

50376
1968
37

50.376
1968
37

UNIVERSITE DE LILLE

FACULTE DES SCIENCES

DOYEN M. DEFRETIN

ASSESEURS N. HEUBEL

M. LEBRUN

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. ARNULT	MM. FLEURY	MM. PARISELLE
BEGHIN	P. GERMAIN	PASCAL
BROCHARD	KAMPE DE FERJET	PAUTHENIER
CAU	LAMOTTE	ROIG
CHAPPELON	LELONG	ROSEAU
CHAUDRON	KOURGANOFF	ROUBINE
CORDONNIER	Mme LELONG	ROUELLE
DEHEUVELS	MM. MAZET	WIEMAN
DEHORNE	A. MICHEL	ZAMANSKI
DOLLE	NORMANT	

MM. BACCHUS
BEAUFILS
BECART
BLOCH
BONTE
BOUGHON



Astronomie et Calcul Numérique
Chimie Générale
Physique
Psychophysiologie
Géologie Appliquée
Mathématiques

MM.	BOURIQUET	Botanique
	CELET	Géologie Générale
	CONSTANT	Radioélectricité
	CORSIN	Paléobotanique
	DECUYPER	Mathématiques
	DEDECKER	Mathématiques
	DEFRETIN	Laboratoire Biologie Maritime de WIMEREUX
	DEHORS	Physique Industrielle
	DFLATTRE	Géologie Générale
	DELEAU	Géologie et Minéralogie
	DELHAYE	Chimie Physique et Minérale Ier Cycle
	DESCOMBES	Mathématiques
	DURCHON	Zoologie
	FOURET	Physique
	GABILLARD	Radioélectricité
	GLACET	Chimie Organique
	GONTIER	Mécanique des Fluides
	HEIM DE BALSAC	Zoologie
	HEUBEL	Chimie Minérale
	HOCQUETTE	Botanique
	LEBEGUE	Botanique C.S.U. AMIENS
Mme	LEBEGUE	Physique C.S.U. AMIENS
M.	LEBRUN	Radioélectricité
Mlle	LENOBLE	Physique
MM.	LIEBAERT	I.U.T.
	LINDER	Botanique
	LUCQUIN	Chimie Physique - Département de Chimie
	MARION	Chimie C.S.U. AMIENS
	MARTINOT-LAGARDE	Mécanique des Fluides
Mlle	MARQUET	Mathématiques
	MENNESSIER	Géologie C.S.U. AMIENS
	MONTARIOL	Chimie Minérale Appliquée
	MONTREUIL	Chimie Biologique

MM.	MORIAMEZ	Physique
	MOUVIER	Chimie SAINT-QUENTIN
	PARREAU	Mathématiques
	PEREZ	Physique
	PHAM MAU QUAN	Mathématiques
	POUZET	Calcul Numérique
	PROUVOST	Géologie et Minéralogie
	SAVARD	Chimie Générale
	SCHILTZ	Physique
	SCHALLER	Zoologie
Mme	SCHWARTZ	Mathématiques
MM.	TILLIEU	Physique Théorique
	TRIDOT	Chimie Minérale Appliquée - E.N.S.C.L.
	VAZART	Botanique AMIENS
	VIVIER	Zoologie C.S.U. AMIENS
	WATERLOT	Géologie et Minéralogie
	WERTHEIMER	Physique Générale

MAITRES DE CONFERENCES

MM.	ATTELA	Mathématiques Appliquées
	BELLETT	Physique
	BENABOU	Mathématiques
	BILLARD	Physique
	BOILLET	Physique
	BUI TRONG LIEU	Mathématiques
	CHERRUAULT	Mathématiques
	CHEVALIER	Mathématiques C.S.U. AMIENS
	DERCOURT	Géologie et Minéralogie
	DEVRAINNE	Chimie Minérale II
Mme	DIXMIER	Mathématiques AMIENS
Mme	DRAN	Chimie Organique Ier Cycle

MM.	GOUDMAND	Chimie Physique
	GUILBAUT	Département de Biologie et Physiologie Animale
	GUILLAUME	Botanique
	HANGAN (Associé)	Mathématiques
	HENRY	Physique AMIENS
	HERZ	Calcul Numérique
	HEYMAN	Physique C.S.U. AMIENS
	HUARD DE LA MARRE	Calcul Numérique
	JOLY	Zoologie C.S.U. AMIENS
	LABLACHE-COMBIER	Chimie Générale
	LACOSTE	Botanique
	LAMBERT	Physique SAINT-QUENTIN
	LANDAIS	Chimie Organique III
	LEHMANN	Mathématiques
Mme	LEHMANN	Mathématiques
	LOUCHEUX	Chimie
	MAES	Physique
	METTETAL	Zoologie AMIENS
	MONTEL	Physique C.S.U. VALENCIENNES
	NGUYEN PHONG CHAU	Mathématiques SAINT-QUENTIN
	PANET	Electromécanique
	PARSY	Mathématiques AMIENS
	SAADA	Physique
	SEGARD	Chimie Biologique
	TUDO	Chimie Minérale Appliquée C.S.U. AMIENS
	VAILLANT	Mathématiques
	VIDAL	Physique Industrielle
Mme	ZINN-JUSTIN	Mathématiques

SECRETARE GENERAL, ATTACHE PRINCIPAL :

M. L E G R O S

A mon Maître,

le Professeur Charles GLACET.

Ce travail a été effectué dans le Laboratoire de Chimie Organique I de la FACULTE des SCIENCES de LILLE - ANNAPPES.

Je suis heureux d'en faire hommage à Monsieur le Professeur GLACET qui m'a toujours guidé dans ces recherches et à qui je dois le goût du travail de laboratoire.

Je remercie également Monsieur le Professeur LANDAIS et Monsieur BASSERY qui ont bien voulu faire partie de mon Jury.

=====

PREPARATION D' α -AMINOTETRAHYDROPYRANNES

=====

P a r t i e t h é o r i q u e

Dans un brevet J.J. LOUVAR(1) décrit un procédé de préparation de composés aromatiques comportant des fonctions tétrahydropyrannylamino.

Les produits possèdent des propriétés antioxydantes, ils peuvent être utilisés comme additifs pour prévenir le rancissement et la polymérisation de graisses et d'huiles minérales, végétales ou animales.

Les cinq exemples cités concernent la condensation du Δ -2 dihydropyranne et d'amines aromatiques primaires simples ou complexes. Les réactions sont effectuées vers 0° en solution dans le dioxanne et en présence de sels mercuriques : acétate, nitrate, sulfate et oxalate.

Le brevet signale une préparation antérieure due à GLACET (2)



Les constantes physiques des corps ne sont pas indiquées, à l'exception du point d'ébullition et de l' α -aminotetrahydropyranne qui était connu (2) et (3). Il nous a semblé surprenant que l'auteur qui a préparé le parahydroxyphénylamino-tetrahydropyranne ne signale pas que ce produit est solide ; ce composé qui a été préparé par GLACET et COUTURIER (4), entre la date de dépôt et celle de la parution du brevet, cristallise très facilement et fond à 146°. Nous nous sommes étonnés que cet aminoépoxyde, fragile au point d'être décomposé par l'alcool éthylique, puisse être obtenu en présence de sulfate mercurique et isolé d'un milieu riche en résines.

D'autre part, nous avons préparé la di(α -tétrahydropyrannyl)paraphénylène diamine pour laquelle LOUVAR indique une valeur de l'équivalence de neutralisation. Ce composé bien cristallisé est peu stable dans la plupart des solvants organiques, de plus, en présence de résines on pouvait prévoir une séparation difficile, ce corps étant comme tous les dérivés de la p.phénylène diamine très oxydable, surtout en solution.

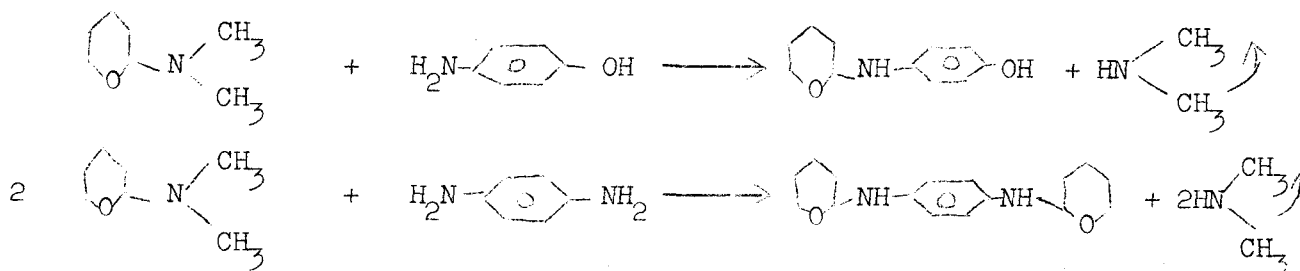
Pour ces raisons, nous avons essayé de répéter quatre des cinq préparations citées par LOUVAR. Nous avons obtenu un résultat positif dans le cas d'amines primaires simples, négatif dans les autres cas.

Il est exact que les sels mercuriques et en particulier le nitrate mercurique catalysent l'addition d'amines aromatiques primaires sur la liaison éthylénique de Δ -2 dihydropyranne. Cette réaction s'effectue à froid, alors que l'addition non catalysée (5) ou facilitée par la présence de phosphate d'amine (3) ne s'obtient qu'à chaud.

Nous avons répété la préparation de l' α -anilino-tétrahydropyranne selon J.J.LOUVAR. Il est difficile de comparer les résultats obtenus par cette méthode et ceux qui ont été rapportés par GLACET (3) et GLACET et BONNEMAISON (5). LOUVAR utilise au moins deux fois la théorie de dihydropyranne dont une partie importante est transformée en résines ; GLACET utilise la quantité théorique ou même un défaut d'oxyde vinylique. Les meilleurs résultats obtenus dans la préparation de l' α -anilino-tétrahydropyranne selon LOUVAR ont été de 70-72 % par rapport à l'aniline, de 35 % par rapport au dihydropyranne mis en réaction, de 55 % par rapport au dihydropyranne consommé. En catalysant par un phosphate d'aniline GLACET (3) obtient un rendement de 60 % pour un coefficient de transformation du dihydropyranne de 75 % ; sans catalyseur GLACET et BONNEMAISON (5) signalent un rendement de 60 % pour un taux de transformation de 30 à 35 %.

Les inconvénients dus à la formation de quantités importantes de résines et à l'emploi d'un solvant dans la technique de LOUVAR sont compensés par la simplicité du procédé et par l'obtention de rendements bruts plus élevés. Toutefois, la meilleure méthode de préparation de l' α -anilino-tétrahydropyranne consiste encore dans la réaction de l'aniline et du mono ou diméthylaminotétrahydropyranne : rendement 91 % (6).

La technique de LOUVAR ayant échoué totalement dans le cas d'amines complexes comme le p.aminophénol ou la p.phénylène diamine, nous nous sommes proposés dans une deuxième partie de préparer les deux amino-époxydes correspondants par une autre voie : la réaction d'aminolyse avec le diméthylaminotétrahydropyranne :



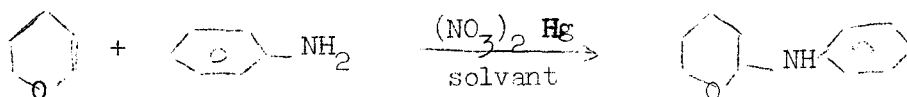
Ces deux aminoépoxydes cristallisent pendant l'évolution de l'aminolyse ce qui provoque un déplacement d'équilibre marqué par une augmentation de la vitesse de réaction. Toutefois, lorsque le milieu devient franchement solide, la réaction est très lente. Nous avons obtenu l' α (parahydroxyphényl)-aminotétrahydropyranne en réalisant la réaction dans l'isopropanol. Pour le di-(tétrahydropyrannylamino)-1,4 benzène, la cristallisation étant moins rapide, nous avons pu obtenir une réaction totale en l'absence de solvant.

Le di-(tétrahydropyrannylamino)-1,4 benzène a été obtenu à l'état ^{pur} par recristallisation dans l'acétate d'éthyle ou le dioxanne, identifié par ses constantes physiques. Le dosage d'azote a été effectué en milieu anhydre par une solution d'acide perchlorique dans l'acide acétique. La structure a été prouvée par hydrolyse en paraphénylène diamine et en ω -hydroxypentanal selon la technique mise au point par GLACET (7).

Dans une dernière partie, nous montrons que l' α -(hydroxyphényl)aminotétrahydropyranne et le di-(tétrahydropyrannylamino)-1,4 benzène ne sont pas stables dans les conditions de préparation préconisées par LOUVAR.

P a r t i e E x p é r i m e n t a l e

I - L' α -anilino tétrahydropyranne : C₁₁ H₁₅ N O



Ce composé était connu $E_{0,7} = 115-116^\circ$

$F = 74,2-74,3^\circ$ (3)

L'aniline (PROLABO) a été purifiée par distillation.

J.J.LOUVARa effectué la réaction de 9,2 g (0,1 mole) d'aniline, 19,2 g (0,20 moles) de dihydropyranne dans 100 cm³ de dioxanne avec 1 g de nitrate mercurique. Les indications de LOUVARa comportent une erreur sur la masse moléculaire de l'oxyde vinylique. Il porte à 0° pendant deux heures, laisse revenir à température ambiante, lave par une lessive de soude, sèche et distille sous pression réduite.

Nous avons choisi le même mode opératoire : aniline 9,3 g (0,1 mole), dihydropyranne 16,8 g (0,2 moles), nitrate mercurique 1 g; solvant 100 cm³. Le sel mercurique est maintenu en suspension par agitation mercurique de la solution refroidie par un bain d'eau et de glace. On laisse revenir à température ambiante, lave par 15 cm³ de soude à 10 %, filtre l'oxyde mercurique, sèche sur CO₂K₂ et distille sous vide progressif. Nous avons tenté d'isoler une partie de l'anilino tétrahydropyranne par l'éther de pétrole et cristallisation ce qui n'améliore pas le rendement.

Différents essais nous ont donné les résultats ci-après :

Durée de réaction	Amino époxydes	Résines	Rdt par rapport à l'amine
1) <u>Solvant dioxanne (LOUVAR)</u>			
2 h à 0° et 1 h de 0 à 18°	7,5 g	11 g	42,5 %
" " " "	8,5 g	10 g	49 %
" " " "	8 g	10 g	45 %
2) <u>Solvant éther</u>			
2 h à 0° et 1 h de 0 à 18°	12,8 g	5,5 g	72,5 %
" " " "	12,2 g	6,5 g	69 %
4 h à 0° et 1 h de 0 à 18°	10,7 g	8,5 g	61 %
" " " "	11 g	8 g	62 %

Purification :

Les produits distillés à partir du brut se colorent progressivement en jaune ; le produit pur est obtenu par recristallisation du cumène ; 42 g de produit F = 70-71° fournissent ainsi 39 g . F = 72,8-73,5°

Conclusion :

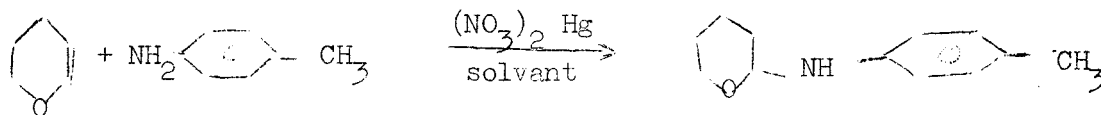
L' α -anilino-tétrahydropyranne a été préparé selon LOUVAR avec un rendement de 45 à 50 % par rapport à l'amine, de 22 à 25 % par rapport à l'oxyde vinylique. En utilisant l'éther comme solvant, le rendement est voisin de 70 % par rapport à l'amine, de 35 % par rapport au dihydro-pyranne mis en réaction et de 55 % par rapport à l'oxyde vinylique consommé.

II - Préparation de l' α -(paraméthylamilino)-tétrahydropyranne : $C_{12}H_{17}NO$

Ce produit a été préparé par J. LOUVAR qui n'indique ni le rendement de la préparation, ni les constantes ; il s'agit pourtant d'un solide fondant à 84,5-85°.

LOUVAR a catalysé la réaction par l'oxalate mercurique, nous avons utilisé le nitrate mercurique.

R é a c t i o n



La paratoluidine utilisée a été purifiée par distillation $E_{11} = 84^\circ$, $F + 43^\circ$ (N.H. PERKIN indique $F = 42,8^\circ$ (8))

La réaction est effectuée à partir de paratoluidine 10,7 g (0,10 moles), dihydropyranne 16,8 g (0,20 moles), 1,0 g de nitrate mercurique et 100 cm³ de solvant. Nous opérons de la même manière que pour préparer l' α -anilino-tétrahydropyranne.

Durée de réaction	Amino époxydes	Résines	Rdt par rapport à l'amine
<u>Solvant dioxanne</u>			
2 h à 0° et 1 h de 0 à 18°	8,5 g	10 g	44,5 %
" " " "	8 g	10 g	42 %
<u>Solvant éther</u>			
2 h à 0° et 1 h de 0 à 18°	10 g	8 g	52,5 %

Purification :

21 g d' α -(paraméthylanilino)tétrahydropyranne $F = 83^\circ$ sont dissous dans le minimum de cumène à chaud et recristallisés : 20 g $F = 84,5 - 85^\circ$.

α -(paraméthylamino)tétrahydropyranne :

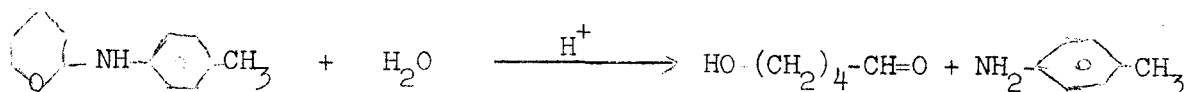
$$E_{0,75} = 108^\circ, \quad F = 84,5-85^\circ$$

Dosage d'azote :

0,4000 g d' α -(paraméthylamino)tétrahydropyranne dissous dans 30 cm³ d'acide acétique sont salifiés par 18,80 cm³ d'une solution 0,1118 N d'acide perchlorique dans l'acide acétique.

$$N \% \text{ calc. } 7,34 \quad ; \quad \text{tr. } 7,34.$$

Hydrolyse :



L'hydrolyse en milieu acide conduit à l' ω -hydroxypentanal (identifié par sa dinitro-2,4 phénylhydrazone) et à la paratoluidine.

Une solution de 1,91 g d' amino époxyde et de 1,78 g de dinitro-2,4 phénylhydrazine (90 % de la théorie) dans 30 cm³ d'alcool et 30 cm³ d'eau est acidifiée par HCl N en léger excès. On agite pendant deux heures environ en revenant plusieurs fois en milieu homogène par chauffage.

On refroidit à 0° et filtre 2,52 g de dinitro-2,4 phénylhydrazone de l' ω -hydroxypentanal (théorie 2,54 g) soit un rendement de 89 % par rapport à l' amino époxyde. F = 112°-112,5°. Le mélange avec un produit pur F = 113° n'abaisse pas le point de fusion F = 113°.

On chasse l'alcool du filtrat jusqu'à l'eau, libère l'amine par un excès de potasse et entraîne à la vapeur. La paratoluidine est ensuite extraite par l'éther que l'on distille. Il reste un résidu solide F = 39°, par recristallisation de l'isopropanol F = 43° ; le mélange avec un échantillon de paratoluidine pure fond à 43°.

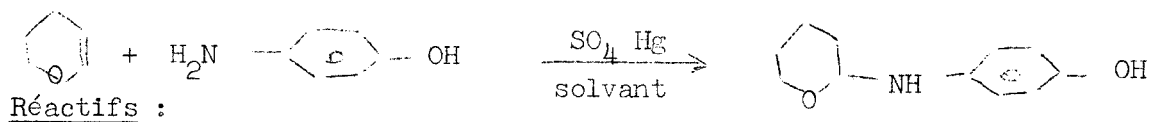
Poids de paratoluidine brute : 0,87 g.

Rendement : 80 %

III - Essais de préparation de l' α -(parahydroxyphényl)amino-tétrahydropyranne : $C_{11} H_{15} N O_2$

Le produit est connu (4). F = 146°. Il peut être recristallisé de l'alcool isopropylique mais est décomposé par les alcools primaires.

Il a été préparé par J LOUVAR qui n'indique ni le rendement de la préparation ni les constantes du produit.



Le paraaminophénol utilisé est purifié par lavages à l'alcool à 95° ; F inst. = 186° L.GATTERMANN (9) indique F = 186°.

Répétant la préparation décrite par LOUVAR, nous effectuons la réaction à partir de 10,9 g (0,1 mole) de paraaminophénol, 16,8 g (0,2 mole) de dihydropyranne, 1 g de sulfate mercurique et 100 cm³ de dioxanne. Après 6 h à 0°, on filtre les produits non dissous soit 1 g de sulfate mercurique et 8,4 g de paraaminophénol extraits par l'alcool isopropylique F = 183°.

On chasse alors le dioxanne du filtrat sous 40 mm et en piégeant. Il reste un résidu solide d'où l'on extrait par l'alcool isopropylique 1 g de paraaminophénol F = 185° ; on récupère donc en tout 9,4 g de paraaminophénol à partir de 10,9 g mis en réaction.

Il n'a pas été possible de mettre en évidence l' α -(parahydroxyphényl)aminotétrahydropyranne qui devait être finalement extrait par l'alcool isopropylique dans lequel il est stable (4). Trois essais identiques au précédent s'avèrent être négatifs.

Nous avons répété cette manipulation en utilisant comme catalyseur l'acétate mercurique. Après 24 heures de contact à 0°, le paraaminophénol s'est entièrement dissout. On sépare le catalyseur, distille le dioxanne et récupère 21 g de produits résineux qui cristallisent après plusieurs jours.

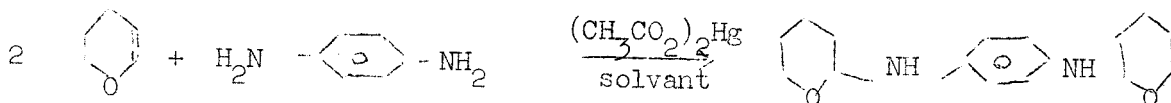
On dissout la masse dans l'isopropanol, refroidit à -20° et filtre 1 g de cristaux blancs F = 180°. Cet épuisement répété plusieurs fois a fourni au total 3 g de paraaminophénol.

Dans cette série de préparations, nous n'avons pu mettre en évidence l' α - (parahydroxyphényl)aminotétrahydropyranne qui aurait été obtenue par J.LOUVAR.

IV - Essais de préparation du di(tétrahydropyrannylamino)-1,4



Ce produit a été préparé par J.LOUVAR qui en a déterminé l'équivalent de neutralisation : 140, le calcul donne 138.



La paraphénylène diamine utilisée est purifiée par distillation :

$$E_{10} = 150^\circ \text{ env. ; } F = 140^\circ . \text{ AW.HOFMANN indique } F = 140^\circ \text{ (10)}$$

Nous effectuons la réaction dans les conditions préconisées par LOUVAR à partir de 10,8 g de paraphénylène diamine (0,1 mole), de 33,6 g de dihydropyranne (0,4 moles), d'acétate mercurique 1 g et de 100 cm³ de dioxanne sous 20 mm en piègeant. On obtient alors 30 g de résines brunes. Des extractions répétées par divers solvants (dont le dioxanne et l'acétate d'éthyle) n'ont pu mettre en évidence le produit attendu.

Conclusion :

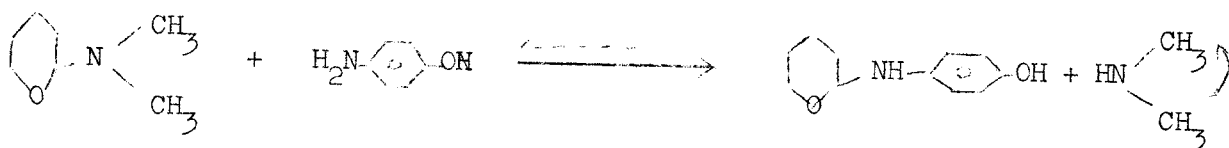
Nous n'avons pu obtenir le di-(tétrahydropyrannylamino)-1,4 benzène par la technique de LOUVAR.

=====

2 è m e P A R T I E

Préparation d' α 'aminoépoxydes complexes par aminolyse

I - L' α '-(phydroxyphényl)aminotétrahydropyranne



On utilise 21,8 g de paraaminophénol (0,2 moles) $P = 186^\circ$, 30 g (115 % de la théorie) d' α '(diméthylaminotétrahydropyranne, $E_{18} = 52^\circ$ et 60 cm^3 d'isopropanol. Ce mélange est chauffé sous une très bonne colonne GRISMER ; on fait varier la pression de manière à obtenir un léger reflux. La diméthylamine est trappée dans une solution d'acide chlorhydrique 8,2 N, on peut suivre ainsi l'évolution de la réaction en fonction du temps. L'isopropanol permet de retarder la prise en masse du milieu réactionnel et de diminuer le temps de réaction.

Evolution de la réaction : voir le tableau ci-après :

Temps	:	0	10	17	36	60	100	135	180	260	300	365
Tpre	:	60	-	58	-	-	-	-	-	-	60	-
P mm Hg	:	764	230	180	-	-	-	180	-	-	-	-
cc HCl 8,2 N	:	0	1	3	5	7	9	11	13	18	20	22
% amine	:	0	4,1	12,2	20,5	28,8	36,7	45,1	50,4	73,4	81,6	90
% par mm	:	0	0,41	1	1,16	0,34	0,205	0,234	0,182	0,287	0,205	0,126

La cristallisation commence pour un taux de transformation de 50 %. On dissout après réaction la masse dans 200 cm³ d'isopropanol au total. On filtre à 20° I8,3 g F = I46°. Le filtrat est porté à -10°, il cristallise 10,7g F = I45°. On concentre à 30 cm³ et ajoute 30 cm³ de toluène et filtre 6,1 g F = I38-I40°. Résines 5,1 g. Rendement 90 % en produit presque pur. Ce résultat est identique à celui rapporté par GLACET et COUTURIER (4).

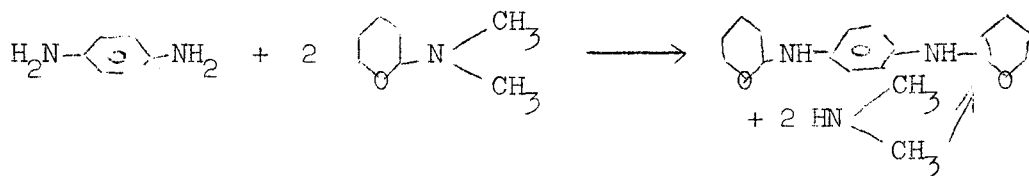
Actions des sels mercuriques sur l' α -(hydroxyphényl)aminotétrahydropyranne en solution.

9,6 g (0,05 mole) d' α -(hydroxyphényl)aminotétrahydropyranne pur F = I46°, sont placés dans les conditions préconisées par LOUVAR : 50 cm³ de dioxane et 0,5 g de sulfate mercurique. Le mélange est maintenu vers 0°. Le milieu devient très rapidement brun foncé, puis noir et très visqueux. Après 6 h, on sépare le sulfate mercurique par filtration, lave avec NaOH à 10 %, décante, évapore le solvant à sec, on obtient 9,2 g de produit noir résineux qui est redissous dans 50 cm³ d'isopropanol. Il ne cristallise rien.

C o n c l u s i o n :

L' α -(hydroxyphényl)aminotétrahydropyranne pur placé dans les conditions de la préparation de LOUVAR est entièrement détruit en 6 h, dans le dioxane et en présence de sulfate mercurique.

II - Préparation du Di-(4-tétrahydropyrannylamino)-1,4 benzène : $C_{16}H_{24}N_2O_2$



Cette réaction d'aminolyse est effectuée de la même manière que celle qui fournit l' α -(hydroxyphényl)aminotétrahydropyranne.

On effectue la réaction sans solvant à partir de 10,8 g (0,1 mole) de diamine F = I40° et 60 g de diméthylaminotétrahydropyranne (II6 % de la théorie).

Evolution de la réaction :

Temps	Tpre	PmmHg	cc H_2SO_4	I5 N:	% amine	% par mn
0	20	-	0	0	0	0
I7	60	I36	2	5	0,29	
23	64	-	4	10	0,83	
27	65	-	6	15	1,25	
32	65	-	8	20	1	
36	63	-	10	25	1,25	
40	65	-	12	30	1,25	
44	66	-	14	35	1,25	
47	67	-	16	40	1,33	
49	68	I30	18	45	2,5	
53	68	-	20	50	1,25	
60	71	I20	22	55	0,7	
66	70	-	24	60	0,83	
76	70	II2	24	65	0,5	
96	76	II2	29	72,5	0,37	
I03	76	I04	30	75	0,7	
II5	74	I04	31	77,5	0,2	
I31	80	92	32	80	0,16	
I47	79	80	33	82,5	0,16	
I60	80	70	34	85	0,19	
I82	80	40	35	87,5	0,1	
I90	80	37	36	90	0,14	
I98	78	35	36,5	91,25	0,16	
210	80	31	37	92,75	0,1	
217	-	28	37,5	93,8	0,18	
226	-	28	38	95	0,14	
234	-	27	38,5	96,2	0,16	
260	-	26	39,5	98,8	0,1	
310	-	26	40	100	0,025	

Le milieu est initialement hétérogène, il devient homogène pour un taux de transformation de 40 % et solide pour un taux de 87 %. On recueille sous 2 mm de 3 g de diméthylaminotétrahydropyranne non transformé. Il reste 30,2 g de produit brut que l'on dissout dans un mélange de 180 cm² d'acétate d'éthyle et de 20 cm³ de dioxane à 80°.

Cristallisation à 0° 8,7 g F = II5-II6° (I)

On concentre à moitié, filtre à 0° 11,1 g F = II6-II7° (II)

On concentre à nouveau 7 g F = II4-II5° (III)

Après évaporation à sec, il reste 2 g de résines et au total 26,8 g de produit cristallisé. Rendement 97 %.

Dosages : fraction I : 0,2980 g de produit sont salifiés par 19,1 cm³ d'acide perchlorique 0,1118 N.

N % tr = 10,04 calc. = 10,14

fraction II : 0,3000 g de produit sont salifiés par 19,35 cm³ d'acide perchlorique 0,1118 N

N % tr = 10,10 calc. = 10,14

Les deux premières fractions peuvent donc être considérées comme pures à plus de 99 %.

Fraction III : 7 g est recristallisée dans 30 cm³ d'acétate d'éthyle, on obtient 5,3 g de produit F = II7°.

Rendement final : 25,1 g soit 91 % en produit pur.

- Recristallisation analytique :

Deux cristallisations successives effectuées sur 1 g de diamino époxyde dans 20 cm³ d'acétate d'éthyle conduisent à un produit non coloré. F = II7-II8°

N % tr = 10,10 , N % calc. 10,14

- Stabilité : le di-(tétrahydropyranyl-amino)-1,4 benzène est stable dans l'isopropanol, l'acétate d'éthyle et le dioxane à température inférieure à 80°. Il est préférable d'effectuer les cristallisations sous atmosphère d'azote.

=====

Hydrolyse

Elle est effectuée à partir de 1,38 g (5×10^{-3} mole) de di-époxyaminobenzène dissous dans 40 cm^3 d'eau et 40 cm^3 d'alcool, en présence de 1,8 g de dinitro-2,4 phénylhydrazine (90 % de la théorie) et de $1,30 \text{ cm}^3$ d'HCl 8 N. On filtre la dinitro-2,4 phénylhydrazine et de l'acétylhydroxypentanal à température ambiante, de manière à éviter la précipitation du chlorhydrate de p.phénylènediamine. On obtient 2,46 g de précipité. Rendement 87 %, par rapport au diépoxyaminobenzène F = 113-114° inchangé en mélange avec un échantillon authentique.

Le filtrat est concentré à 20 cm^3 , on extrait à l'éther et ajoute 5 cm^3 de soude 2,12 N, la diamine reste en solution, on évapore à sec, redissout dans 20 cm^3 d'isopropanol, filtre le chlorure de sodium et cristallise 0,45 g de paraphénylène diamine F = 138°. Rendement 83 %. Point de fusion en mélange avec un échantillon de diamine fraîchement distillé : F = 139-140°.

Action sur le di-(tétrahydropyranylamino)-1,4 benzène de l'acétate mercurique

13,8 g de diamino époxyde (0,05 moles) et 0,5 g d'acétate mercurique sont mis en suspension dans 50 cm^3 de dioxane vers 0°. Après 6 heures de contact, tout est dissous ; on lave par 10 cm^3 de soude à 10 % et filtre l'oxyde mercurique. On évapore tout le dioxane à 60° et dissout la masse brune résineuse obtenue dans 50 cm^3 d'acétate d'éthyle de manière à permettre une cristallisation plus aisée à basse température (-20°).

On filtre à froid 2,46 g F = 117-118° de di-époxyaminobenzène. Résines 12,37 g

On a donc récupéré 17,8 % du produit de départ après 6 h de contact sur acétate mercurique, dans les conditions de LOUVAR.

La cause essentielle de la décomposition du di-(tétrahydro-pyrannylamino)-1,4 benzène semble être la présence dans le milieu de l'acétate mercurique, catalyseur acide. Nous avons répété la préparation précédente en diminuant la quantité d'acétate mercurique de moitié.

De la même manière que précédemment, on met en réaction 13,8 g de diaminoépoxyde, 0,25 g d'acétate mercurique dans 50 cm³ de dioxanne. Après 6 heures de contact, on récupère en deux fractions 5,54 g de diaminoépoxyde F = II7-II8°. Résines 7 g.

On a donc ainsi récupéré 46 % du produit de départ contre 17,8 % dans la manipulation précédente.

Il semble donc qu'au cours de la réaction du dihydropyranne sur la p.phénylène diamine en présence de sels mercuriques le diaminoépoxyd présent soit détruit au fur et à mesure de sa formation.

C o n c l u s i o n

La technique de LOUVAR est intéressante pour la condensation du dihydropyranne et d'amines aromatiques simples, elle échoue totalement dans le cas d'amines complexes comme la paraphénylène diamine ou le para-aminophénol. La seule préparation valable des aminoépoxydes complexes consiste dans la réaction des amines sur le mono ou le diméthylaminotétrahydropyranne qui permet d'accéder à des produits purs avec en général de bons rendements.

-- ==--==--== ==--==--

=====

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

=====

- (1) J.J. LOUVAR
Brevet Américain n° 3 004 039, 10 oct. 1961.
- (2) C. GLACET
Bull. 1954, 575-80.
- (3) C. GLACET
C.R. Acad. Sci., 1952; 234, 635
- (4) C. GLACET et J.C. COUTURIER
C.R. Acad. Sci., 1961, 252, 1624.
- (5) C. GLACET et G. BONNEMAISON
C.R. Acad. Sci., 1958, 247, 307.
- (6) C. GLACET et D. VERON
C.R. Acad. Sci., 1959, 268, 1347.
- (7) C. GLACET
Bull. 1953, 20, 1056.
- (8) W.H. PERKIN.
J. Chem. Soc., 1896, 69, 1209.
- (9) L. GATTERMANN.
Ber., 1901, 34, 3544.
- (10) A.W. HOFMANN.
Proc. Royal. Soc., 1863, 12, 641.

