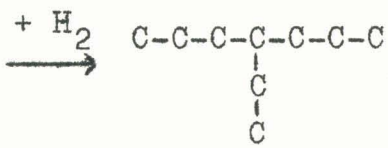
6/ Diméthyl-2,6 heptane : (II A_{3b})





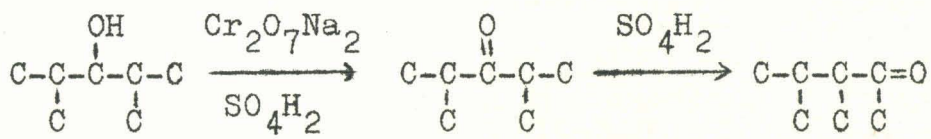
7/ Ethyl-4 heptane. (II A_{3a})

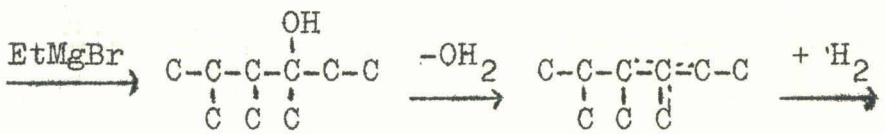


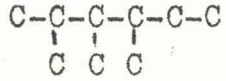


Spectre 7.

8/ Triméthyl-2,3,4 hexane (II B_{2d})



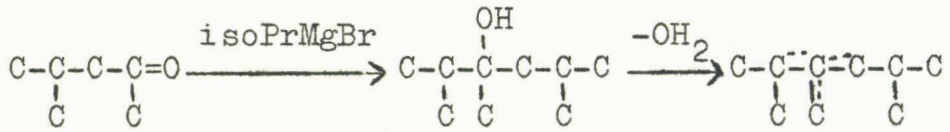


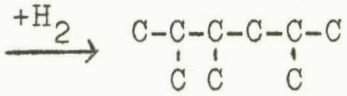


Spectre 8.

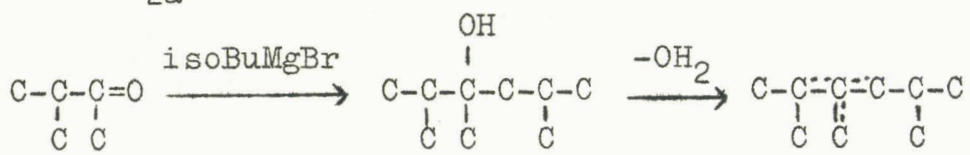
9/ Triméthyl-2,3,5 hexane

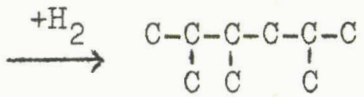
a/ (II B_{1a})





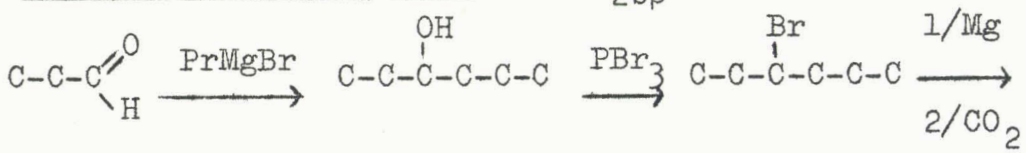
b/ (II B_{2a})

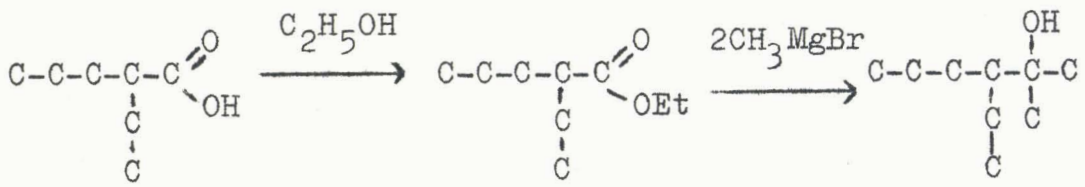


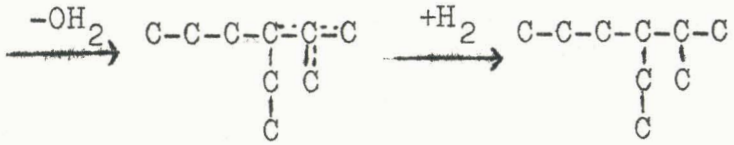


Spectre 9

10/ Méthyl-2 éthyl-3 hexane. (II $C_{2b\beta}$)

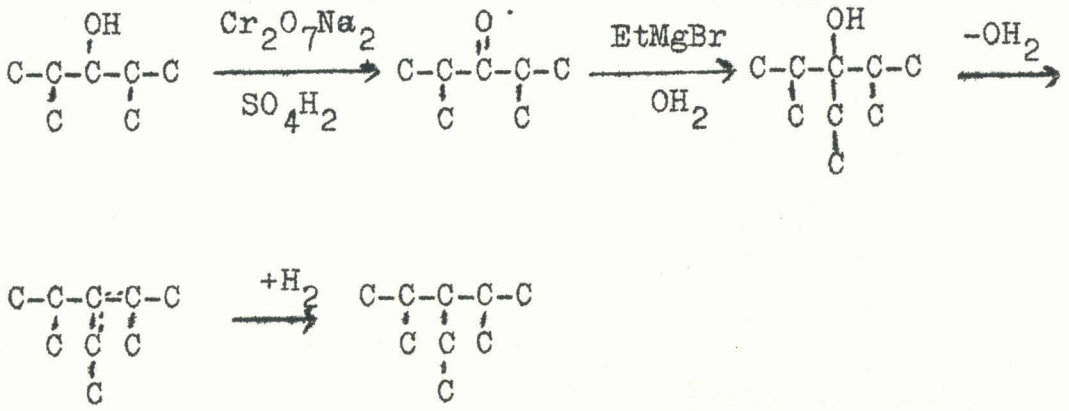




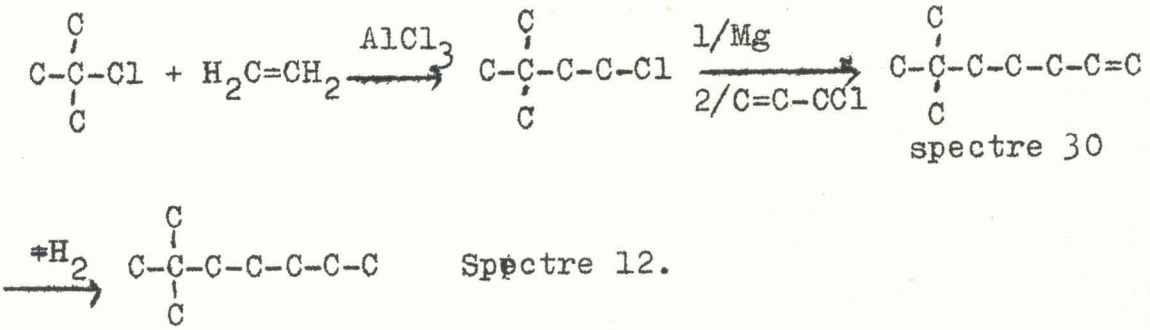


Spectre 10

11/Diméthyl-2,4 éthyl-3 pentane (II B_{2c})



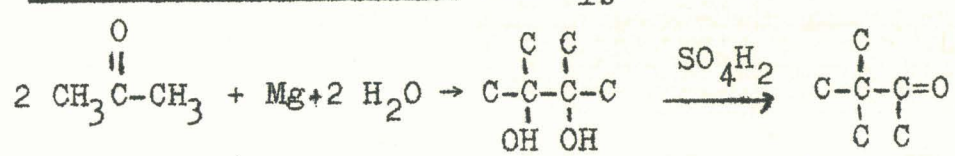
12/ Diméthyl-2,2 heptane (II $C_{4c\alpha}$)

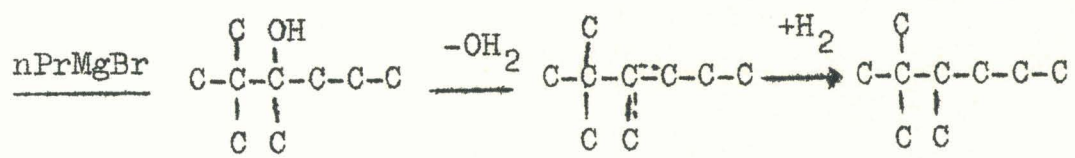


spectre 30

Spectre 12.

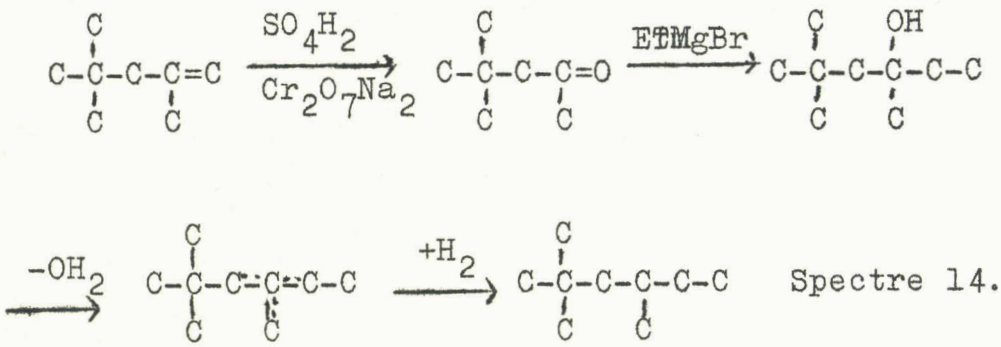
13/ Triméthyl-2,2,3 hexane (II C_{1b})





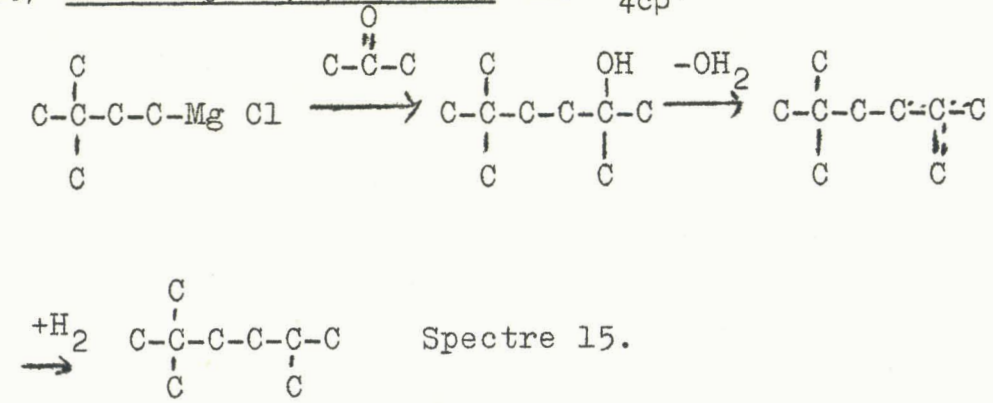
spectre 13.

14/Triméthyl-2,2,4 hexane (IIC_{1a})



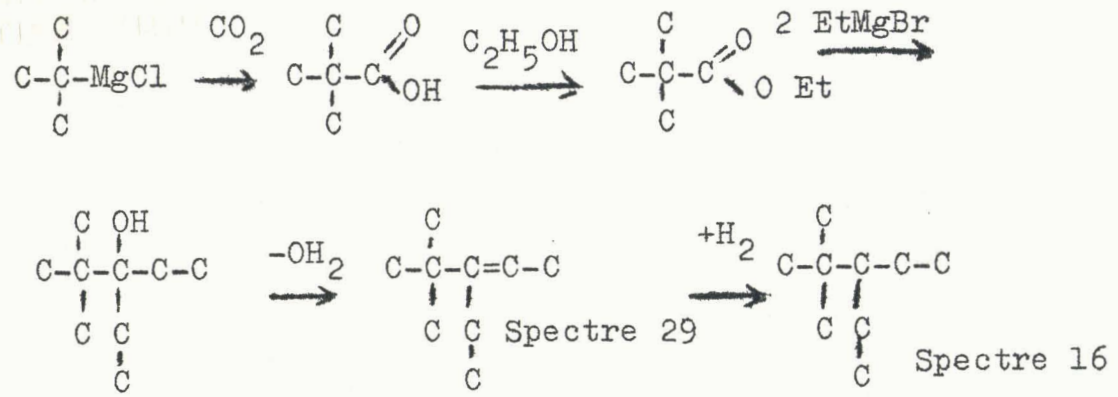
Spectre 14.

15/ Triméthyl-2,2,5 hexane (II $C_{4c\beta}$)



Spectre 15.

16/ Diméthyl-2,2 éthyl-3 pentane (II $C_{2b\alpha}$)

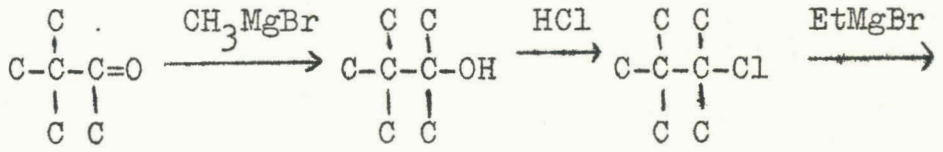


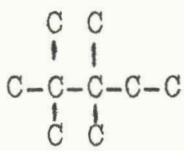
Spectre 29

Spectre 16

17/ Tétraméthyl-2,2,3,3 pentane.

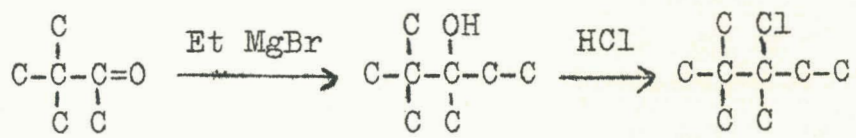
a/ (II $C_{3b\beta}$)

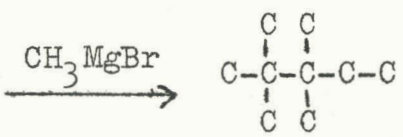




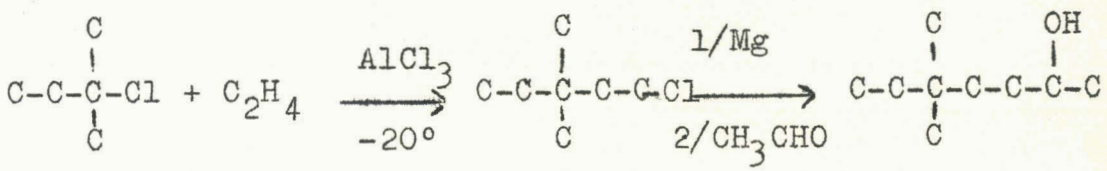
spectre 17

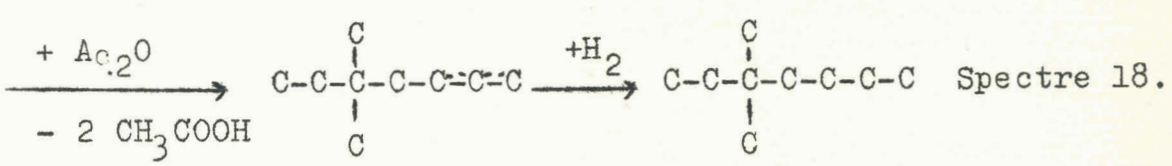
b/ (II $C_{3b\alpha}$)





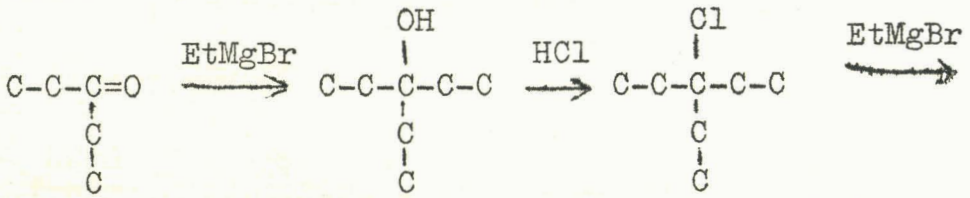
18/ Diméthyl-3,3 heptane (II $C_{4c\gamma}$)

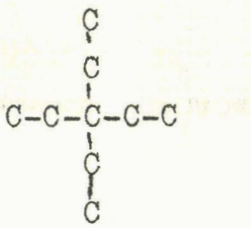




Spectre 18.

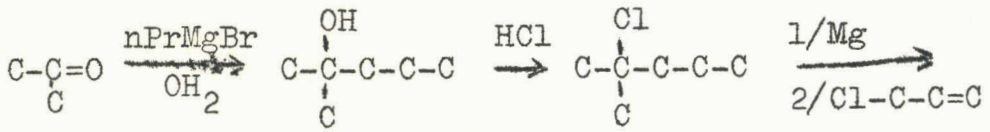
22/ Diéthyl-3,3 pentane. (II $C_{3b\beta}$)

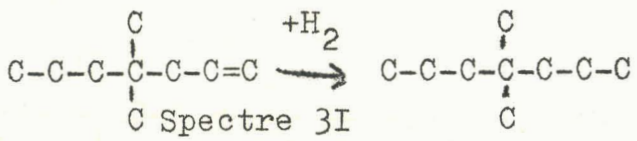




Spectre 22.

23/ Diméthyl-4,4 heptane (II $C_{2a\alpha}$)

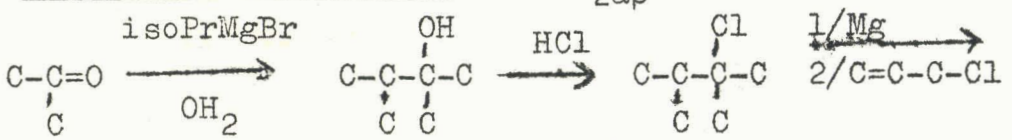


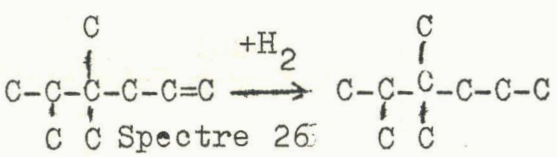


Spectre 31

Spectre 23.

24/ Triméthyl-2,3,3 hexane. (II $C_{2a\beta}$)

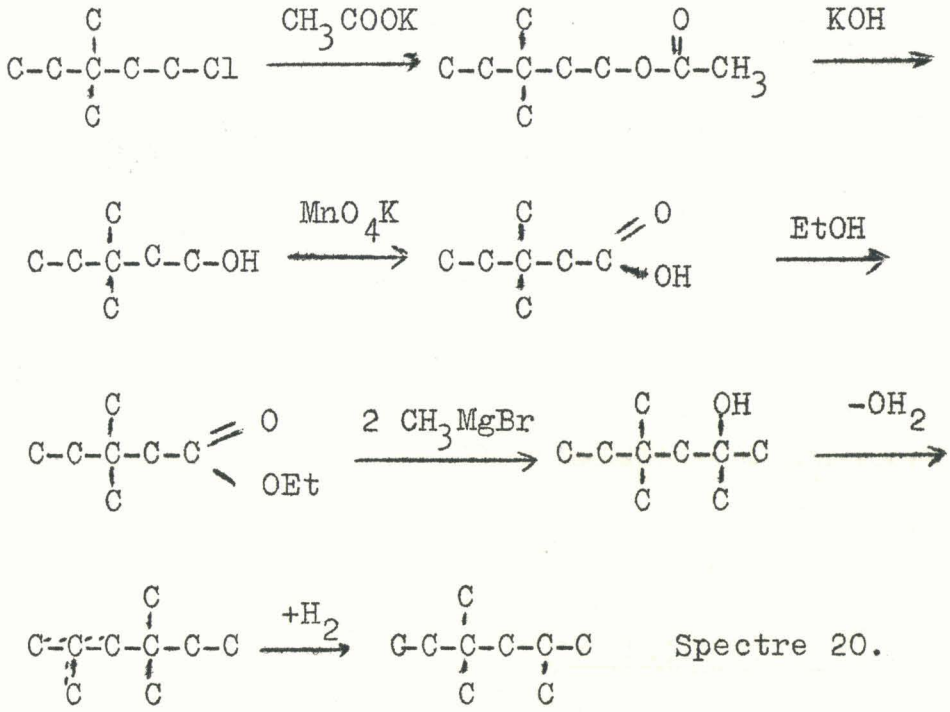




Spectre 26

Spectre 24

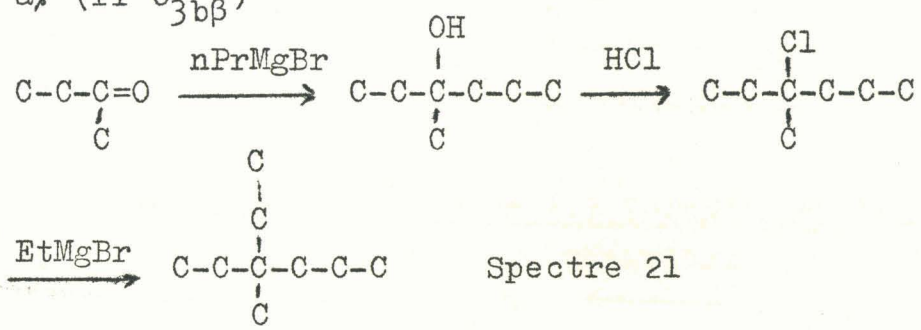
c/ (II $C_{4c\delta}$)



Spectre 20.

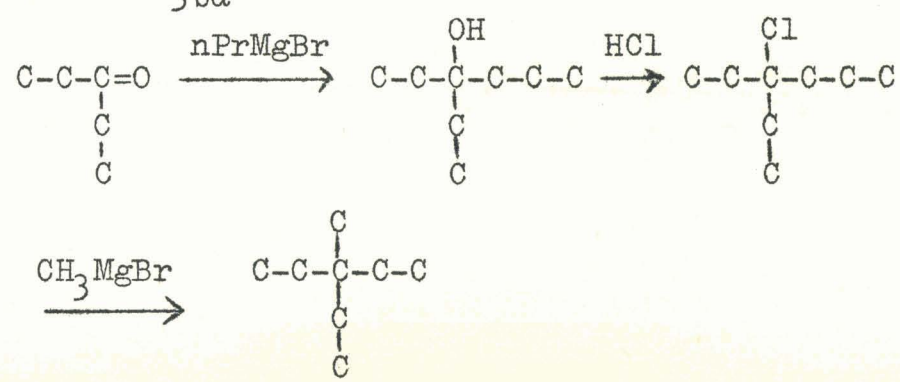
21/ Méthyl-3 éthyl-3 hexane.

a/ (II $C_{3b\beta}$)

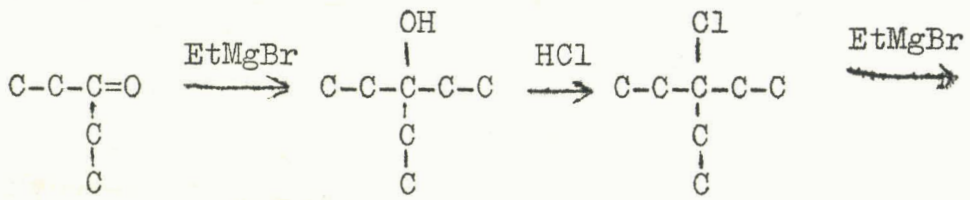


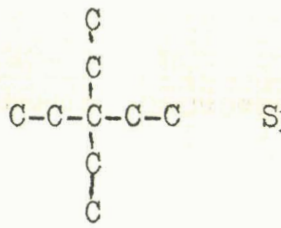
Spectre 21

b/ (II $C_{3b\alpha}$)



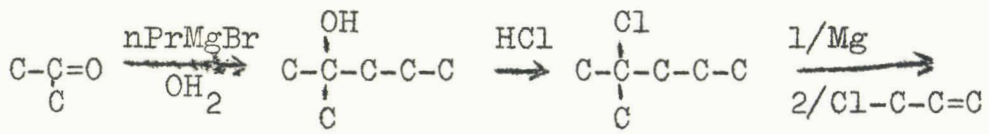
22/ Diéthyl-3,3 pentane. (II $C_{3b\beta}$)

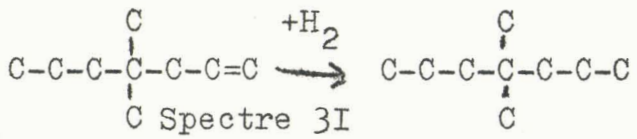




Spectre 22.

23/ Diméthyl-4,4 heptane (II $C_{2a\alpha}$)

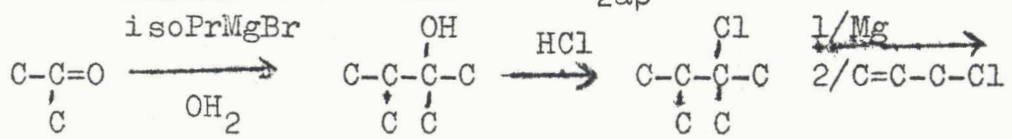


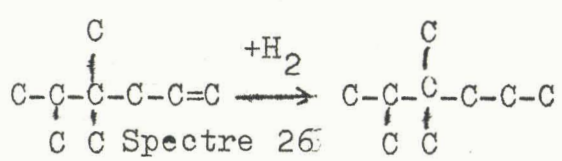


Spectre 3I

Spectre 23.

24/ Triméthyl-2,3,3 hexane. (II $C_{2a\beta}$)

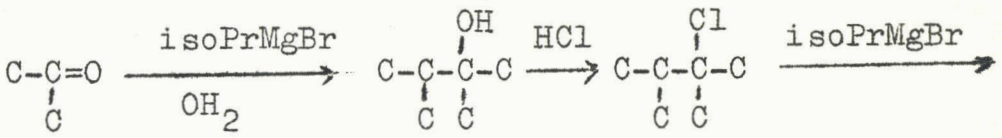


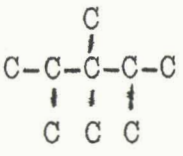


Spectre 26

Spectre 24

25/ <u>Tétraméthyl-2,3,3,4 pentane</u> (II C $_{3b\gamma}$)





Spectre 25.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J.P.THORN et E.J.WICKSON, Miami Meeting, April 7 - 12, 1957 ; (Division of Petroleum Chemistry), American, Chemical Society.

(2) E.TERRES, Brenn., 24, 355, 1953.

(3) E.TERRES, Erdol u. Kohle, 12, 467, 1959.

(4) A.PETROV, Fette Seifen Anstr.-Mitt., 10, 798, 1955.

(5) BEILSTEIN, 4ème édition, Springer-Verlag, Berlin, 1958, T.1, p.502.

(6) G.W.MOERSCH, F.C.WHITMORE. J.amer.chem.Soc. 71, 819, 1949.

(7) BEILSTEIN, 4ème édition, Springer-Verlag, Berlin, 1958, T.1, p.851.

(8) G.WAVON, Manipulation de Chimie Organique, 1ère édition, Masson et Cie, Paris, T.1, p.8.

(9) M.Arthur FRY, Manfred EBERHARDT et Ikvo OOKUNI, Journal of Organic Chemistry, 25, 252, 1960.

(10) Y.MARONI, BARNAUD et J.E.DUBOIS, Bull.Soc. chim., 1959, 929.

(11) LEVINA, TANTSYREVA et FAINZILBERG, Journal of General Chemistry of U.R.S.S., 22, 1952, 635 à 639.

(12) MULLIKEN, WAKEMAN, GERRY, J.amer.chem.Soc. 57, 1935, 1606.

(13) Cécil E.BOORD. Ing. Engng.Chem., 41, 611, 1949.

(14) L.SCHMERLING, J.amer.chem.Soc. 67 - 1945 -1153.

(15) A.BRANDSTRÖM, Acta Chem Scand,13, 1959, 608-611.

(16) L.J.BELLAMY, The infrared spectra of Complex Molécules, 2è édition, Methuen et Cie, Londres, T.1, p.15 et 34.

(17) G.W.MOERSCH, F.C.WHITMORE. J.amer.chem.Soc. 71,819, 1949.

(18) DELUZARCHE, DESGRANCHAMPS et MAILLARD, Bull.Soc.Chim. 1961, 265.

(19) Ford JACOBSON, Mc GREW. J.amer.chem.Soc. 70, 1948, 3794.

(20) BEILSTEIN, 4ème édition, Springer Verlag, Berlin, T.2.

(21) BEILSTEIN, 4ème édition, Springer Verlag, Berlin, T.4.

TABLE DES MATIERES.

Pages

INTRODUCTION.....I

I.-ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE DES TRIPROPYLENES.....3

A.Etude des trimères de propylène obtenu sur PO_4H_3.....3

I.Mise au point de la chromatographie.....3

2.Distillation;chromatographie des fractions6

B.Etude du produit d'hydrogènation destripropylène.....I2

I.Chromatographie.....I2

2.Distillation.....I4

2.-SYNTHESES.....20

A.Synthèses des carbures peu branchés.....2I

I.Action d'un organomagnésien primaire sur des aldéhydes.....2I

2.Action d'un organomagnésien primaire sur des cétones.....24

3.Action d'un organomagnésien primaire sur des esters.....26

4.Action d'un organomagnésien primaire sur un dérivé allylique.....32

B.Synthèses d'enchainements présentant des successions de carbone tertiaire.....35

I.Action d'organomagnésiens secondaires sur des cétones simples.....35

2.Action d'organomagnésiens primaires sur des cétones α ramifiées.....40

C.Synthèses d'enchainements à C quaternaire...49

I.Utilisation de composés présentant déjà un carbone quaternaire.....50

2.Synthèses à partir de magnésiens tertiaires...53
a.Par addition de dérivés halogénés allylique.53
b.Par carbonatation de magnésiens tertiaires..56
3.Addition de chlorures tertiaires aux magnésiens primaires et secondaires.....6I
4.Etude de la réaction de SCHMERLING.....69
a.Isomérisation sur $AlCl_3$ des chlorures tertiaires en C_6 et C_7.....70
b.Alkylation de l'éthylène.....73
c.Partie expérimentale.....76

3.-INFRA ROUGE ET CHROMATOGRAPHIE;APPLICATION AUX TRIMERES DE PROPYLENE.....82
A.Infa rouge.....82
I.Carbures saturés.....82
2.Oléfines.....86
3.Spectres de corps nouveaux.....87
B.Chromatographie.....88
C.Application aux trimères hydrogénés.....92

CONCLUSION.....94

Tableau récapitulatif.....96

BIBLIOTHÈQUE I.N.I.L.E. UNIVERSITAIRE