

50376

1964

H7

UNIVERSITE DE LILLE
FACULTE DES SCIENCES

50376
1964
47

M E M O I R E
pour l'obtention du
DIPLOME D'ETUDES SUPERIEURES
de Sciences Physiques



PREPARATION D'HYDROCARBURES SATURES ALIPHATIQUES
DIASTEREOISOMERES.

par Albert CHOQUE

JURY :

Président	:	Monsieur GERMAIN
Examinateurs	:	{ Monsieur GLACET Monsieur MAUREL

Lille, le 30 Juin 1964.

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

Je suis reconnaissant à Monsieur GERMAIN de m'avoir permis d'entrer dans ce service.

Monsieur MAUREL, Professeur à la Faculté, a dirigé et inspiré ce travail, m'a encouragé, aidé et conseillé de façon constante ; je tiens à lui exprimer ma respectueuse gratitude.

Je suis reconnaissant à Messieurs les Professeurs GERMAIN et GLACET d'avoir bien voulu accepter de faire partie du Jury.

Je remercie enfin tous mes camarades de l'aide précieuse qu'ils ont pu m'apporter.

INTRODUCTION

On appelle diastéréoisomères, des composés correspondant à une même formule développée, mais dont les formules spatiales ne sont pas superposables par suite de la présence de plusieurs atomes asymétriques. De tels composés, qu'ils soient dédoublables en inverses optiques ou inactifs par nature (isomères dits "méso") diffèrent en principe par leurs propriétés physiques et chimiques. Notamment on doit pouvoir les caractériser par leurs constantes physiques et les isoler de leurs mélanges par les procédés habituels de l'analyse immédiate.

Si ceci est connu depuis fort longtemps pour les composés organiques comportant des fonctions polaires, tels que l'acide tartrique, certains mélanges peu polaires n'ont été séparés que récemment (1962-1963) par chromatographie en phase gaz. Nous avons noté par exemple la séparation des diastéréoisomères

réoisomères
 du diméthyl-2,4 heptanoate de méthyle (1) $\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{Me}$
 du dichloro-2,3 butane (2) $\text{C}-\text{CH}-\text{Cl}-\text{CH}-\text{Cl}-\text{C}$
 mais les cétoesters $\text{R}-\text{CO}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{Me}$ n'ont pu être séparés en chromatographie que dans les cas où $\text{R} = \text{CH}_3$. (3).

Les hydrocarbures saturés alyphatiques présentent des cas de diastéréoisomérie à partir de 8 atomes de carbone. On trouve notamment :

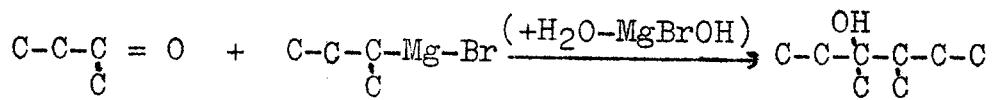
2

Ces couples ne semblent pas avoir été séparés jusqu'à présent. Nous avons entrepris de faire la synthèse des 4 premiers et de voir s'ils seraient séparables par le procédé d'analyse actuellement le plus puissant pour les hydrocarbures saturés : la chromatographie en phase vapeur sur colonne capillaire.

Ce travail sera donc divisé en 4 chapitres correspondant à chacun de ces hydrocarbures.

Diméthyl-3,4 hexane.Partie Théorique :

Nous avons effectué les réactions suivantes :



La première étape se fait avec un mauvais rendement (4) mais cette sorte de réaction très courte avait été jugée la meilleure par M. PECQUE (5) dont nous avons repris le travail pour confirmer et préciser ses résultats.

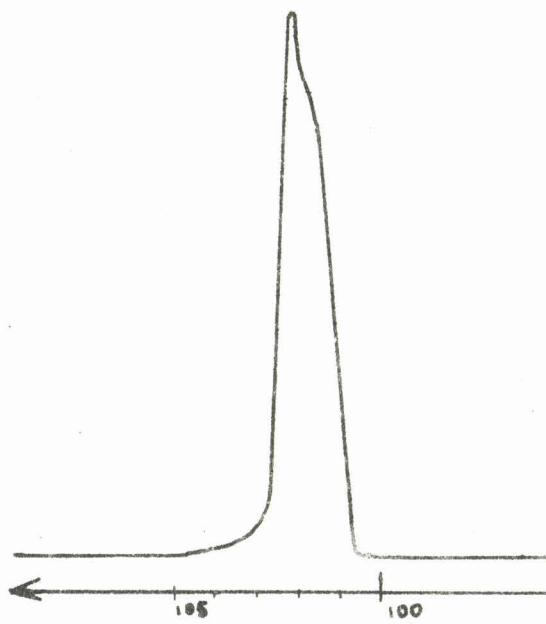


Fig 1, Dimethyl-_{3,4} hexanol₃
sur squalane 60°

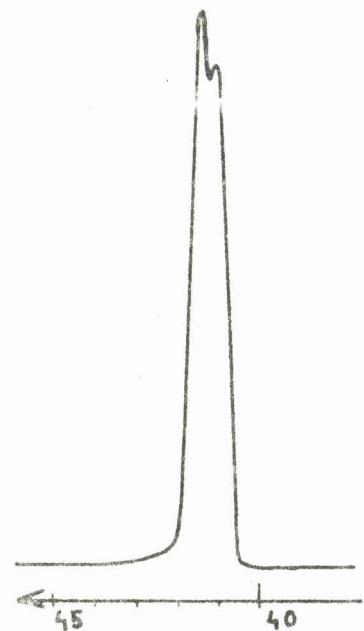


Fig 2, Dimethyl-_{3,4} hexanol₃
sur squalane 95°

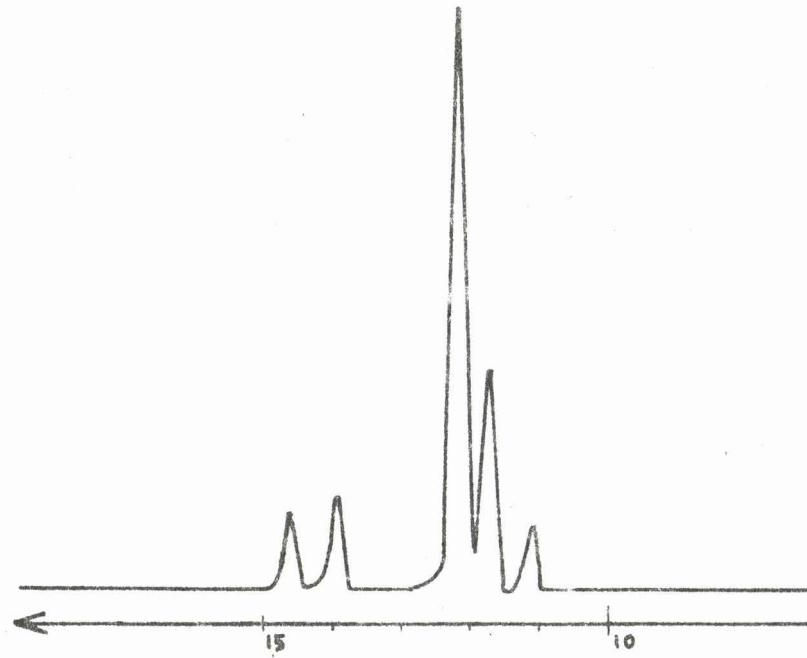
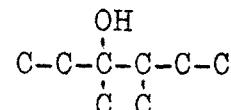


Fig 3, Oléfines C₈ H₁₆ — sur squalane 65°

Diméthyl-3,4 hexanol-3 :



Celui ci doit donner deux diastéréoisomères.

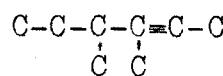
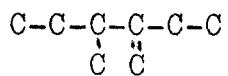
Nous avons observé en fait :

- une séparation très imparfaite sur colonne capillaire de squalane (fig.1)
- une séparation légèrement meilleure sur colonne capillaire de polypropylène glycol, avec temps de retention de l'ordre de 40 minutes. (fig.2).

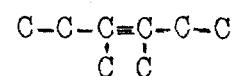
La littérature ne signale pas cette séparation.

Oléfines C_8H_{16} :

La déshydratation de cet alcool conduit en principe à un mélange de 5 oléfines :



cis et trans

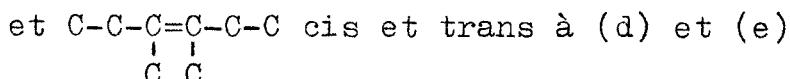
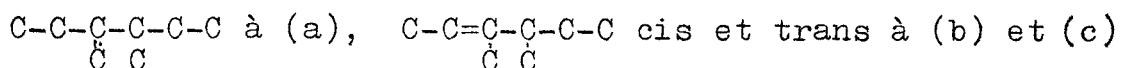


cis et trans

En chromatographie nous obtenons en effet 5 pics que nous appelons (a) (b) (c) (d) (e). (voir fig.n°3).

Nous n'avons pas cherché à identifier les isomères géométriques cis et trans mais nous avons pu donner pour chaque pic une formule développée d'après les vitesses relatives d'hydrogénéation.

La figure 4 donne la composition du mélange au cours d'une hydrogénéation sur Pt-SiO_2 , en phase liquide et à la température ambiante : l'hydrogène se fixe d'abord sur (a), (b) et (c) sont attaqués ensuite, (d) et (e) disparaissent les derniers. On sait (6) que la vitesse d'hydrogénéation est d'autant plus grande que la double liaison est moins substituée ; ce qui permet d'attribuer sans ambiguïté les formules :



Cette attribution est confirmée par l'examen des spectres infra rouge des mélanges partiellement hydrogénés :

- La bande à 890 cm^{-1} caractéristique (7) du groupement méthylène ($\text{R}_2\text{C} = \text{CH}_2$) disparaît en même temps que (a).
- La bande à 840 cm^{-1} caractéristique du groupement $\text{R}-\text{C}=\text{CH}$ disparaît avec (b) et (c).

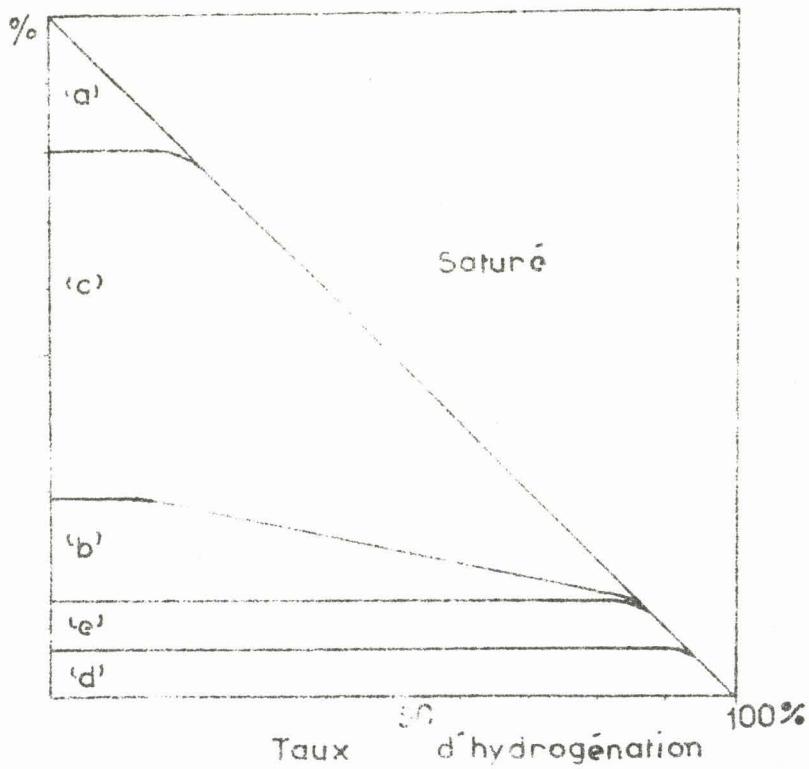


Fig 4, Composition du mélange d'oléfines C_8H_{16}
au cours d'une hydrogénéation

En résumé la déshydratation du diméthyl-3,4 heptanol-3 conduit à un mélange de 5 oléfines dont la composition est à peu près la suivante

C-C-C-C-C-C	6 %
C C	
C-C=C-C-C-C	21 %
C C	
l'autre isomère	57 %
C-C-C=C-C-C-C	8,5 %
C C	
l'autre isomère	7,5 %

Remarquons que les temps de retention sur squalane sont dans l'ordre des points d'ébullition. En effet la littérature (8) donne :

C-C-C-C-C-C	(qui est le pic (a))	$E_{760} = 112^\circ 5$
C C		
C-C=C-C-C-C	(qui sont les pics de (b)et(c))	$E_{760} = 116^\circ$
C C	cis et trans	
C-C-C=C-C-C	(qui sont les pics de (d)et(e))	$E_{760} = 122^\circ$
C C	cis et trans	

Cette remarque aurait pu nous permettre d'attribuer les structures cis et trans pour chaque couple si T° d'ébullition des 5 isomères étaient connues.

Distillation : nous n'avons pas séparé les constituants de ce mélange d'oléfines, mais effectué seulement un tour de distillation sur une colonne Podbielniak avec un produit partiellement hydrogéné. Les résultats (fig.5) confirment que les temps de retention sont dans l'ordre des points d'ébullition, et montrent qu'il devrait être possible de séparer certains isomères à l'état pur.

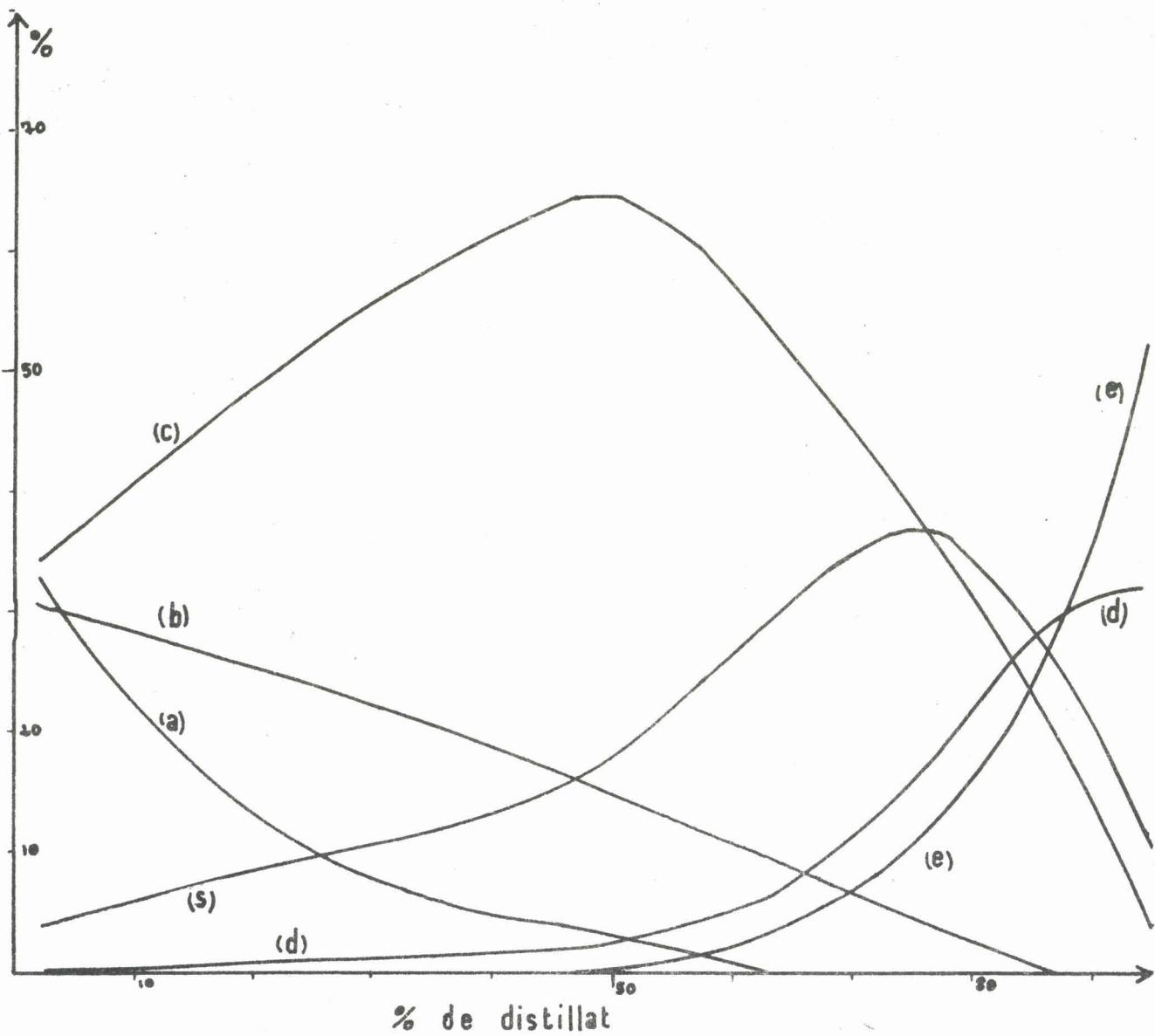


Fig 5, Variation de la composition du distillat



Diméthyl-3,4 hexane :

L'hydrogénéation totale du mélange précédent donne un hydrocarbure saturé qui nous a toujours donné un pic unique, parfaitement symétrique en chromatographie. Les deux stéréoisomères doivent donc présenter des points d'ébullition extrêmement voisins.

La littérature ne signale pas la possibilité d'existence de ces 2 isomères.

Partie Expérimentale :

Les points d'ébullition ont été pris en cours de distillation ou par la méthode du capillaire (9) pour les produits obtenus en très petite quantité.

Les chromatogrammes ont été obtenus sur un appareil Perkin-Elmer 116 E équipé d'un détecteur à ionisation de flamme et colonnes capillaires de deux types :

Squalane longueur : 50 m diamètre: 0,5mm T°max:130°
 Polypropylèneglycol longueur : 50 m diamètre:0,25mm T°max:175°

Diméthyl-3,4 hexanol-3 :

On prépare l'organomagnésien à partir de 1,2 atomes de Magnésium (soit 30 g) et de 1 mole de bromo-2 butane (137 g). On ajoute 1 mole de butanone (72 g). Après hydrolyse (glace et NH_4Cl) on évapore l'éther et distille le résidu sous pression normale, sur une pastille de potasse. On obtient ainsi 30 g d'alcool, soit un rendement de 23 %. (Réf (4) : 22 %)

$$\begin{array}{lll} \text{Eb}_{760} = 161^\circ & \text{Littérature (4)} & \text{Eb}_{760} = 161^\circ \\ n_D^{20} = 1,4346 & & n_D^{20} = 1,4348 \end{array}$$

Dinitro-3,5 benzoate F :

Son spectre IR présente bien les bandes à 3350 cm^{-1} (O-H) et 1150 cm^{-1} (C-O) ou $\delta(\text{O-H})$ caractéristiques des alcools tertiaires (7).

Octènes :

13 g d'alcool mis à distiller sur 0,3 g d'I₂ donnent un mélange d'eau et d'oléfines. Après lavages à l'eau et séchage on obtient 8,5 g (Rendement : 75 %) d'un mélange d'oléfines dont les points d'ébullition sont compris entre 112° et 122°.

Diméthyl-3,4 hexane :

8 g du mélange d'oléfines ont été dissous dans 15 g d'acide acétique et l'hydrogénéation a été faite sur 300 mg de Pt-SiO₂ à 7,5 %.

Lorsque l'hydrogénéation est terminée le produit obtenu est traité par l'eau plusieurs fois et la phase supérieure est séchée sur CaCl₂. Celle-ci est composée de saturé pur à 98,5 % (l'impureté n'est pas une oléfine et la percolation sur silice ne l'enlève pas).

De ce saturé nous avons fait le spectre infra rouge qui ne contient que 3 bandes intenses (ν (C-H) : 2850cm⁻¹ ; δ (CH₂) et (CH₃) asym 1450cm⁻¹ ; δ (CH₃) sym 1370cm⁻¹).

Nous avons pris les constantes suivantes :

$$E_b = 117,5-118^\circ \text{ Litt. (8)}$$

$$n_D^{20} = 1,4048$$

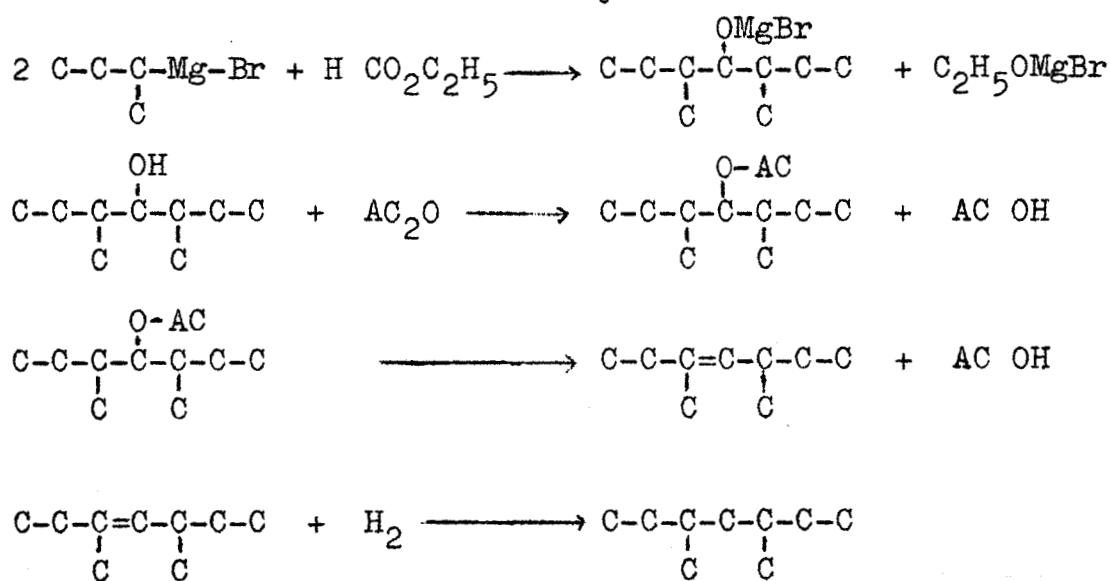
$$E_b = 117,725$$

$$n_D^{20} = 1,40406$$



CHAPITRE IIDiméthyl-3,5 heptane.Partie Théorique :

Nous avons choisi la synthèse suivante :



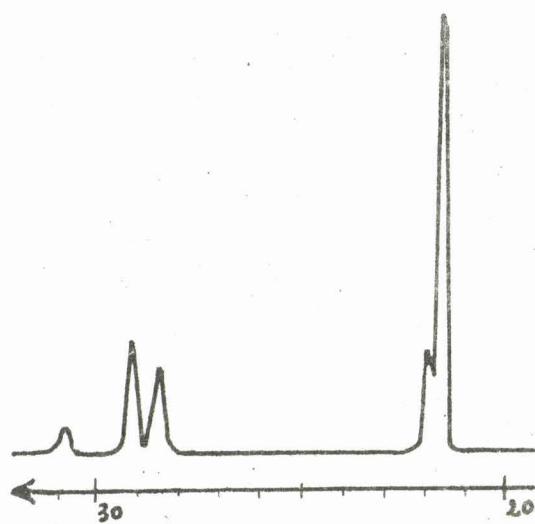


fig 6, Mélange à 5 pics —
squalane 100°.

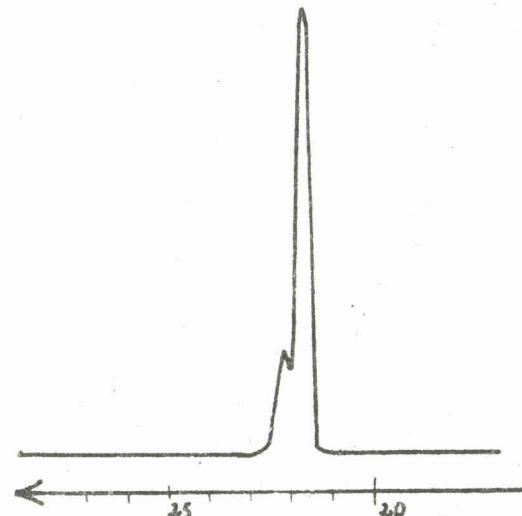


fig 7, Alcool à 2 pics —
squalane 100°.

BU
LILLE

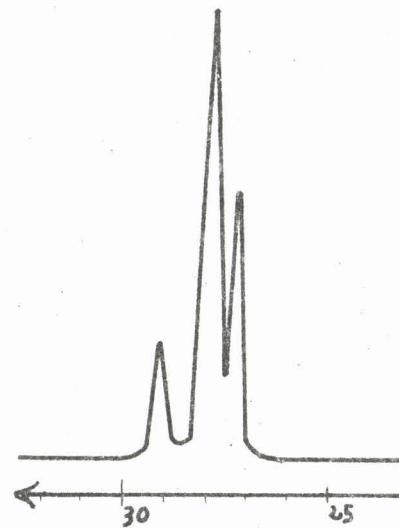


fig 8, Formiate — squalane 100°

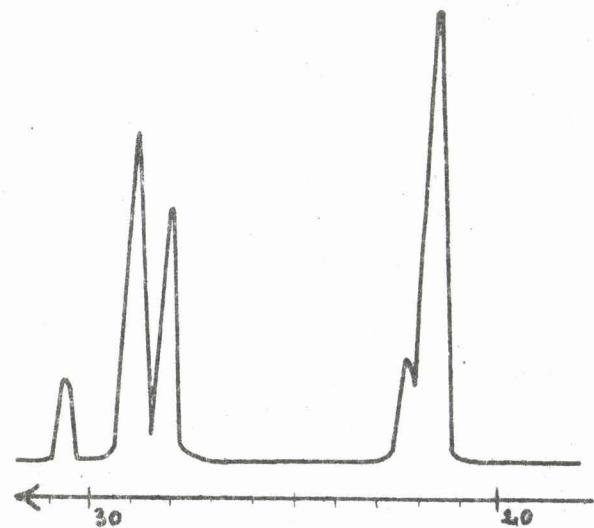
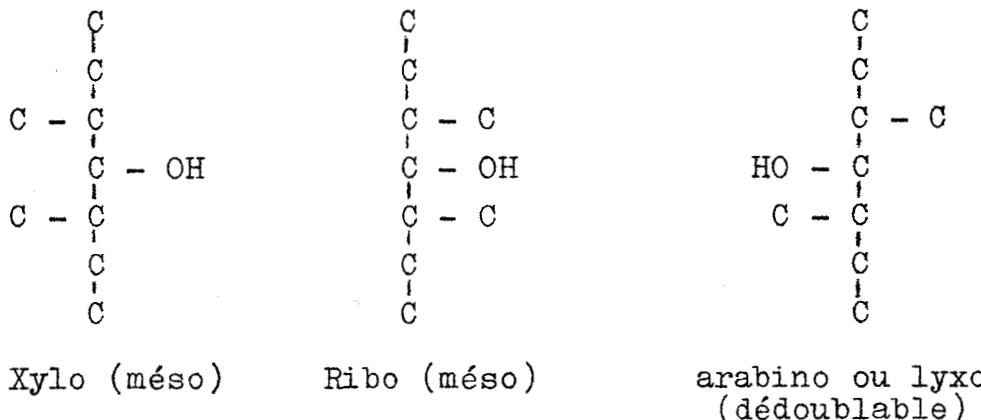


fig 9, Mélange à 5 pics+Formiate

squalane 105°

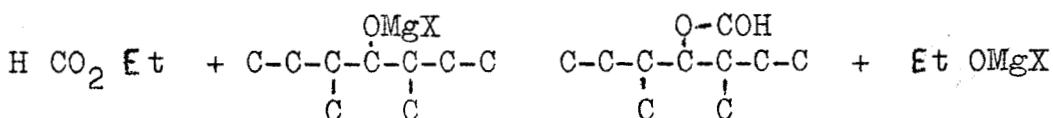
Diméthyl-3,5 heptanol-4 :

Cet alcool doit donner 3 isomères que l'on peut désigner à l'aide des noms des pentoses (10).



La littérature ne fait nulle mention de ces isomères.

Le produit direct de la synthèse magnésienne avec le formiate d'éthyle donne 5 pics à la chromatographie (fig.6). Nous avons pu montrer que les deux premiers pics représentent les trois isomères de l'alcool tandis que les trois derniers sont donnés par les trois diastéréoisomères de son formiate, produit vraisemblablement par transestérification :



En effet :

- Le spectre infra rouge du ''mélange à 5 pics'' présente les bandes à 3350cm^{-1} $\nu(\text{O-H})$ et 1100cm^{-1} $\nu(\text{C-O})$ ou $\delta(\text{O-H})$ caractéristiques d'un alcool secondaire (7) mais aussi à 1190cm^{-1} (C-O) et surtout 1720cm^{-1} (C=O) qui pourrait être dues à son formiate.
 - Par ébullition avec de la potasse alcoolique le ''mélange à 5 pics'' se transforme en ''alcool à 2 pics'' (fig.7) (les trois derniers constituants ont disparu) qui ne présente plus les bandes 1190cm^{-1} et 1720cm^{-1}
 - Cet ''alcool à 2 pics'' traité par l'acide formique en excès redonne trois pics en chromatographie (fig.8), identiques aux trois derniers pics précédents. (Ceci a été vérifié par la chromatographie d'un mélange) (fig.9).

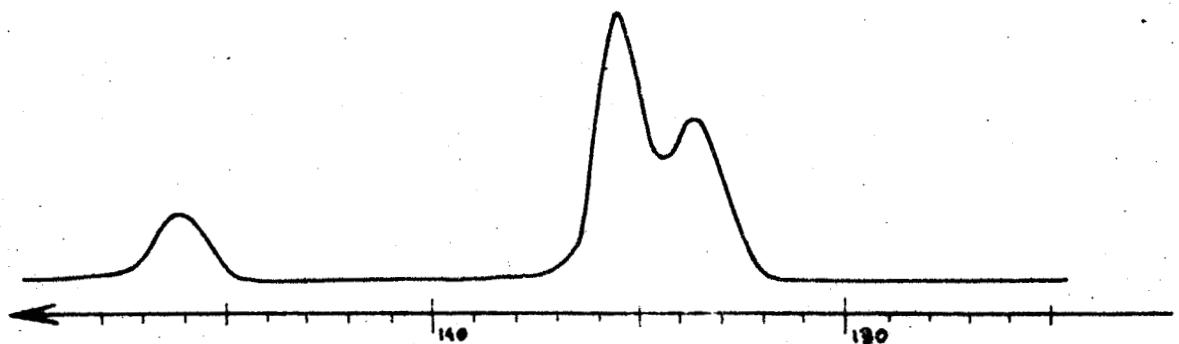


Fig.10. Acétate du dimethyl-3,5 heptanol 4 ; sur squalane 80°

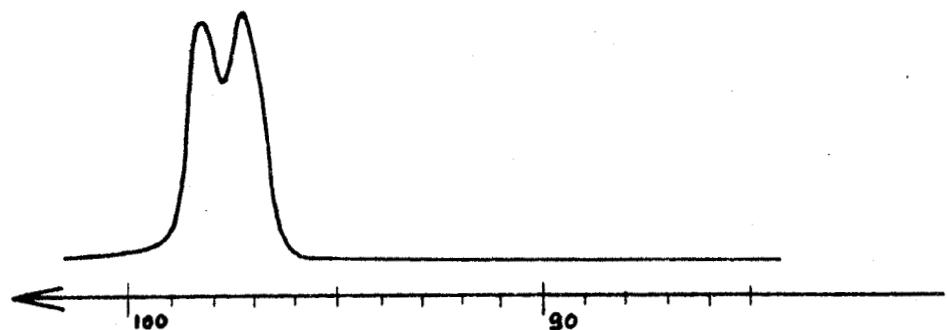
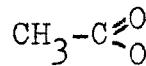


Fig.11, Diméthyl-3,5 heptene 3 ; sur squalane 30°

Par suite, nous avons soumis systématiquement le résidu de la distillation de l'éther à une hydrolyse basique, avant rectification de l'alcool.

Deux isomères de celui-ci ne sont donc pas séparés dans les conditions utilisées pour la chromatographie (que ce soit sur squalane ou polypropylène glycol). Néanmoins, le fait que le formiate donne trois pics met bien en évidence les 3 diastéréoisomères du diméthyl-3,5 heptanol-4.



Acétate du diméthyl-3,5 heptanol-4 : $\text{C}-\text{C}-\text{C}-\overset{\text{C}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$

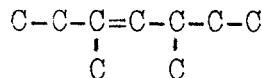
Préparé par action de l'anhydride acétique sur l'"alcool à deux pics", doit présenter trois diastéréoisomères.

Il donne effectivement trois pics sur colonne de squalane avec temps de retention voisin de deux heures (fig.10).

La littérature ne signale pas cette séparation.

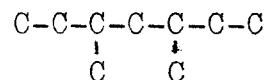
Diméthyl-3,5 heptène-3 :

Par pyrolyse, l'acétate conduit aux diméthyl-3,5 heptène cis et trans



difficilement séparés par chromatographie sur colonne capillaire de squalane (fig.11). Les deux isomères sont obtenus en quantités équivalentes

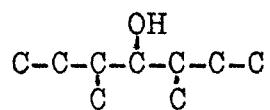
Diméthyl-3,5 heptane :



Après hydrogénéation de l'oléfine nous obtenons un hydrocarbure saturé dont la chromatographie donne toujours un pic unique (Sur squalane et polypropylène glycol), même avec un temps de retention de 2 heures sur colonne capillaire de squalane longue de 50 mètres. Ici également les points d'ébullition doivent être extrêmement voisins. La littérature ne fait d'ailleurs pas mention de ces diastéréoisomères.

Partie Expérimentale :

Diméthyl-3,5 heptanol-4 :



Au magnésien préparé à partir de 2,4 atomes de magnésium (60 g) et 2 moles de bromo-2 butane (274 g) on ajoute 1 mole de formiate d'éthyle (74 g). Après hydrolyse (glace et H_2SO_4) et évaporation de l'éther, le mélange à 5 pics est distillé entre 97 et 100° sous 35mm (45 g) (chromatographie fig.6). Le rendement, calculé en considérant l'alcool libre obtenu et celui qui est sous forme de formiate, est 30 %.

Remarque :

Le rendement pourrait sans doute être augmenté en utilisant un excès de formiate d'éthyle. Car une partie de celui-ci passe à l'état de formiate du diméthyl-3,5 heptanol-4 non réactif par suite d'empêchement stérique.

Une partie du produit précédent (7,5 g) et 20 g de potasse alcoolique sont portés à reflux pendant 6 heures. Après lavage à l'eau, extraction à l'éther et distillation on obtient 4,5 g d'alcool à 2 pics. Le rendement de la manipulation est donc 75 %.

$\text{E}_b = 179^\circ$ tandis que la litt. (11) donne : 171° et 1,4330 et ne fait pas mention des $n_D^{20} = 1,4368$ 3 diastéréoisomères.

Nous en avons aussi fait le spectre infra rouge : celui-ci contient quelques bandes intenses notamment à : 3350cm^{-1} $\nu(\text{O}-\text{H})$ et 1100cm^{-1} $\nu(\text{C}-\text{O})$ ou $\delta(\text{O}-\text{H})$ caractéristique d'un alcool secondaire, 1,460 et 1375cm^{-1} , 985 et 953cm^{-1} .

Acétate du diméthyl-3,5 heptanol-4 :

24 g d'alcool (0,17 mole) et 20 g d'anhydride acétique (0,20 mole) sont chauffés à reflux pendant 5 heures. Après refroidissement, lavage à l'eau et au bicarbonate on recueille 23 g de produit brut (Rendement : 72 %) envoyé tel quel à la pyrolyse.

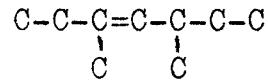
Une petite fraction a été rectifiée et nous avons pris les caractéristiques suivantes :

$\text{E}_b = 192^\circ-193^\circ$ la litt. (12) donne : 1,426₇
 $n_D^{20} = 1,424_0$

(Voir le chromatogramme fig. n°10)

Le spectre infra rouge contient la bande forte caractéristique à 1725cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$).

Diméthyl-3,5 heptène-3 :



18 g d'acétate brut sont pyrolysés à 480° sur débris de pyrex et donnent 10 g d'oléfine (rendement : 83 %) purifiée par distillation et percolation sur gel de silice. De cette oléfine nous avons pris les caractéristiques suivantes :

$$\text{Eb}_{760} = 131,5-132$$

$$\text{n}_D^{20} = 1,420_8 \quad \begin{array}{l} \text{Tandis que la litt. (12)} \\ \text{donne } 130,5 \text{ et } 1,421_8 \end{array}$$

nous en avons fait une chromatographie (voir fig.10) et pris le spectre infra rouge qui contient une bande intense à 850cm^{-1} $\delta(\text{C}-\text{H})$, et une autre légère à 1660cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$), ensemble des deux caractéristiques d'une double liaison trisubstituée.

Enfin nous avons pu vérifier sa masse moléculaire ($M=126$) par hydrogénéation. L'indice d'hydrogène nous a donné $M = 128 \pm 3$.

Diméthyl-3,5 heptane :

Obtenu par hydrogénéation totale de l'oléfine précédente sur $\text{Pt}-\text{SiO}_2$, dans l'acide acétique à température et pression ordinaire, suivie de lavages à l'eau, séchage et distillation.

$$\text{Eb}_{760} = 135,5^\circ$$

$$\text{n}_D^{20} = 1,406_6 \quad \begin{array}{l} \text{Tandis que la litt. (8)} \\ \text{donne : } 136,0^\circ \text{ et } 1,406_7 \end{array}$$

Le spectre infra rouge présente seulement 3 bandes intenses

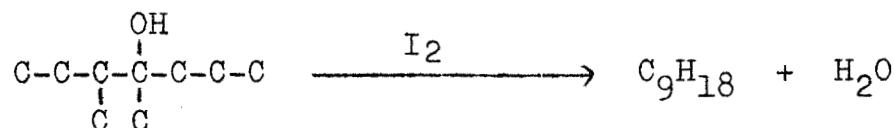
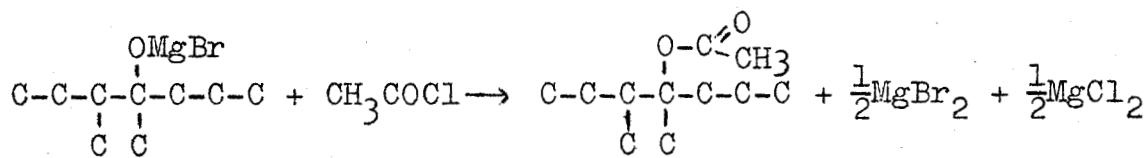
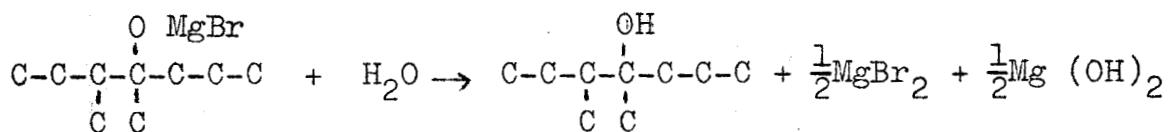
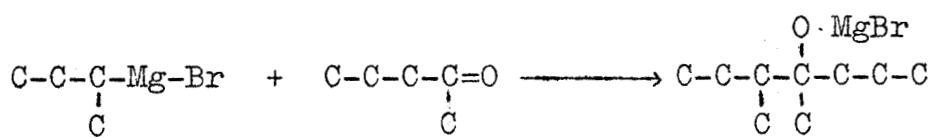
$(\text{C}-\text{H}) \quad 2900 \text{ cm}^{-1}$

$\delta(\text{CH}_2)$ et (CH_3) asym. 1455 cm^{-1}

$\delta(\text{CH}_3)$ sym. 1380 cm^{-1}

CHAPITRE IIIDiméthyl-3,4 heptane.Partie Théorique :

Nous avons utilisé les réactions suivantes :



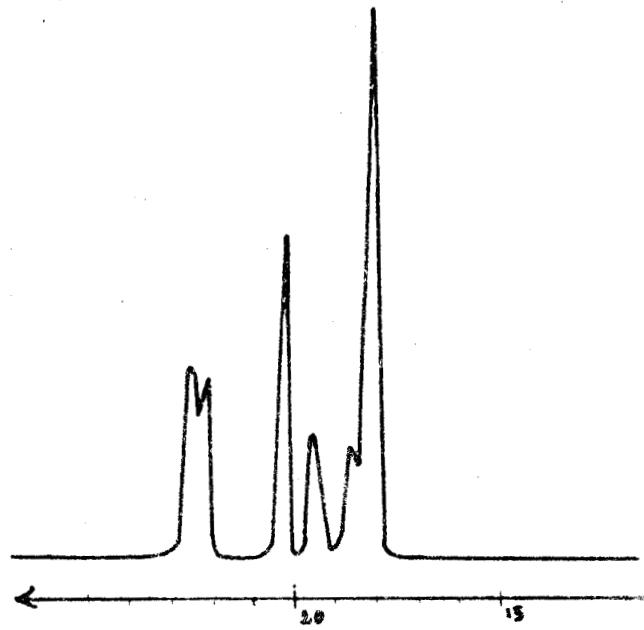


fig12, Mélange 'A' — squalane. 75°

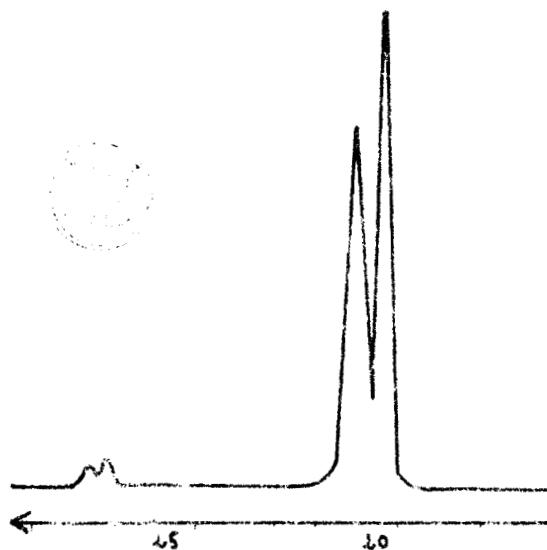


fig13, Mélange 'B' — squalane. 50°

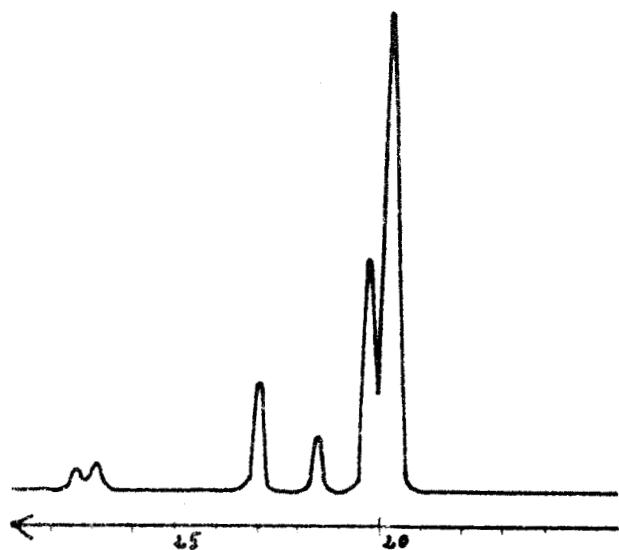
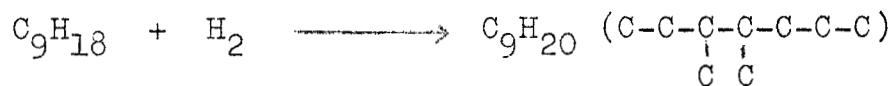
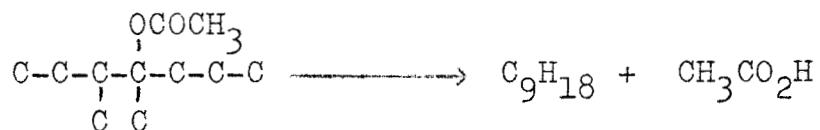


fig14, 'A'+ 'B' — squalane. 60°

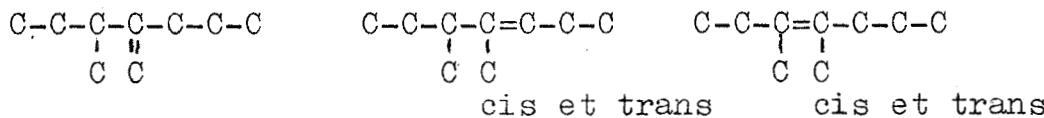


Diméthyl-3,4 heptanol-4 :

— Le diméthyl-3,4 heptanol-4 doit donner deux diastéréoisomères. En fait cette séparation est nulle par chromatographie sur colonne capillaire de squalane ou de polypropylène glycol, aussi grand que soit le temps de retenue. (Ceci laisse déjà peu d'espoirs pour séparer les diastéréoisomères du saturé.)

Produits de déshydratation :

La déshydratation de cet alcool conduit en principe à un mélange de 5 oléfines



En fait, la déshydratation sur I_2 conduit à un mélange (que j'appelle A) dont la chromatographie donne 6 pics (voir fig.12) tandis que la pyrolyse de l'acétate conduit à un mélange B dont la chromatographie ne donne que 4 pics (voir fig.13).

Une chromatographie (fig.14) en mélange des produits A+B montre que les pics A_1 et B_1 , A_2 et B_2 , A_5 et B_3 , A_6 et B_4 coïncident. Il semble donc que la distillation de l'acétate conduise aux oléfines attendues tandis que la déshydratation sur I_2 ajoute à celles-ci une ou deux autres oléfines provenant d'un déplacement de la double liaison.

La considération des vitesses relatives d'hydrogénéation nous a permis d'attribuer une formule développée à chaque pic du mélange B (donc aussi à 4 pics de A).

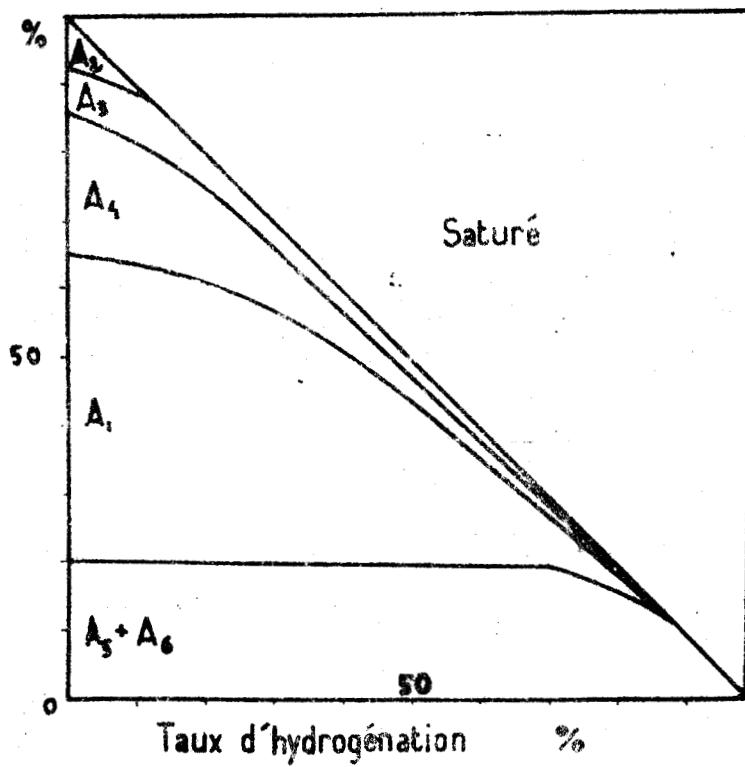
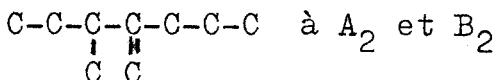


fig 15, Composition du mélange A au cours
d'une hydrogénéation

La figure 15 donne la composition du mélange B au cours d'une hydrogénéation sur Pt/SiO₂ en phase liquide à la température ambiante : A₂ disparaît le premier puis A₃, A₄ et A₁ partent simultanément, finalement A₅ et A₆ s'hydrogènent à leur tour. Ceci (6) nous permet d'attribuer les formules



$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ | \quad | \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$ à A₁ et B₁. Les deux isomères cis et trans ne seraient donc pas séparés par chromatographie.

et $\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ | \quad | \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$ à A₅, A₆ et B₃, B₄.

d'autre part l'attribution de l'oléfine à groupement méthylène aux pics A₂ et B₂ est confirmée par la disparition dans le spectre IR de la raie 890cm⁻¹ avec le pic.

Par contre un doute subsiste sur la nature des pics A₃ et A₄. Néanmoins le fait que ces 2 pics disparaissent en même temps que A₁, tandis que le rapport des concentrations $\frac{A_3+A_4}{A_1}$ diminue au cours de l'hydrogénéation, semble

prouver que A₃ et A₄ correspondent comme A₁, à une oléfine trisubstituée, mais moins encombrée que $\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ | \quad | \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$.

Cette oléfine pourrait donc être $\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ | \quad | \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$.

Mais la possibilité d'être $\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C} \\ | \quad | \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$ n'est pas à

Récapitulons tous ces résultats en dressant le tableau suivant :

	Distillation sur Iode	Distillation sur A.	Distillation sur l'acétate B.
$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	8 %		39 %
$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$ cis et trans	44,5 %		56 %
$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$ cis et trans	20 %		5 %
Déplacement de la double liaison	27,5 %		0 %

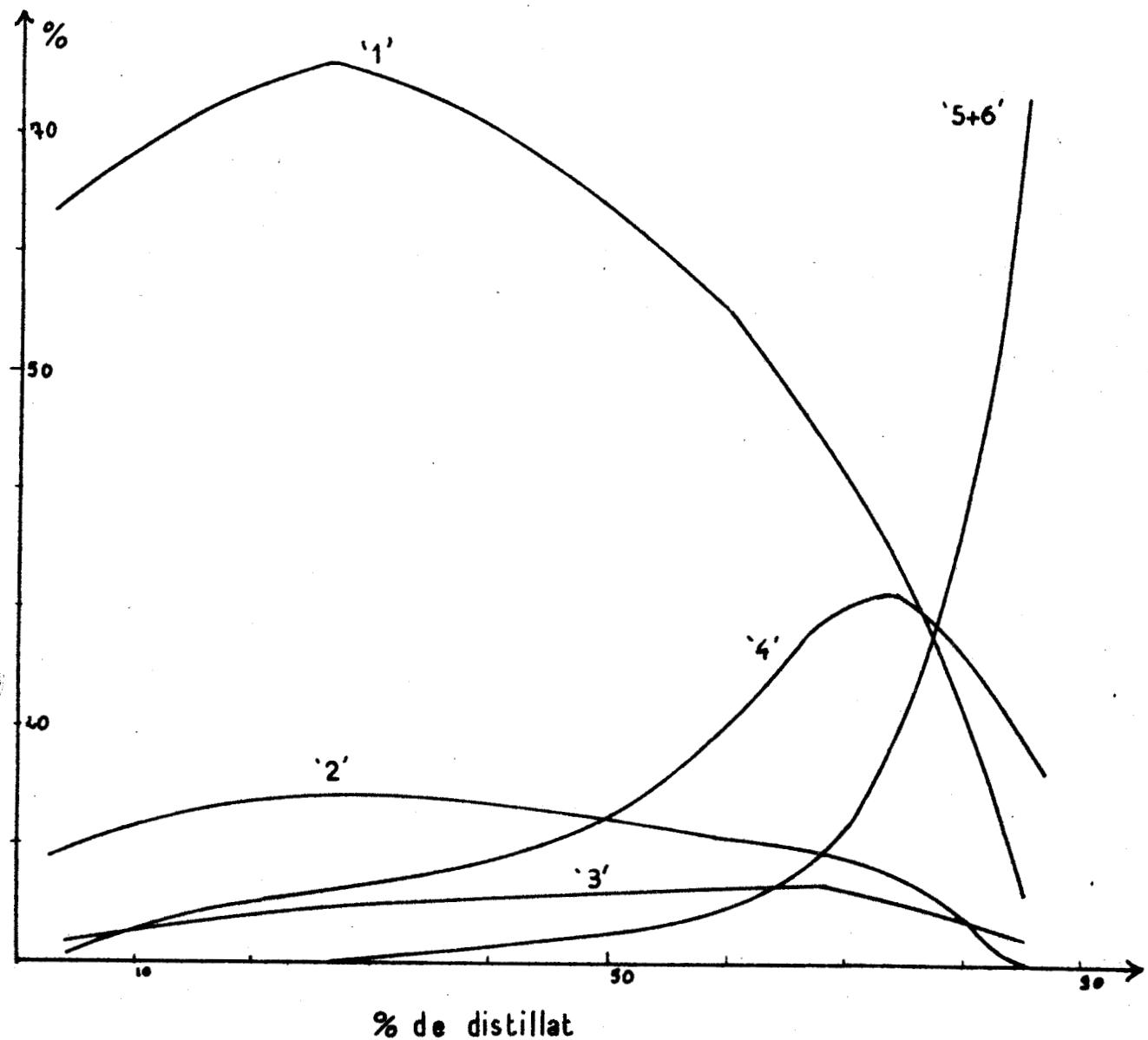


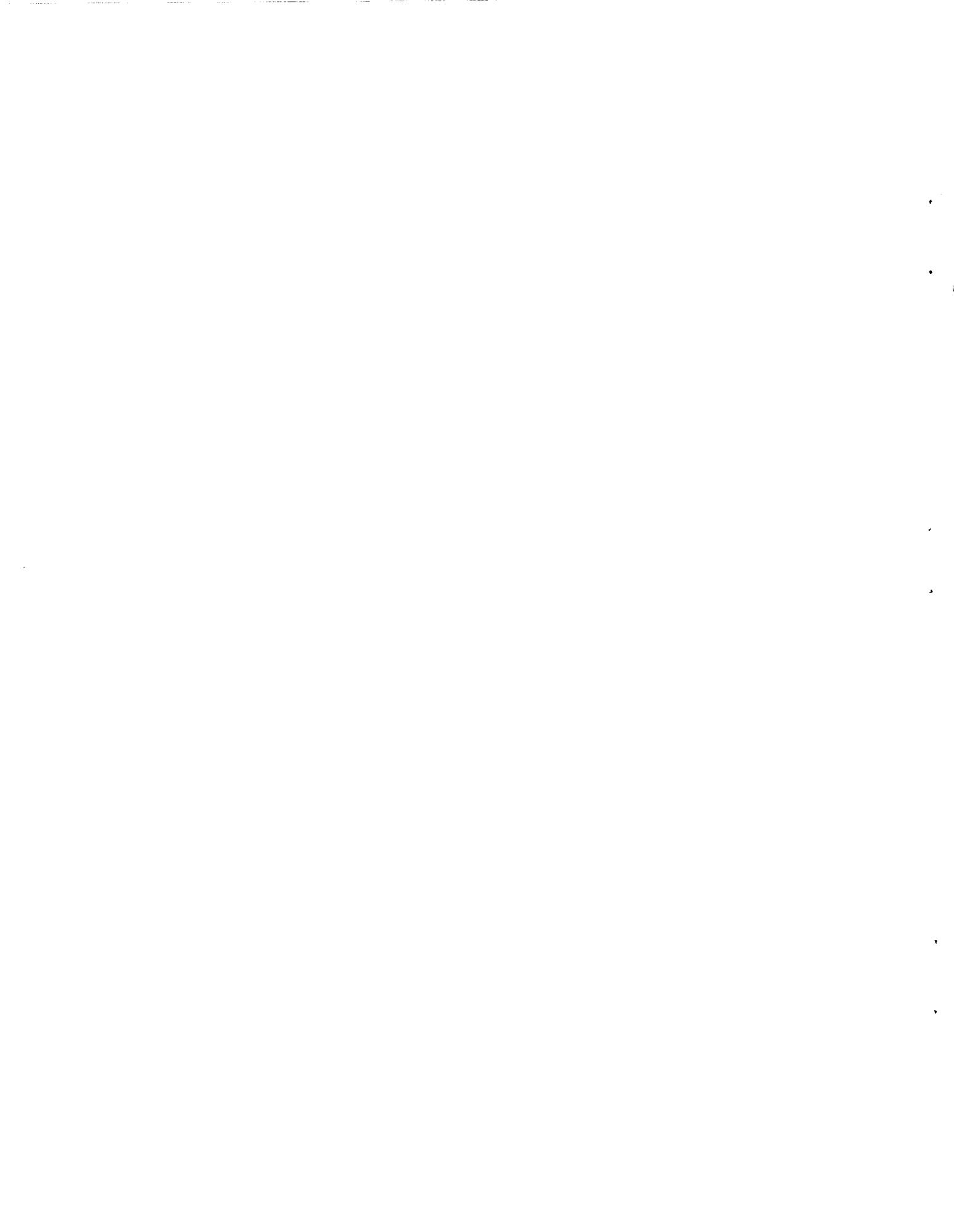
Fig 16, Variation de la composition du distillat

Distillation : Comme pour la première structure nous n'avons pas séparé chacun des constituants des mélanges d'oléfines, mais effectué seulement un tour de distillation sur une colonne Podbielniak avec le mélange A. Les résultats (fig.16) montrent qu'il devrait être possible de séparer à l'état pur l'ensemble des deux isomères cis et trans du diméthyl-3,4 heptène-3.

Diméthyl-3,4 heptane :

L'hydrogénéation totale des mélanges A et B précédents donne un hydrocarbure saturé qui n'a jamais donné qu'un seul pic parfaitement symétrique que ce soit sur squalane ou polypropylène glycol même avec des temps de retention de l'ordre de 60 minutes.

La littérature ne fait pas mention de ces deux diastéréoisomères.



Partie Expérimentale :

Diméthyl-3,4 heptanol-4 :

On a préparé l'organomagnésien à partir de 1,2 atomes de magnésium (30 g) et 1 mole de bromo-2 butane (137 g). On ajoute 1 mole de pentanone-2 (86 g). Après hydrolyse sur glace et NH_4Cl , extraction à l'éther, évaporation de l'éther et distillation (sur une pastille de potasse) pour chasser les produits de départ, nous obtenons un résidu de 29 g qui est l'alcool brut cherché (pureté voisine de 90 %) (Rendement = 20 %).

Par distillation sous un vide de 65mm de mercure (cet alcool passe alors vers 86°) le maximum de pureté que nous avons pu atteindre fut de 95 %. Néanmoins nous en avons fait un spectre IR qui contient bien les raies $3350\text{cm}^{-1} \nu(\text{O-H})$ et $1150\text{cm}^{-1} \nu(\text{C-O})$ ou $\delta(\text{O-H})$ caractéristiques d'un alcool tertiaire. De cet alcool nous avons aussi pris les caractéristiques suivantes :

$$\text{Eb}_{760} = 178,5-179 \quad \text{Eb}_{760} = 172-178 \\ \text{litt. (13)} \\ n_D^{20} = 1,437_2 \quad \text{et} \quad \text{Dinitro benzoate : F.}$$

Oléfines :

Déshydratation direct :

La distillation de 8 g d'alcool pur sur 0,3 g d'Iode conduit à un mélange d'oléfines (A). (Rendement 90 %)

$$n_D^{20} = 1,4260 \quad \text{Eb}_{760} = 138-141,5 \\ (\text{Voir le chromatogramme fig. n°12}).$$

Pyrolyse acétate :

L'acétate a été préparé par addition de 79 g de chlorure d'acéthyle (0,2 mole) à 0,2 mole d'alcoolate préparé à partir de 0,2 mole d'alcool (29) et 0,2 mole de bromo éthyl magnésium. Après hydrolyse sur glace NH_4Cl , extraction à l'éther, évaporation de l'éther et distillation des têtes nous obtenons un résidu (35 g) qui peut être considéré comme l'acétate attendu.

Celui-ci a été pyrolysé par simple distillation sous pression normale. Après lavage, nous obtenons un mélange d'oléfines (B)

$$n_D^{20} = 1,4245$$

$$E_b = 138-140^\circ$$

(Voir le chromatogramme fig. n°13).

Par hydrogénéation nous avons pu vérifier la masse molaire de ces oléfines $M = 125 \pm 3$. (au lieu de 126).

La littérature ne donne aucune caractéristique des oléfines que nous avons obtenues.

Diméthyl-3,4 heptane :

Obtenu par hydrogénéation totale des mélanges précédents sur Pt-SiO₂ dans l'acide acétique à température et pression ordinaires ; suivie de lavage à l'eau, séchage et distillation

$$E_b = 141^\circ$$

litt. (8)

$$n_D^{20} = 1,4116$$

$$E_b = 140,6$$

$$n_D^{20} = 1,4111$$

Le spectre infra rouge obtenu ne présente que les 3 bandes intenses :

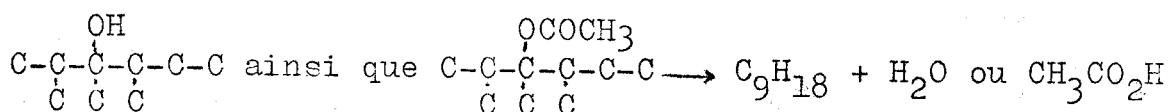
\downarrow (C-H) 2900 cm^{-1}

$\delta(\text{CH}_2)$ et (CH_3) asym. 1450 cm^{-1}

$\delta(\text{CH}_3)$ sym. 1370 cm^{-1}

CHAPITRE IVTriméthyl-2,3,4 hexane.Partie Théorique :

Nous avons choisi la synthèse suivante :



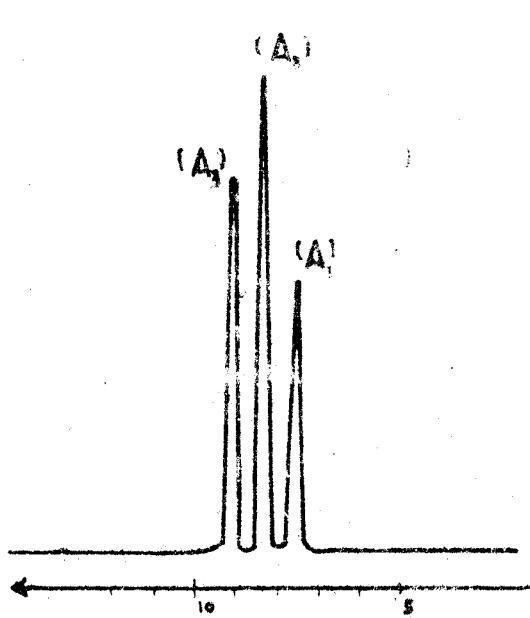


Fig17, Produit 'A' sur squalane 100°

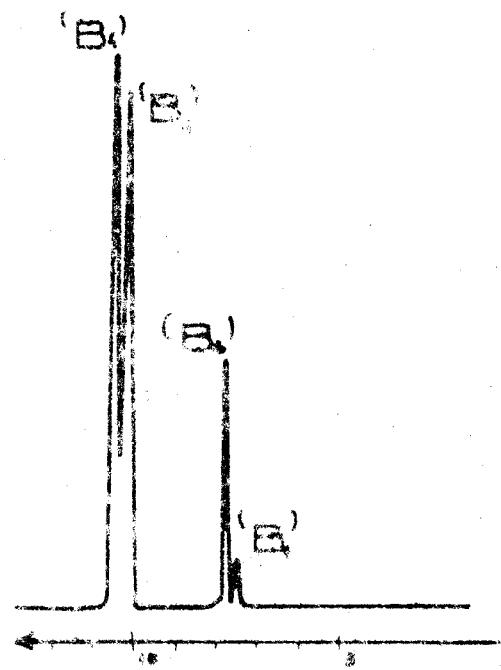


Fig18, Produit 'B' sur squalane 110°

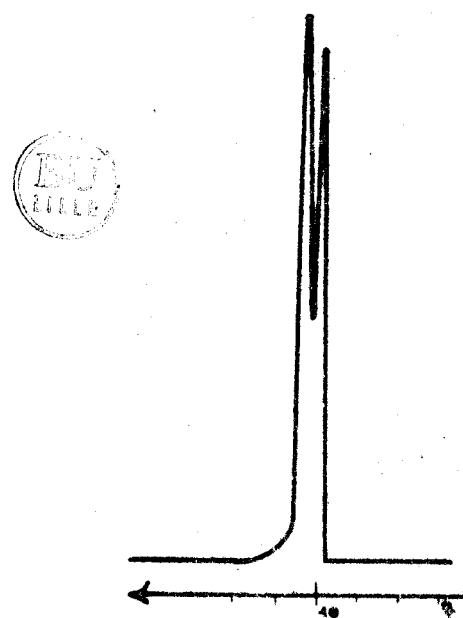


Fig19, Dimethyl-_{2,4} hexanol₃

sur squalane 100°

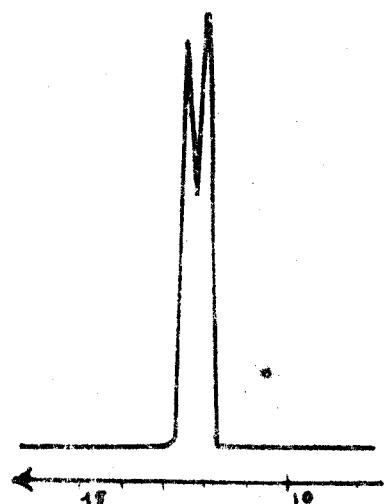


Fig20, Trimethyl-_{2,3,4} hexanol₃

sur squalane 120°

Au départ nous pensions préparer directement la diméthyl-2,4 hexanone-3 à partir du chlorure d'isobutyryle et du bromo-2 butyl magnésium.



Cette méthode était en effet conseillée par WHITMORE (14) qui la préférait à l'oxydation du diméthyl-2,4 hexanol-3. La chromatographie du produit A ainsi obtenu montre que celui-ci n'est pas pur. Le chromatogramme contient 3 pics assez groupés (fig.17).

Nous avons alors essayé une seconde méthode où le chlorure d'isobutyryle est remplacé par l'isobutyrate d'éthyle.



Les résultats ne sont pas meilleurs. Le chromatogramme du produit (B) ainsi obtenu contient 4 pics (fig.18).

Nous avons pu montrer, que les pics A_1 et B_1 ainsi que A_2 et B_2 coïncident (chromatographie du mélange $A+B$) :

- A_2 et B_2 représentent la diméthyl-2,4 hexanone-3 attendue (chromatographie de A avec de la cétone pure). Ils représentent une faible proportion du mélange obtenu.
- B_3 et B_4 sont les 2 diastéréoisomères du diméthyl-2,4 hexanol-3 (chromatographie de B avec l'alcool pur) produit d'hydrogénéation de la cétone par l'organomagnésien.

Par contre nous n'avons pas pu identifier A_1 , B_1 et A_3 et comme la cétone cherchée se sépare difficilement des produits étrangers par distillation, nous avons préféré abandonner cette méthode et préparer le diméthyl-2,4 heptanol-3 par addition du même organomagnésien à l'aldéhyde isobutyrique et l'oxyder en cétone. (16).

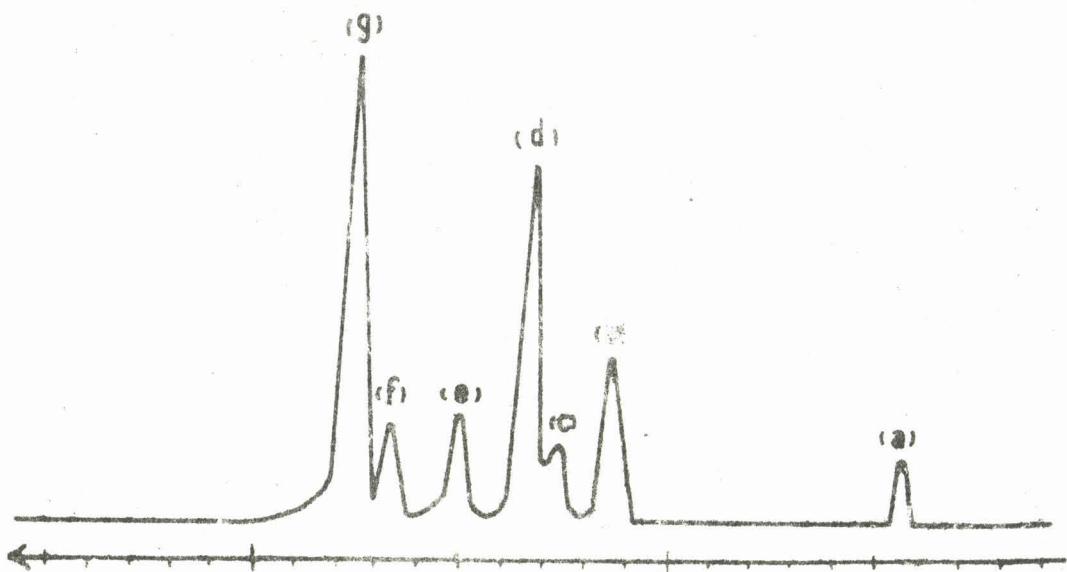


Fig 21, Oléfines $C_9 H_{18}$: mélange à 7 pics — squalane 55°.

BU
LILLE

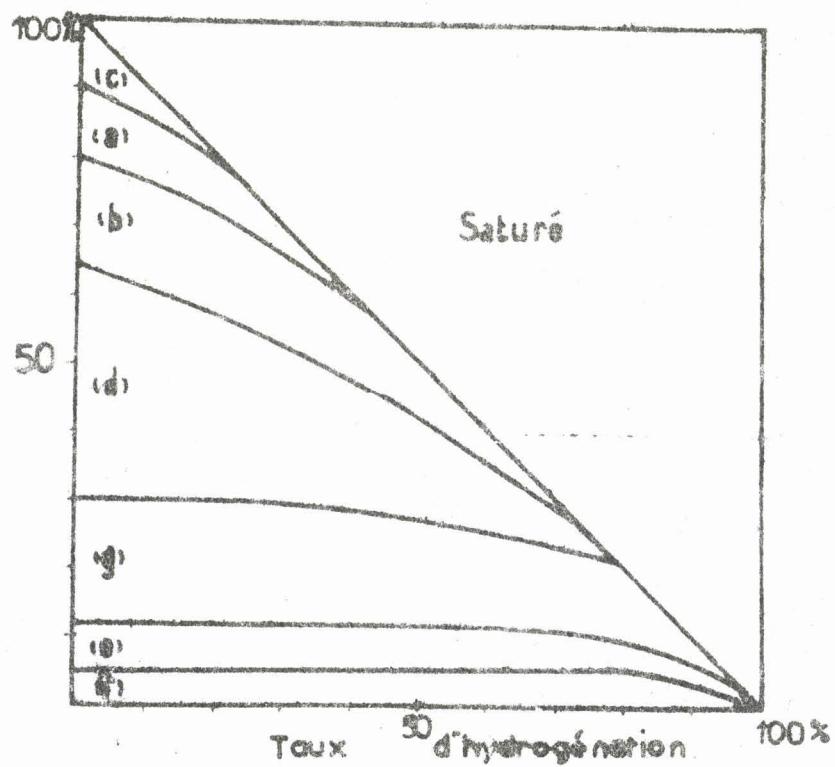


fig 22, Composition de ce mélange au cours d'une hydrogénéation

Au départ nous pensions préparer directement la diméthyl-2,4 hexanone-3 à partir du chlorure d'isobutyryle et du bromo-2 butyl magnésium.



Cette méthode était en effet conseillée par WHITMORE (14) qui la préférait à l'oxydation du diméthyl-2,4 hexanol-3. La chromatographie du produit A ainsi obtenu montre que celui-ci n'est pas pur. Le chromatogramme contient 3 pics assez groupés (fig.17).

Nous avons alors essayé une seconde méthode où le chlorure d'isobutyryle est remplacé par l'isobutyrate d'éthyle.



Les résultats ne sont pas meilleurs. Le chromatogramme du produit (B) ainsi obtenu contient 4 pics (fig.18).

Nous avons pu montrer, que les pics A_1 et B_1 ainsi que A_2 et B_2 coïncident (chromatographie du mélange $A+B$) :

- A_2 et B_2 représentent la diméthyl-2,4 hexanone-3 attendue (chromatographie de A avec de la cétone pure). Ils représentent une faible proportion du mélange obtenu.
- B_3 et B_4 sont les 2 diastéréoisomères du diméthyl-2,4 hexanol-3 (chromatographie de B avec l'alcool pur) produit d'hydrogénéation de la cétone par l'organomagnésien.

Par contre nous n'avons pas pu identifier A_1 , B_1 et A_3 et comme la séparation séchée se sépare difficilement des produits étrangers par distillation, nous avons préféré abandonner cette méthode et préparer le diméthyl-2,4 heptanol-3 par addition du même organomagnésien à l'aldéhyde isobutyrique et l'oxyder en cétone. (16).

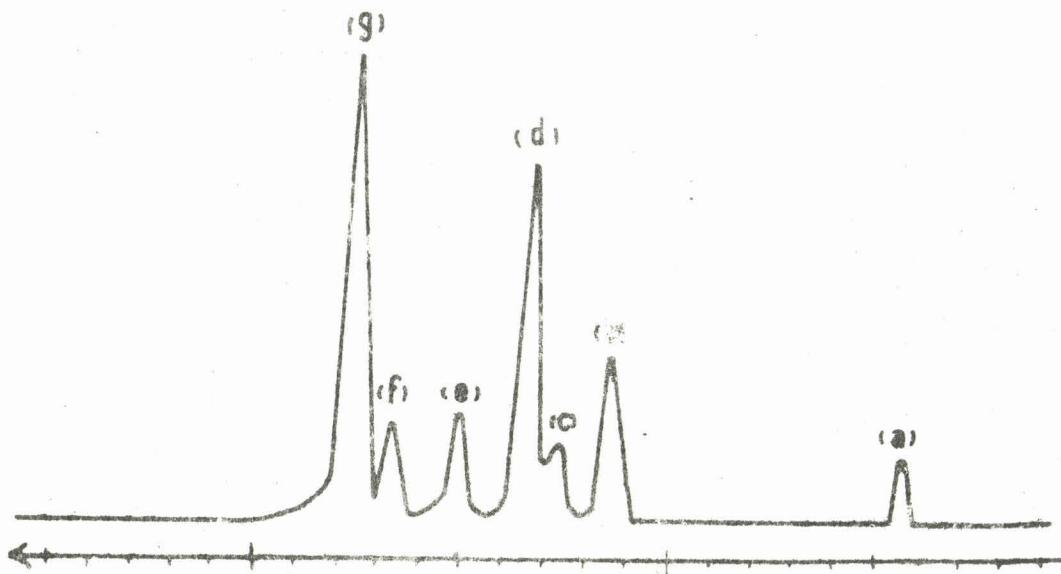
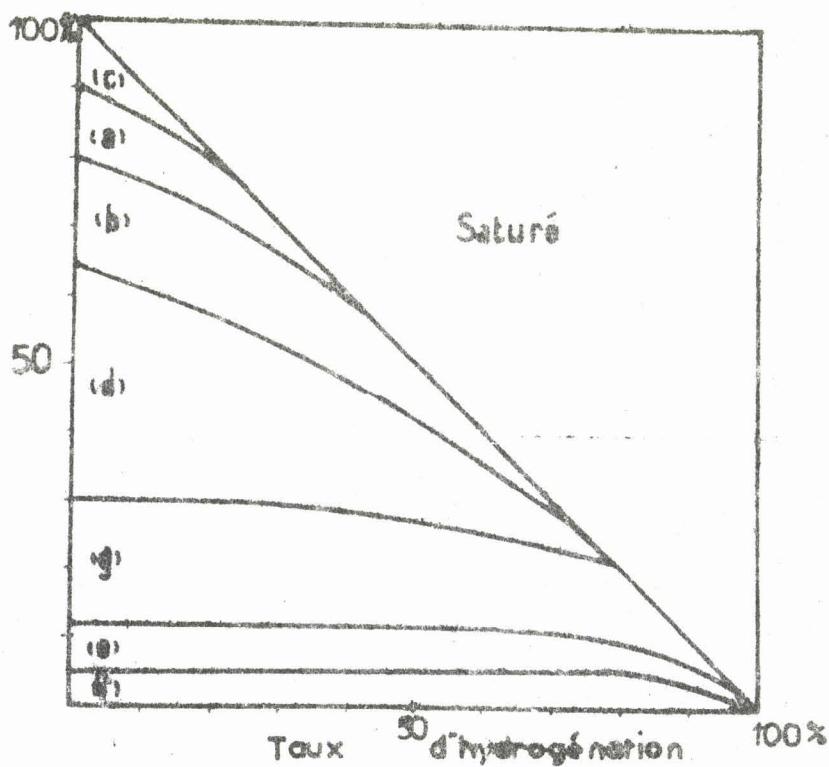


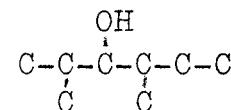
Fig 21, Oléfines $C_9 H_{18}$: mélange à 7 pics — squalane 55°.



BU
LILLE

Fig 22, Composition de ce mélange au cours d'une hydrogénéation

Diméthyl-2,4 hexanol-3 :



Nous attendons 2 diastéréoisomères. En effet, la chromatographie (Squalane) de cet alcool donne deux pics bien séparés (fig.19).

La littérature ne signale pas cette séparation.

Diméthyl-2,4 hexanone-3 :

Nous attendons un seul produit et nous obtenons bien un pic unique par chromatographie.

Triméthyl-2,3,4 hexanol-3 :

A nouveau nous attendons 2 diastéréoisomères, et à nouveau la chromatographie sur squalane donne deux pics assez bien séparés (fig.20).

La littérature ne signale pas cette séparation.

Oléfines C_9H_{18} :

La déshydratation de cet alcool conduit en principe à un mélange de 4 oléfines :



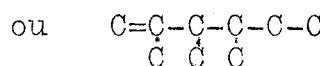
En fait la déshydratation sur I_2 ainsi que la pyrolyse de l'acétate nous conduisent à un mélange dont la chromatographie donne 7 pics (fig.21).

La considération des vitesses relatives d'hydrogénéation ne nous a pas permis d'attribuer une formule développée à chaque pic, mais nous a permis de caractériser la nature de la double liaison pour chaque pic.

La fig.22 donne la composition du mélange d'oléfines au cours d'une hydrogénéation sur Pt/SiO_2 en phase liquide et à la température ambiante ; le pic (c) disparaît le premier, suivi de (a), ensuite (b) et (d) partent simultanément, enfin (e) (f) et (g) commencent à s'hydrogénier en même temps.

Ceci (6) permet de conclure que :

$\begin{cases} \text{a} \\ \text{c} \end{cases}$ correspondent à $\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ | \quad | \quad | \\ \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \end{array}$ et $\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ | \quad | \quad | \\ \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \end{array}$



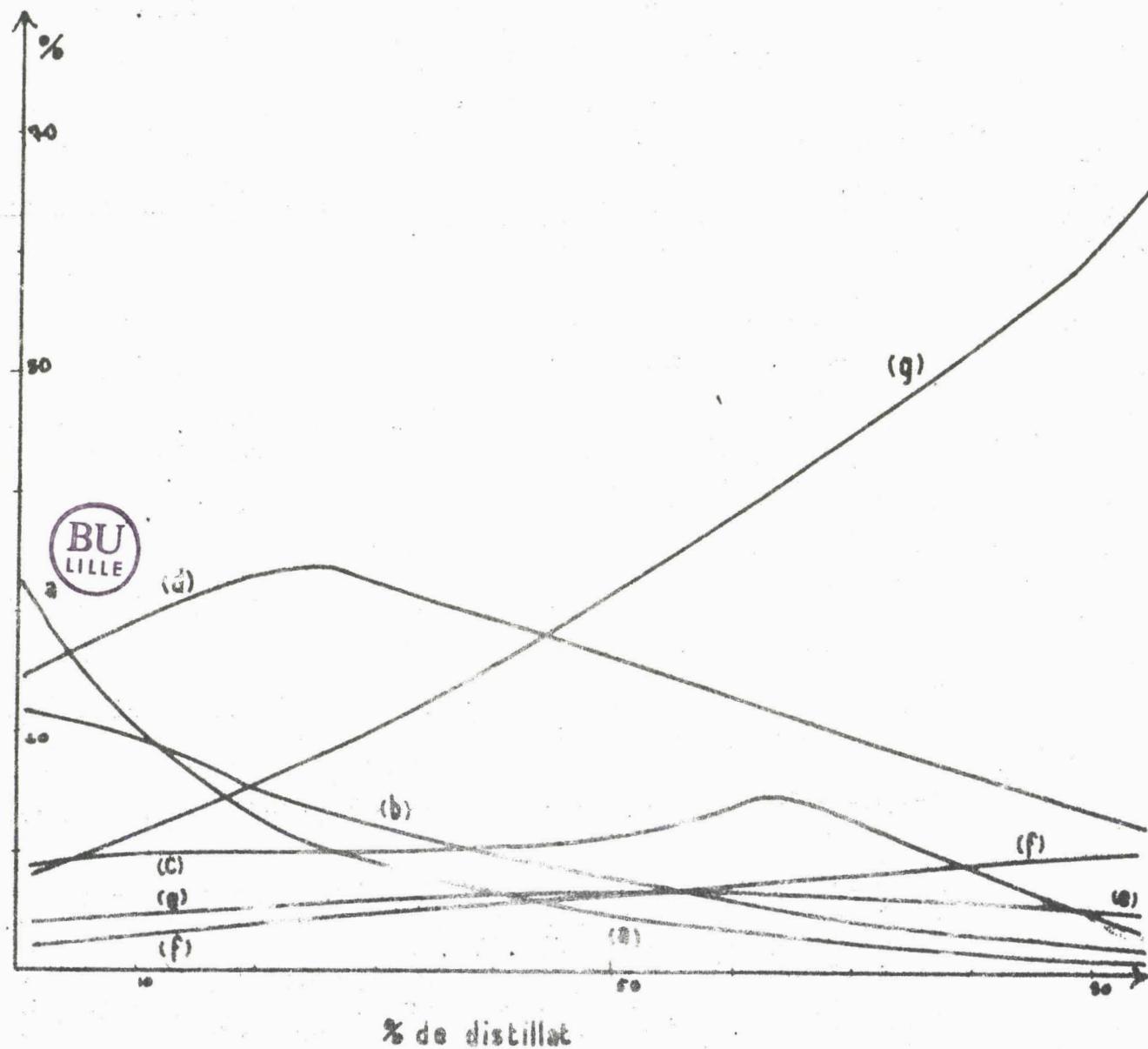


Fig 23, Variation de la composition du distillat

Cette attribution est confirmée par la disparition dans le spectre IR de la raie 890cm^{-3} avec ces deux pics.

(b) correspondant à $\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}$ cis et trans
 (d) $\text{C} \quad \text{C} \quad \text{C}$

(e)
 (f) correspondant à $\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}$ et $\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$
 (g) $\text{C} \quad \text{C} \quad \text{C}$ $\text{C} \quad \text{C} \quad \text{C}$
 (I) (II)

En considérant, que (I) et (II) doivent se faire dans des proportions assez voisines, on pourrait penser que (e) et (f) correspondent à (I) et (g) à (II). Mais ceci n'est pas prouvé.

Bilan de cette déshydratation (par Iode ou par pyrolyse de l'acétate)

Oléfines méthyléniques	:	20 %
Oléfines trisubstituées	:	46 %
Oléfines tétrasubstituées	:	34 %

Comme pour les structures précédentes, nous n'avons pas séparé chacun des constituants du mélange d'oléfines mais effectué seulement un tour de distillation sur colonne Podbielniak.

Les résultats (fig.23) montrent qu'il sera plus difficile, ici, de séparer certains isomères à l'état pur.

Triméthyl-2,3,4 heptane :

L'hydrogénéation totale du mélange d'oléfines donne un hydrocarbure saturé dont la chromatographie sur Squalane donne deux pics assez bien séparés (fig.24). S'il n'y a pas d'isomérisation de squelette lors de la déshydratation, ce qui est possible, il s'agit des deux diastéréoisomères attendus.

La littérature, exceptée la Thèse de M. BECHET en 1962 (15) ne signale pas cette séparation.

BU
LILLE

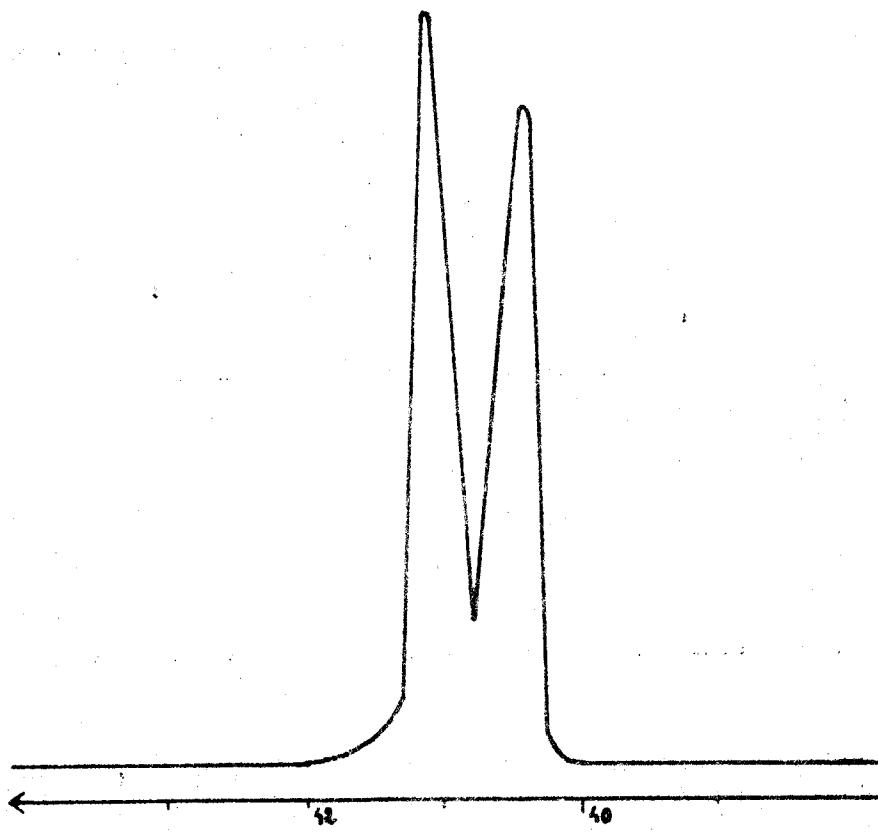


Fig24, Trimethyl-_{2,3,4} hexane; sur squalane 55°

Partie Expérimentale :

Diméthyl-2,4 hexanol-3 :

Sa synthèse, à partir du bromo-2 butane et de l'isobutyraldéhyde, se fait avec un rendement de 30 %.

De cet alcool qui a pu être obtenu pur à 98 %, nous avons pris les constantes suivantes :

$$E_b = 161,5^\circ - 162^\circ$$

Litt. (14): 160-161°

$$n_D^{20} = 1,428_5$$

et 1,4290-1,4310

Diméthyl-2,4 hexanone-3 :

65 g d'alcool (0,5 mole) sont ajoutés à 100 g d'eau dans un tricol. À cette mixture préalablement chauffée et bien agitée on ajoute en 3 heures le mélange suivant : 100 g de bichromate de sodium hydraté, 125 g d'eau et 80 cm³ d'H₂SO₄ pur.

On traite ensuite par l'eau, on extrait à l'éther, la phase éthérée est à nouveau lavée et on met ensuite séchée sur CaCl₂. Après évaporation de l'éther la cétone cherchée distille entre 145 et 148°.

On en obtient 48 g. Soit un rendement de 75 %.

$$E_b = 146^\circ$$

$$E_b = 145^\circ$$

Litt. (14)

$$n_D^{20} = 1,408_0$$

$$n_D^{20} = 1,406_0$$

Triméthyl-2,3,4 hexanol-3 :

A partir de la diméthyl-2,4 hexanone-3 et de l'iodure de méthyl magnésium, cet alcool se fait avec un rendement de 90 %.

Par distillation il a pu être obtenu pur à 100 % et comme cet alcool est inconnu de la littérature, nous avons fait son spectre infra rouge.

Les bandes principales sont à :

3450 cm^{-1}	:	$\nu(\text{O-H})$
2900 cm^{-1}	:	$\nu(\text{C-H})$
1460 cm^{-1}	:	$\delta(\text{CH}_2)$ et (CH_3) asym.
1375 cm^{-1}	:	$\delta(\text{CH}_2)$ sym.
1150 cm^{-1}	:	$\nu(\text{C-O})$ ou $\delta(\text{O-H})$
1110 cm^{-1}		
995 cm^{-1}		
900 cm^{-1}		

et nous avons pris les constantes suivantes :

$$E_b = 179^\circ \quad n_D^{20} = 1,4397$$

Nous avons aussi fait son dinitro-3,5 benzoate F =

Produits de déshydratation :

La déshydratation sur Iode se fait avec un rendement voisin de 90 % et donne un mélange d'oléfines passant entre 137 et 139°, d'indice 1,427₅.

Aucune des oléfines de cette série n'est mentionnée dans la littérature.

L'hydrogénéation nous a permis de vérifier la masse molaire de ces oléfines ($M = 126$), en effet nous trouvons $M = 125 \pm 3$.

Triméthyl-2,3,4 hexane :

L'hydrogénéation a été faite dans l'acide acétique sur Pt-SiO₂ et nous a permis d'atteindre le saturé pur à 96 %.

Son spectre infra rouge ne contient que 3 bandes intenses $\nu(\text{C-H})$: 2850, $\delta(\text{CH}_2)$ et (CH_3) asym.: 1450 et $\delta(\text{CH}_3)$ sym.: 1370 cm^{-1} .

Ses caractéristiques sont :

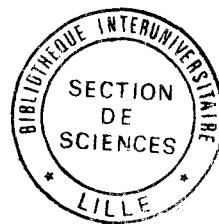
$$E_b = 139,5^\circ \quad E_b = 139^\circ$$

Litt. (8)

$$n_D^{20} = 1,415_0 \quad n_D^{20} = 1,414_4$$

Rappelons que les deux diastéréoisomères sont séparés par chromatographie sur colonne capillaire de squalane (fig. 24).

CONCLUSION :



Nous avons fait la synthèse des 4 premiers hydrocarbures saturés haliphatiques dont la formule doit représenter 2 diastéréoisomères.

Les squelettes hydrocarbonés ont été obtenus par des réactions d'organomagnésien aboutissant à des alcools, qu'une déshydratation suivie d'une hydrogénéation transforment en hydrocarbures saturés.

Les diméthyl-3,4 hexane, diméthyl-3,4 heptane et diméthyl-3,5 heptane nous ont toujours donné un chromatogramme à un seul pic parfaitement symétrique bien que la synthèse effectuée conduise, à coup sûr, au mélange des diastéréoisomères. On sait, au contraire, que les diméthylcyclohexane et cycloheptane cis et trans dont les formules sont apparentées aux trois précédentes, mais de configuration "gelée" par le cycle carboné, sont aisément séparables et bien connus. Il est clair que la souplesse de la chaîne aliphatique rend les molécules de configuration thréo et érythro très "ressemblantes". Déjà, les alcools de même squelette, malgré la présence d'un groupement hydroxyle, ne sont pas toujours séparables : si le diméthyl-3,4 hexanol-3 et le triméthyl-2,3,4 hexanol-3 nous ont bien donné les deux pics attendus, le diméthyl-3,4 heptanol-3 n'a pas pu être dédoublé, et le triméthyl-2,3,4 hexanol-3 nous a donné un chromatogramme à 2 pics alors qu'il présente théoriquement 3 diastéréoisomères.

Seul le triméthyl-2,3,4 hexane nous a donné un chromatogramme à 2 pics (voir fig.24). Si, comme nous le pensons, il n'y a pas eu de transposition au cours de la synthèse, ces 2 diastéréoisomères sont séparables.

des résidents si ce cinquième volet ne leur a pas été présenté. Il se réfère à la troisième section intitulée « les résidents ».

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

- (1) S.R. TANNENBAUM et E.L. WICK, J. Org. Chem., 1962, 27, 2650 et Chem. Abstr., 1962, 57, 16388.
- (2) R. STERN, E.R. ATKINSON et F.C. JENNINGS, Chem. and Ind., 1962, 1758 et Chem. Abstr., 1963, 58, 11200 f.
- (3) J. CASON et F.J. SCHMITZ, J. Org. Chem., 1963, 28, 555 et Chem. Abstr., 1963, 58, 7824 g.
- (4) M. BECHET. Thèse. Lille. 1962. page 39.
- (5) M. PECQUE. Résultats non publiés.
- (6) J. TELLIER. Résultats non publiés.
- (7) BELLAMY. The infra red spectra of complex molécules. 2ème Edition.
- (8) Américan Pétroléum Institut.
- (9) H. LIEB et W. SCHONIGER. Manuel pratique de préparations Organiques. page 33.
- (10) B. PALAMETA et M. PROSTENIK. Tetrahedron, 1963, 19, 1471 et Chem. Abstr. 1963, 59, 15159 f.
- (11) VAVON, Chem. Rev. 177 454.
- (12) R. YA LEVINA, N.P. SHUSHERINA. Vestnik. Moskov. Univ. 7, №2, Ser. Fiz. Mat i Estestven. Nauk №1, 105-8 (1952)
- (13) WHITMORE, J. Amer. Chem. Soc. 1942. 64. 1620.
- (14) WHITMORE, J. Amer. Chem. Soc. 1950. 72. 51-53.
- (15) M. BECHET. Thèse. Lille. 1962. page 45.
- (16) YOUNG et ROBERTS, J. Amer. Chem. Soc. 1945. 67. 321.