

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL  
FACULTÉ DES SCIENCES

---

Oxydation par l'oxygène moléculaire,  
de quelques composés aliphatiques  
non saturés

---

THÈSE

présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel  
pour obtenir le grade de docteur ès sciences

par

PIERRE ANDREY

Licencié ès sciences

Editions Médecine et Hygiène

1952

La Faculté des sciences de l'Université de Neuchâtel, sur le rapport de Messieurs les professeurs A. Perret, Ch. G. Boissonas et J. Rossel autorisent l'impression de la présente thèse, intitulée « Oxydation par l'oxygène moléculaire, de quelques composés aliphatiques non saturés » sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont contenues.

Neuchâtel, le 17 juin 1952.

Le Doyen :  
E. GUYOT

Le présent travail a été exécuté de novembre 1947 à juillet 1949 au Laboratoire de chimie organique de l'Université de Neuchâtel, sous la direction de M. le Professeur A. Perret.

Que Monsieur le Professeur A. Perret veuille trouver ici l'expression de nos remerciements sincères pour l'aide et l'intérêt constants qu'il nous a témoignés tout au long des travaux.

*A ma femme*

# OXYDATION PAR L'OXYGENE MOLECULAIRE DE QUELQUES COMPOSES ETHYLENIQUES

## INTRODUCTION

Le problème de l'oxydation des acides gras non saturés, ou de leurs esters, a été, à cause de son importance, très souvent examiné.

Cependant, le problème est très complexe, et, malgré les nombreuses recherches dont il a été l'objet, il est loin d'être entièrement résolu. Certains points, comme par exemple la formation oxydative de produits à haut PM, et la nature de ces produits, sont encore assez obscurs. De même, si les hypothèses actuelles concernant le premier stade de l'oxydation des carbonnes reliés par une double-liaison semblent être confirmées par l'expérience, on est par contre beaucoup moins au clair au sujet de la suite du mécanisme.

C'est pourquoi il nous a semblé qu'une étude de ce sujet, quand bien même elle n'avait pas la prétention d'éclaircir tous les points obscurs, pourrait apporter des éléments utiles à la solution du problème.

Pour essayer de ramener la question le plus possible à son élément essentiel, à savoir la coupure de la double-liaison par oxydation, nous nous sommes efforcés d'éliminer toutes les données ou conditions expérimentales qui pouvaient être la cause d'actions secondaires, ou de phénomènes autres que cette oxydation au niveau de la double-liaison : ainsi nous avons travaillé, avec des composés mono-éthyléniques. Nous avons pris soin d'avoir des produits de départ purs. Enfin, nous avons travaillé avec l'oxygène pur, sec et sans catalyseur.

En résumé, tandis que la plupart des auteurs ont examiné l'un ou l'autre des aspects du problème, nous nous sommes appliqués à faire une étude aussi complète que possible de chaque cas, avec l'oléate de méthyle, l'acide oléique, puis dans une seconde partie, avec le 2-éthyl-héxénaol et l'heptanal.

## Méthode

Certains auteurs, les plus anciens, ont utilisé comme oxydants des composés chimiques (permanganate, acide chromique, acide nitrique, etc.).

Par la suite, l'intérêt s'est plutôt porté sur l'oxydation par l'air ou l'oxygène pur, et cela, selon trois procédés différents :

*L'agitation en vase clos.* Une quantité de substance est enfermée avec un volume déterminé d'air ou d'oxygène, et le tout est agité pendant toute la durée de l'opération. On travaille soit à la pression normale, soit avec des pressions supérieures à la pression atmosphérique.

Cette méthode semblait présenter à ceux qui l'ont employée, l'avantage de permettre la mesure de la quantité d'oxygène absorbé, par des procédés manométriques.

*Le passage du gaz sur la substance finement divisée* par répartition sur une matière poreuse (papier filtre, sable). Cette méthode présente l'avantage d'un contact bien meilleur entre les deux phases gazeuse et liquide, mais oblige par contre, en général, à travailler sur d'assez petites quantités de matière (1-20 g.).

*Le barbotage.* On fait passer le gaz à travers la substance pure, ou éventuellement diluée, (acide acétique, alcool, benzène, etc.). Cette méthode peut présenter le maximum d'avantages si on l'utilise judicieusement, et c'est pourquoi nous l'avons choisie.

Elle permet de travailler sur d'assez grandes quantités de substance (dans notre cas 100-450 g.) ce qui est précieux si l'on veut analyser ensuite le mélange résultant de l'oxydation.

Si l'on prend soin de faire passer l'oxygène par un diffuseur en verre fritté, et que l'on fasse en sorte d'avoir la plus grande hauteur de barbotage possible, (dans notre cas 45-50 cm.) on assure un contact favorable entre les deux phases.

Nous avons pu également, ce que n'ont pas fait, semble-t-il, les auteurs qui ont utilisé cette méthode, mesurer l'absorption d'oxygène, en contrôlant le plus exactement possible, à de très fréquents intervalles, les débits de gaz à l'entrée et à la sortie de l'appareil.

Enfin, ce système nous a permis également de faire toute une série de contrôle et de dosages, à intervalles réguliers, en cours d'opération : pourcentage de peroxydes, formation de  $\text{CO}_2$ , détermination des indices d'acide, de saponification, d'iode et d'acétyle. Un contrôle pondéral permet de vérifier finalement la concordance entre l'oxygène absorbé et l'augmentation de poids de la matière.

Nous avons complété ces études par une analyse détaillée des produits d'oxydation. A cet effet nous avons utilisé une méthode dont les grandes lignes étaient la séparation des parties neutre et acide, puis la distillation des parties ainsi obtenues, (la portion acide étant préalablement estérifiée). La purification et l'identification des composantes se faisaient par des méthodes propres à chaque cas.

## Première partie

# OXYDATIONS DE L'OLEATE DE METHYLE ET DE L'ACIDE OLEIQUE

### Aperçu de la littérature

La littérature à ce sujet est assez abondante, et nous ne résumons ici que les travaux qui se rapprochent le plus de l'objet de notre étude.

*Scala*<sup>1</sup> en exposant de l'acide oléique à l'air et à la lumière durant 15 jours, en présence de 0,5 % d'acide sulfurique, note une augmentation d'acidité de 5,7 % et décèle les acides azélaïques, nonanoïque, heptanoïque et formique, dans le produit de réaction.

*J. H. Skellon*<sup>2</sup> étudie l'action de l'oxygène sec sur l'acide oléique, à 100°, avec et sans catalyseur, il utilise la méthode du barbotage. Parmi les observations qu'il fait et les résultats qu'il obtient, ceux qui nous intéressent figurent plus loin, en regard des nôtres.

*J. M. Aas*<sup>3</sup> étudie le rapport entre l'oxygène absorbé et la diminution de l'indice d'iode.

*J. Hyland et L. Lloyd*<sup>4</sup> étudient l'augmentation de poids de l'acide oléique et de l'oléate de méthyle par oxydation par l'air. Des essais à différentes températures démontrent que 50° est la plus haute température avec laquelle on obtienne des résultats constants. Ils notent une même augmentation de poids avec l'air sec et avec l'air humide, mais une plus grande diminution de l'indice d'iode avec l'air sec qu'avec l'air humide. Ces auteurs observent une absorption d'oxygène égale à  $\frac{1}{2}$  Mole par double-liaison.

*G. Ciamician et P. Silber*<sup>5</sup> en exposant à la lumière, pendant 7 mois, un mélange d'acide oléique (5 g.) et d'eau (100 g.) dans un ballon de 5 l. obtiennent un produit duquel ils isolent : de l'acide formique, un aldéhyde dont la semicarbazone fond à 87°, de l'acide nona-

<sup>1</sup> Staz. Sper. Agrar. Ital. 1914 30 613.

<sup>2</sup> J. Soc. Chem. Ind. 50 F 382-86 (1931).

<sup>3</sup> Fett. chem. Umschau 42 71-75 (1935).

<sup>4</sup> J. Soc. Chem. Ind. 34 62-65 1915.

<sup>5</sup> B. 47 643 (1914).

noïque et ses homologues inférieurs, de l'acide azélaïque et ses homologues supérieurs, de l'acide dioxystéarique (P. F. 133<sup>6</sup>) et un produit de P. F. 56<sup>6</sup>.

W. Nagel et R. v. Have <sup>6</sup> étudient l'influence de toute une série de catalyseurs sur l'oxydation (en vase clos) par l'oxygène, de plusieurs composés, dont l'oléate de méthyle et l'acide élaïdique, et donnent des courbes d'absorption d'oxygène.

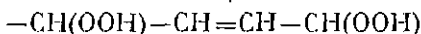
K. Täufel et Seuss <sup>7</sup> étudient l'absorption d'O<sub>2</sub> de l'acide oléique et de ses esters. Ils constatent que la tendance à l'autooxydation diminue en allant de l'acide libre vers ses esters éthylique, glycolique et glycérique.

G. W. Ellis <sup>8 9 10</sup> a étudié l'oxydation de l'acide oléique (et élaïdique) dispersé sur du sable, à différentes températures, avec et sans catalyseurs.

Il analyse les produits d'oxydation, et nous donnons plus loin, un résumé de ses résultats, comparés aux nôtres.

D. Atherton et T. P. Hilditch <sup>11</sup> oxydent l'oléate de méthyle, sans catalyseur, à 20<sup>0</sup> et 120<sup>0</sup>, par la méthode d'agitation en vase clos, pour déterminer l'endroit où se fixe l'oxygène. Ils séparent les produits d'oxydation par adsorption sur-gel de silice, et oxydent ensuite par KMnO<sub>4</sub> les fractions lourdes obtenues, pour déterminer, au moyen des produits de scission, la position initiale des groupes hydroxyles. Ils montrent que :

à 20<sup>0</sup> l'oxygène se porte principalement sur les groupes méthylènes voisins de la double-liaison, formant des hydroperoxydes



à 120<sup>0</sup> l'oxygène se fixe sur la double-liaison, en formant des peroxydes.  $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2$



E. H. Farmer et D. E. Sutton <sup>12</sup> démontrent que l'oléate de méthyle, à 35<sup>0</sup>, et sous l'action de radiations ultra-violettes, absorbe

<sup>6</sup> Wissensch. Veröffentlich. Siemens-Werken 17 48-58 (1938).

<sup>7</sup> Chem. Umschau auf dem Gebiete der Fette Oele Wachse u. Hartze 41 107 et 131 (1934).

<sup>8</sup> J. Soc. Chem Ind. 44 401 T 1926.

<sup>9</sup> Biochem. Journ. 26 p. 791 1932.

<sup>10</sup> » » 30 » 753 1936.

<sup>11</sup> J. Chem. Soc. 1944 105.

<sup>12</sup> J. » » 1943 119.

l'oxygène en formant un hydroperoxyde, qui peut être isolé, quoique pas absolument pur, par distillation moléculaire continue du produit d'oxydation.

Ce peroxyde consiste principalement en monohydroperoxyde (9,7 % du prod. oxyd.) et contient un peu de dihydroperoxyde à côté d'un peu de produit de transformation du peroxyde.

Ce monohydroperoxyde conserve intacte la non-saturation de l'oléate de méthyle, et est sans doute formé par la substitution de OOH à l'H de l'un de ou l'autre des groupes méthylènes voisins d'un CH de la double-liaison.

Ce monohydroperoxyde peut être hydrogéné en oxystéarate ou réduit par l'amalgame d'Al, en oxyoléate de méthyle.

*T. M. Patrick jr et W. S. Emerson*<sup>13</sup> étudient l'oxydation de l'oléate d'éthyle, de l'acide oléique et d'un mélange d'esters méthyliques d'acides gras non saturés. Ils font deux sortes d'oxydations :

*En vase clos* : sur la substance pure, en utilisant l'air comme oxydant, à des pressions variant de 3 à 12 kg/cm<sup>2</sup>, et entre 80° et 180°, avec de l'oxyde de Cr comme catalyseur.

*Par barbotage*, avec l'oxygène pur, sur la substance en solution dans l'acide acétique, à 105°-115°, avec un mélange d'acélates de Co, de Mn et de Pb comme catalyseur.

Dans ces différentes opérations, les auteurs étudient l'effet soit de la température, soit de la pression, soit de la durée sur la transformation de la matière, qu'ils caractérisent en déterminant le pourcentage de matière intacte, le pourcentage de produits de scission, et ceux de produits à P. M. élevé ainsi que de goudrons. Nous donnerons quelques-uns de ces résultats en regards des nôtres, à la fin de la première partie de ce travail.

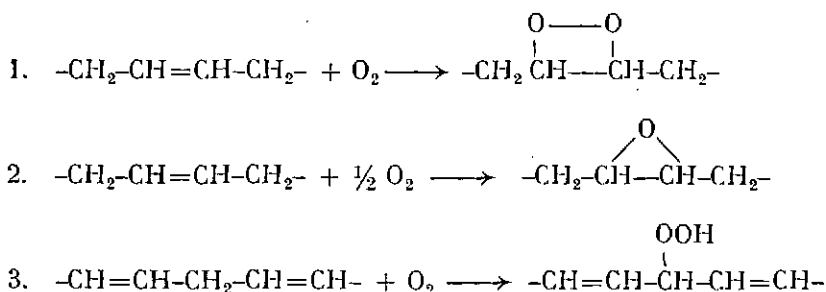
Remarquons cependant tout de suite que les résultats que nous citerons sont entachés d'une considérable cause d'erreur, à savoir l'impureté des produits de départ. En effet, l'acide oléique employé ne contient que 83-84 % d'acide oléique; le reste consistant en acide linoléique (10 %) acides saturés (4-5 %) et insaponifiable (2 %). Quant à l'oléate d'éthyle, il contient 73 % d'oléate d'éthyle, à côté de linoléate d'éthyle (13 %) d'esters d'acides saturés (10 %) et de 4 % d'autres esters.

---

<sup>13</sup> Ind. and Engineering Chemistry, March 1949, p. 636.

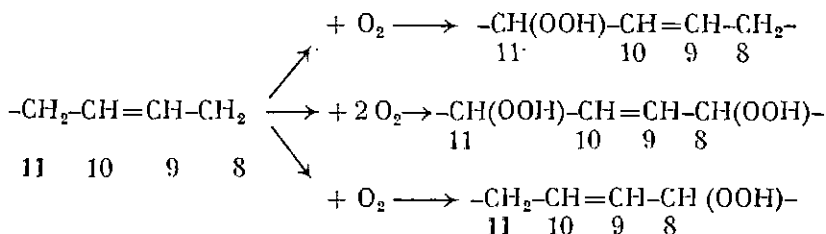
### Mecanisme de la réaction

*Franke et Jerchel*<sup>14</sup> se rapportant aux opinions de nombreux auteurs à ce sujet, résument ainsi 3 modes d'oxydation de la double-liaison:

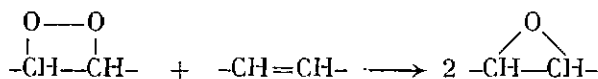


A ce troisième mode se rattachent les conclusions de Farmer (loc. cit.) et de Atherton (loc. cit.).

De même, *T. M. Patrick jr. et N. Emerson*<sup>13</sup> schématisent ce troisième mode comme suit :

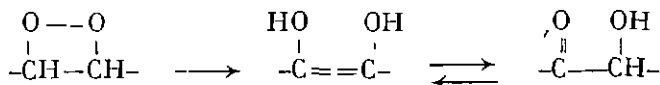


Le deuxième stade, toujours suivant les auteurs que citent Franke et Jerchel, est :



<sup>14</sup> A. 533 46 (1937).

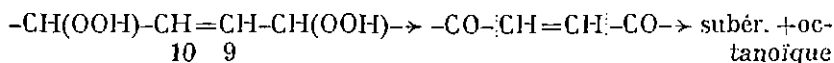
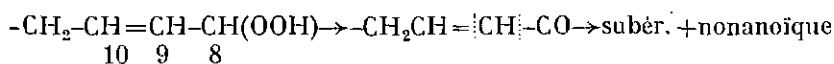
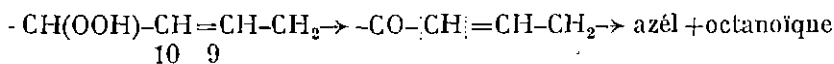
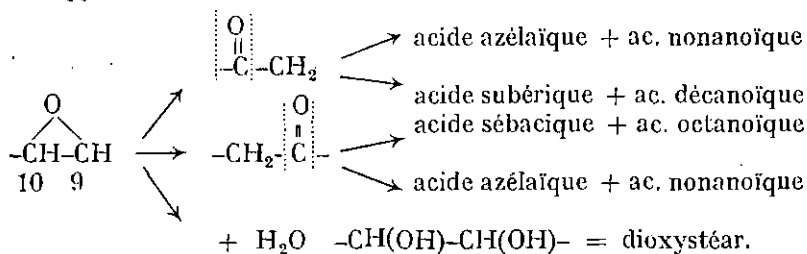
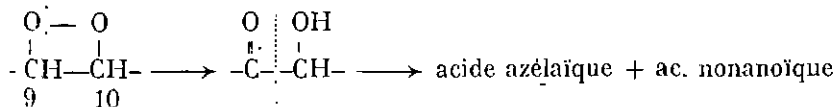
ou encore, suivant le schéma bien connu de Ellis <sup>16</sup> :



Pour le cas du composé à cycle oxyde d'éthylène Franke et Jerchel admettent une isomérisation en acide 9- ou 10- cétostéarique.

Quand aux hydroperoxydes, ils subiraient également (Patrick et Emersen) une déshydratation en acides cétoniques correspondants.

En résumé on peut admettre :



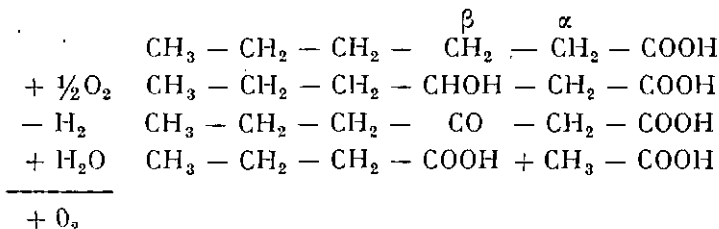
Ces différents mécanismes permettent d'expliquer la formation de tous les produits d'oxydation que nous avons isolés.

Mais la réaction telle qu'elle se passe est certainement complexe, et il serait vain de vouloir lui attribuer l'une ou l'autre de ces équations schématiques.

Il est intéressant de comparer ces hypothèses de mécanisme de réaction avec la théorie de Knoop sur l'oxydation des acides gras.

<sup>16</sup> Soc. Chem. Ind. 45 193 T (1926).

Cet auteur<sup>15</sup>, expliquant l'oxydation telle qu'elle se passe, dans les processus physiologiques de dégradation des lipides, arrive au schéma suivant :



C'est toujours le C placé en  $\beta$  par rapport au carboxyle qui est oxydé, et la chaîne se raccourcit ainsi par scissions successives de chaînons de 2 C.

Dakin<sup>15</sup> fait les mêmes constatations sur l'oxydation des acides gras par  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

On voit que la marche de l'oxydation est bien différente dans notre cas et dans ceux observés par ces auteurs.

Deux causes sont certainement à l'origine de ces dissemblances : D'abord la théorie de Knoop concerne la dégradation oxydative des acides gras saturés, tandis que dans notre cas, la double-liaison est un point faible de la molécule qui est l'endroit où se fixera l'oxygène.

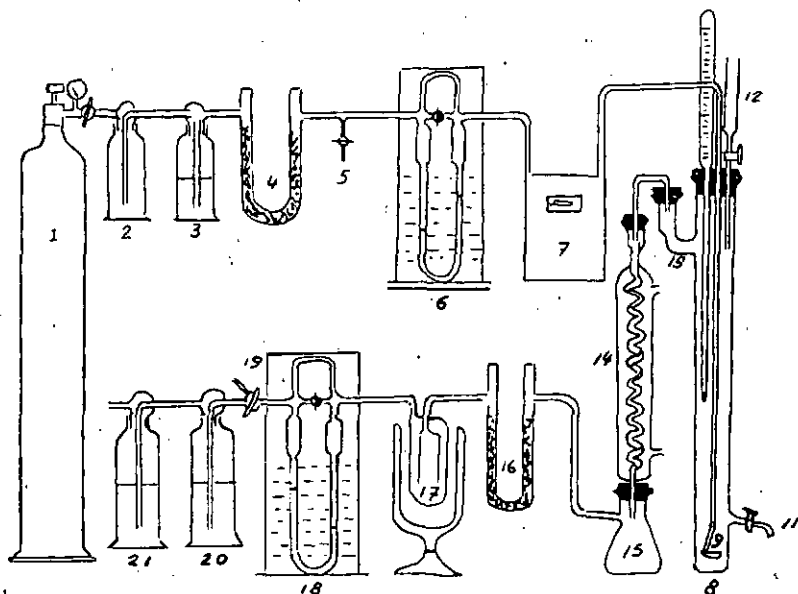
Ensuite l'oxydant est différent ; et l'action de l'oxygène pur est certainement plus brutale que celles des processus oxydatifs du métabolisme des êtres vivants.

<sup>15</sup> Manuel de Biochimie, Pierre Thomas (Masson Edit. 1946)

## PARTIE EXPERIMENTALE

### Appareillage

L'appareillage que nous avons utilisé pour ces oxydations était toujours le même. Nous l'avons légèrement perfectionné au cours de ses emplois, et c'est sous sa forme définitive qu'il est décrit ici.



L'oxygène, fourni par un tube d'oxygène comprimé (1) passe par un flacon de garde (2), est séché par barbotage dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc. (3) puis débarrassé des traces de vapeur d'acide en passant sur de la chaux sodée (4). Un robinet de vidange (5) facilite les manoeuvres (en fin d'opération). Le débit-mètre d'entrée (6), calibré avec de l'O<sub>2</sub> permet de mesurer le débit d'oxygène qui entre dans l'oxydator. Sa sensibilité est de 0.04 litre-heure par mm. de dénivellation. Comme nous avons travaillé avec des débits d'entrée moyens de 4 l./h., ce qui se traduit par une dénivellation de 100 mm., et comme l'erreur de lecture ne dépasse pas 0,5 mm., on voit que l'erreur relative de lecture du débit est de  $\mp$  0,5 %

Un compteur à gaz (7) (compteur à gaz d'éclairage, type « à sec ») permet de contrôler la mesure totale de l'oxygène introduit, obtenue par interpolation. La concordance était très bonne : nous obtenons des différences inférieures à 0,5 %

L'oxydator (8) est constitué par un long tube de verre Pyrex, de 90 cm. haut et 5 cm. Ø. Dans sa partie inférieure se trouve le diffuseur en verre fritté G 3 (9).

Un long thermomètre (10) placé dans le bouchon, plonge dans le liquide. Un système composé d'une tubulure à robinet (11) et d'un entonnoir à robinet (12) permet d'effectuer des prélèvements en cours d'opération, prélèvements précédés de rinçages. Les gaz s'échappent par la tubulure latérale (13). Tout le cylindre est entouré d'un filament chauffant en Ni-chrome, terminé aux deux extrémités par des bagues de serrage. Une bague de contact mobile que l'on place un peu au-dessus du niveau du liquide, permet de limiter le chauffage à la portion du tube qui contient le liquide. Le chauffage se faisant par courant alternatif, soit de 32 soit de 50 Volts. L'intensité nécessaire (réglable au moyen d'une résistance à curseur) qui était de 1,75 A pour plafonner à 100° (sans réaction) devait être réduite à 0,8 A lorsque la réaction était à son point culminant.

Nous disposions en outre d'un second oxydator plus petit, de contenance utile de 100 cc., que nous avons utilisé pour des essais d'orientation. Cet appareil était semblable à l'autre, sauf qu'il était terminé en son haut par un rodage normalisé de 26 mm.

Le mélange gazeux de sortie passe ensuite dans un réfrigérant (14) et l'éventuel condensat se dépose dans (15). Un tube en U à  $\text{CaCl}_2$  (16) recueille les dernières traces d'eau, et une ampoule à condensation (17) refroidie par un mélange acétone-neige carbonique est destinée aux produits volatils.

Le débit-mètre de sortie (18) est semblable à l'autre. Sa sensibilité est de 0,024 litre-heure par mm. Un robinet à 3 voies (19) dirige le gaz soit vers l'air libre, soit vers le système de dosage du  $\text{CO}_2$  (20 et 21). Ce système, au moyen duquel nous faisons des dosages à intervalles réguliers se composait primitivement de 2 flacons laveurs à chicane hélicoïdale, contenant de l'eau de baryte N/10 titrée. Après emploi, on titre l'excès de baryte par  $\text{CH}_3\text{COOH}$  N/5 à la phénolphthaléine.

Par la suite, nous avons remplacé ce système par 2 absorbeurs à 2 boules (modèle utilisé pour les combustions) remplis de KOH 50 %, qui sont d'un maniement beaucoup plus simple.

Soit avec le système des flacons-laveurs, soit avec les absorbeurs, seul le premier récipient marquait une absorption. Le second, dont le rôle n'était que de contrôler que tout le  $\text{CO}_2$  fût absorbé par le premier, ne marquait jamais d'absorption.

### *Les produits de départ :*

L'oléate de méthyle fut préparé par méthylation d'acide oléique pur (P.H.V.), 5 Moles (1410 g.) acide oléique et 10 Moles (320 g.) méthanol chauffées au reflux, avec agitation, pendant 20 heures. On introduit 10 cc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc. au début de l'opération, et après 5 heures, de nouveau 15 cc. (en tout 0,46 Mole).

Le produit de réaction se sépare en 2 phases : une aqueuse, contenant l'acide sulfurique et l'eau formée par la réaction, l'autre huileuse, contenant l'oléate et très peu d'acide oléique non transformé. Nous avons décanté les deux couches. La couche huileuse (1400 g.) est neutralisée quantitativement (après que l'on en ait mesuré l'indice d'acide) par de la baryte en solution dans le méthanol, puis filtrée, et le filtrat soumis à la distillation sous vide. (Claisen sans colonne).

Nous avons obtenu 780 g. (rendement 53 %) d'oléate de méthyle, liquide limpide, légèrement jaune clair. Lorsque, pour une seconde oxydation quelque temps plus tard, nous avions besoin d'une nouvelle quantité d'oléate, nous avons distillé à nouveau ce qu'il nous restait de cette première portion. Les constantes de ces deux fractions, comparées aux chiffres théoriques sont :

Oléate 2e oxydation	Oléate 1re oxydation	Chiffres théoriques :
Kp <sub>11</sub> : 189-196°	Kp <sub>9</sub> : 189-194°	Kp <sub>10</sub> : 189-191°
I.A. 0,32	0,66	0
I.S. 193,5	197,0	189
I.I. 86,7	86,8	85,4
D <sub>20</sub> : 0,876	D <sub>16</sub> : 0,8796	D <sub>18</sub> : 0,879
I. acet. 1,2		0

L'acide oléique est celui que la P.H.V. appelle pur. Nous l'avons rectifié sous haut vide colonne Vigreux 10 cm. (pompe Leybold). Ses constantes sont :

Kp <sub>0,4</sub> : 174-176°	Valeurs calculées :
I.A. 203	198,4
I.I. 92,5	(Wijs) } 89,8
I.I. 89,1	(Hübl) }

### Les contrôles effectués en cours d'opération

Ils consistent d'une part à mesurer les quantités d'oxygène à l'entrée et à la sortie, le débit de CO<sub>2</sub>, et d'autre part, à déterminer, sur des prélèvements faits à des temps notés, les indices d'acide, de saponification, d'iode et d'acétylène, ainsi que le pourcentage de peroxydes. Nous avons fait en outre deux mesures de densité, au début et à la fin de l'opération.

Toutes ces opérations sont fixées dans le temps, compté à partir du temps zéro, au début de l'opération. Les prélèvements de substance, en cours d'oxydation, se faisaient par la tubulure à robinet, en laissant s'écouler env. 25 cc. que nous remettons dans l'oxydator, opération 3 fois répétées, ce qui assurait l'homogénéité.

L'oxygène fourni est mesuré par le produit du temps, par le débit contrôlé au débit-mètre d'entrée. Les quantités ainsi mesurées à la température ambiante sont ensuite réduites à 0° pour pouvoir être converties en Moles.

L'oxygène à la sortie est mesuré et calculé de la même façon. Cependant on déduit du débit ainsi obtenu le débit de CO<sub>2</sub>.

L'oxygène absorbé est donc donné par la différence d'entrée-sortie.

Le CO<sub>2</sub> formé est mesuré par titration de l'eau de barbyte N/10 des flacons-laveurs, par l'acide acétique N/5 à la phénolphtaléine. Les mesures se faisaient environ toutes les deux heures, et durant 2-6 min. (Moment et durée exactement contrôlés).

Par la suite, ce système de mesure a été remplacé par les absorbeurs à KOH déjà cités. Dans ce cas la mesure se fait par simple différence de pesée.

Les quantités de CO<sub>2</sub> ainsi obtenues (en g.) sont ensuite converties en Moles.

Pourcentage de peroxyde. Ce dosage avait pour but de déceler un danger d'explosion. En effet, il ne doit pas dépasser 1 %. A 0,5 %, il n'y a pratiquement pas de danger. C'est d'ailleurs pour que les peroxydes qui se forment soient suffisamment rapidement décomposés, que nous avons travaillé à 100°.

Une Mole de peroxyde (328) libérant 2 l, titrés par 2Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, le pourcentage se calcule :

$$x = \frac{328 \cdot a}{100 \cdot b}$$

a = cc. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> N/10

b = poids subst. en g.

*Indice d'acide* = I. A. exprime le nombre de mg. de KOH utilisés pour neutraliser les acides libres contenus dans 1 g. de substance.

$$I. A. = \frac{a \cdot 28,01}{b} \quad \begin{array}{l} a = \text{cc. KOH N/2} \\ b = \text{poïds subst. en g.} \end{array}$$

La substance dissoute dans l'alcool, est titrée à froid par une solution alcoolique de KOH N/2, avec la phénolphaléïne.

Nous préparions primitivement la solution de KOH alcoolique avec de l'éthanol, mais l'expérience nous a montré qu'il était préférable de la faire avec du méthanol. En effet, la concentration d'une solution N/2 correspond, pour l'éthanol, à peu près à la saturation, et nous observions fréquemment des cristallisations dans la burette. Ce n'est pas le cas pour le méthanol, dans lequel nous avons pu, pour d'autres buts, préparer des solutions de KOH dont la concentration dépassait 15 %. L'inconvénient cité par certains auteurs, à savoir le jaunissement de la solution peu facilement être évité si l'on a soin de la préparer à partir de méthanol exempt d'acétone, et d'éviter tout contact avec des bouchons de liège. Nos solutions méthanoliques demeuraient, après 3 mois, absolument incolores et homogènes; et leur titre restait inchangé.

*Indice de saponification* = I. S. exprime le nombre de mg. de KOH nécessaires à la saponification d'un g. de substance. Il convient de remarquer qu'il s'agit là de la saponification totale de la substance.

1-4 g. de substance + 50 cc. KOH alcoolique N/2, chauffés 1 h. à reflux. Excès de KOH titré par HCl N/2.

$$I. S. = \frac{a \cdot 28,01}{b} \quad \begin{array}{l} a = \text{cc. KOH N/2} \\ b = \text{poïds subst. en g.} \end{array}$$

*Indice d'esther* = I. E. représente le nombre de mg. de KOH nécessaires à la seule saponification des esters contenus dans 1 g. de substance, à l'exclusion de ce que nécessitent les acides libres. Autrement dit :

$$I. E. = I. S. - I. A.$$

*Indice d'iode* = I. I. Cette détermination est faite soit d'après la méthode Wijs (Classen, Theorie und Praxis der Massanalyse, p. 608) ou d'après Hübl (ibidem p. 604) suivant les cas.

Il exprime le poids en g. d'halogène (calculé en I.) fixé par 100 g. de substance.

$$I. I. = \frac{0,0127 \cdot a \cdot 100}{b} \quad \begin{array}{l} a = \text{cc. Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ N/10} \\ b = \text{poïds de subst. en g.} \end{array}$$

Pour le dosage des doubles-liaisons conjuguées, que nous avons rencontrées dans l'oxydation du 2-éthylhexène (2) al (faisant l'objet de la deuxième partie de ce travail), nous avons utilisé une méthode de bromuration par KBr + KBrO<sub>3</sub>, qui a fait ses preuves à l'Institut de Chimie de l'Université de Neuchâtel.

*Indice d'acétyle* = I. acet. exprime les mg. d'acétyle liés par 1 g.

$$I. \text{Acet.} = \frac{(a-c) \cdot 21,51}{b} \quad \begin{array}{l} a = \text{cc. KOH N/2 utilisés pr neutr. excès ac. acétique.} \\ b = \text{poïds subts. en g.} \\ c = \text{cc. KOH N/2 utilisés pr neutr. les acides libres.} \end{array}$$

Méthode de E.S. West, L. Hoagland et G.H. Curtis (C. 1935 1 821.) Mélange acétylant : 7 vol. pyridine et 1 vol. anhydr. acétique.

Dans certains cas il a fallu légèrement modifier cette méthode, en ce sens que, la solution finale à titrer étant très fortement colorée en brun, nous l'avons diluée à 250 cc., et en avons prélevé 100 cc. pour titration.

*Les équivalents.* Nous avons fréquemment par la suite, utilisé la notion d'équivalent, qui permettait de rendre plus représentatifs les résultats des dosages. Par équivalent on entend le P.M. moyen calculé à partir d'un indice. Ainsi, l'équivalent de saponification est le P.M. calculé à partir de l'I.S. (la subst. étant supposée homogène) ou autrement dit, représenterait le P. M. d'une subst. pure qui aurait cet I.S.

### *Les oxydations*

Nous avons effectué deux oxydations avec l'oléate de méthyle, et une avec l'acide oléique.

*Une première oxydation de l'oléate de méthyle a duré 24 h. 36 min.* Le volume d'oxygène fourni a été de 72 l., soit un débit moyen de 2,93 l./heure.

*La deuxième oxydation que nous avons entreprise avait pour but de déterminer l'influence de la grosseur des bulles d'O<sub>2</sub> sur l'ensemble des phénomènes d'oxydation.*

A cet effet, nous nous sommes appliqués à maintenir toutes les conditions expérimentales exactement semblables à celles de la première oxydation, à la seule exception du système adductif d'O<sub>2</sub>, qui était cette fois, constitué par un tube de verre de Ø intérieur de 3,7 mm., alors que lors de la première oxydation il comportait un diffuseur en verre fritté G 3.

Cette oxydation est faite sur 1,291 Mole (382 g.) d'oléate. La quantité d'O<sub>2</sub> fourni est de 72 l. La durée de 24 h. 15 min., et le débit moyen de 2,97 l./h.

Après les deux oxydations de l'oléate de méthyle, nous avons entrepris une *oxydation de l'acide oléique libre*, afin de la comparer avec ces deux dernières et avec les résultats que l'on trouve dans la littérature.

Nous avons opéré dans les mêmes conditions que pour la première oxydation d'oléate (diffuseur fritté G 3) et ne reviendrons par conséquent pas sur ce sujet.

Les détails expérimentaux concernant ces différentes oxydations se trouveront dans les chapitres correspondants.

Les résultats de ces trois oxydations sont exprimés dans des tableaux synoptiques, et par des courbes représentatives que nous donnons ci-après :

Résumés des tableaux synoptiques des résultats expérimentaux

I. Première oxydation de l'oléate de méthyle

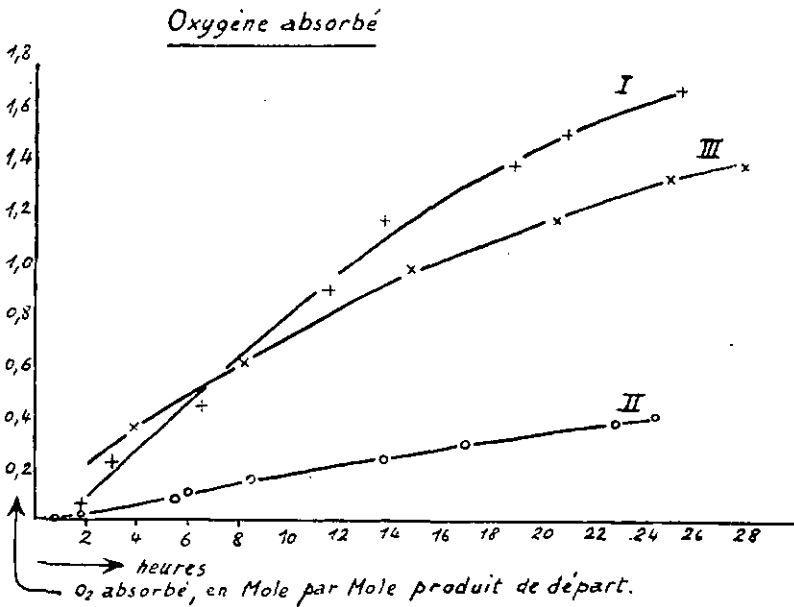
Temps en heures	O <sub>2</sub> fourni en litres	Gaz (O <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> ) dégagé en litres	O <sub>2</sub> absorbé en Mole par Mole d'oléate	CO <sub>2</sub> dégagé en Mole par Mole d'oléate	I. A.	I. E.	I. S.	I. I.	I. acét.	D
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,6	197,0	197,6	86,8	0	0,8796
1,25	1,26	0,55	—	—	0,9	204,1	205,0	—	—	—
1,83	2,54	0,88	0,058	0,0002						
3,00	8,15	1,69	0,226	0,001	4,9					
5,00	10,83	2,71			10,8	209,2	220,0			
6,50	16,56	3,97	0,444	0,007				61,0		
11,50	32,45	7,44	0,900	0,031	37,5				60,7	
13,64	38,66	9,29	1,167	0,045						
14,26	40,42	9,91			48,2	225,4	273,6			
17,67	50,80	15,00						27,3		
18,70	54,40	17,19	1,378	0,085						
20,79	61,00	20,68	1,505	0,102						
21,59	63,38	21,78			76,3	240,7	317,0			
24,59	72,00	27,96	1,663	0,130	79,2	253,3	332,5	17,1	75,4	0,9850

II. Deuxième oxydation de l'oléate de méthyle

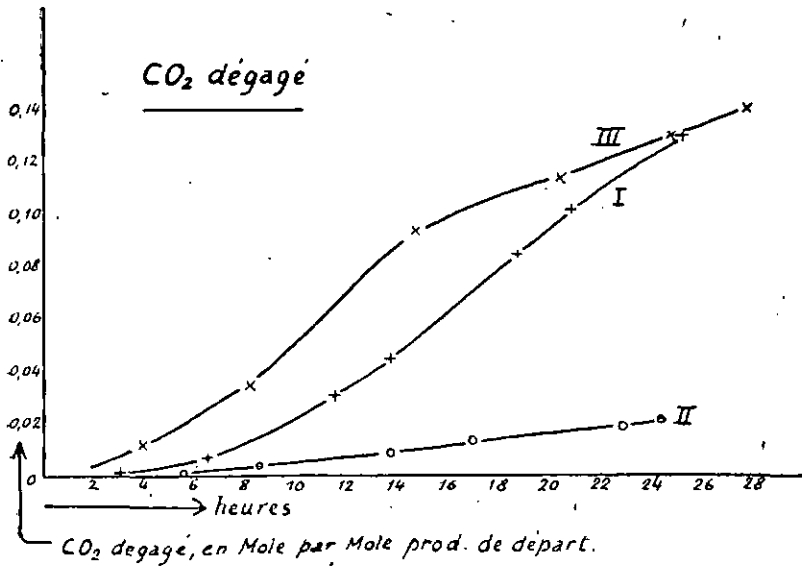
Temps en heures	O <sub>2</sub> fourni en litres	Gaz (O <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> ) dégagé, en litres	O <sub>2</sub> absorbé en Mole par Mole d'oléate	CO <sub>2</sub> dégagé, en Mole par Mole d'oléate	I. A.	I. E.	I. S.	I. I.	I. acét.	D
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	193,5	193,8	86,7	0,0	0,876
0,80	2,34	2,08	0,009	0,0003						
1,83	5,55	4,79	0,030		0,5	198,2	198,7	85,5		
5,48	15,83	13,34	0,088	0,001						
5,97	17,20	13,71	0,122						13,3	
8,45	24,33	19,70	0,165	0,004						
9,05	25,86	21,16	0,168		2,4	201,8	204,2	79,7		
13,65	39,20	32,56	0,240	0,009						
14,30	41,20	34,20	0,254		5,8	206,6	212,4	74,8		
16,87	49,20	41,20	0,304	0,014						
17,80	52,00	43,60	0,308		10,0	207,3	217,3	70,3		
22,73	67,50	57,00	0,385	0,019						
24,25	72,00	60,95	0,408	0,022	16,5	212,0	228,5	67,4	34,1	0,915

### III. Oxydation de l'acide oléique

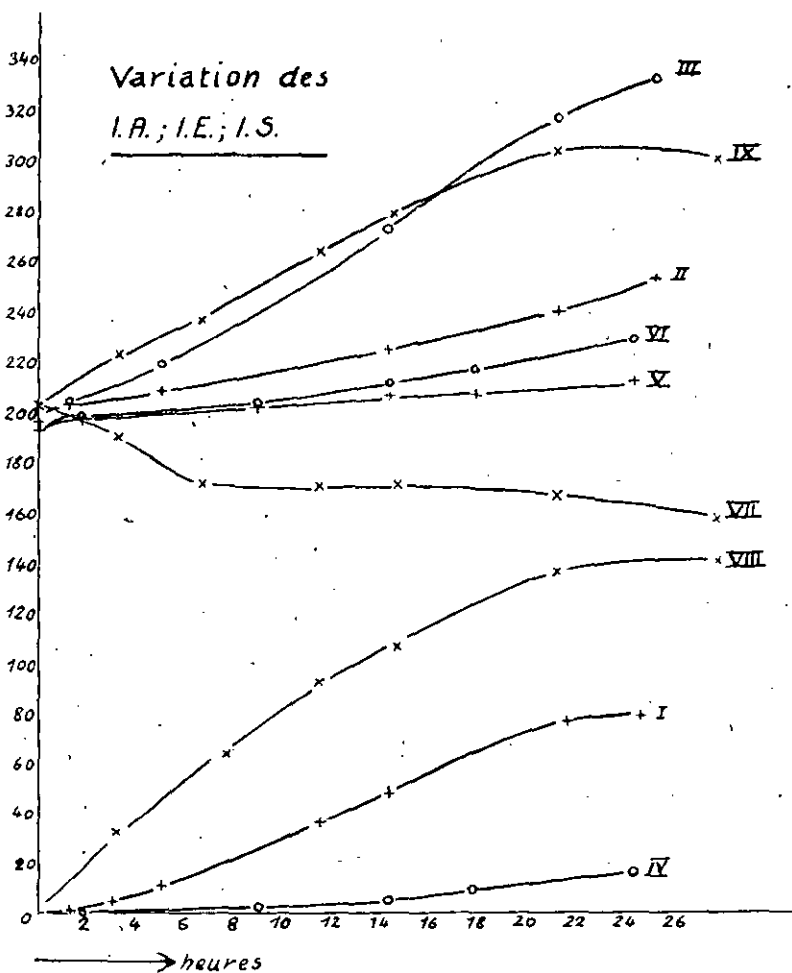
Temps en heures	O <sub>2</sub> fourni, en litres	Gaz (O <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> ) dégagé, en litres	O <sub>2</sub> absorbé en Mole par Mole ac. oléique	CO <sub>2</sub> dégagé, en Mole par Mole ac. oléique	I. A.	I. E.	I. S.	I. I.	I. acét.	D
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	203,0	0,0	203,0	92,5	1,2	0,8935
3,25	10,98	2,32			191,0	33,0	224,0	75,5		
3,88	12,95	2,71	0,368	0,0120						
6,75	21,64	5,90			172,3	64,2	236,5	59,4		
8,15	25,35	8,56	0,619	0,035						
11,50	34,40	13,31			171,0	93,2	264,2	54,7		
14,67	43,58	18,07	0,982	0,094	172,0	107,5	279,5	53,9		
20,40	53,50	23,19	1,173	0,114						
21,16	54,80	24,84			167,1	137,4	304,5	49,7		
24,78	62,20	27,91	1,326	0,130						
27,70	66,40	30,65	1,386	0,140	158,2	141,3	299,5	45,5	72,3	0,987



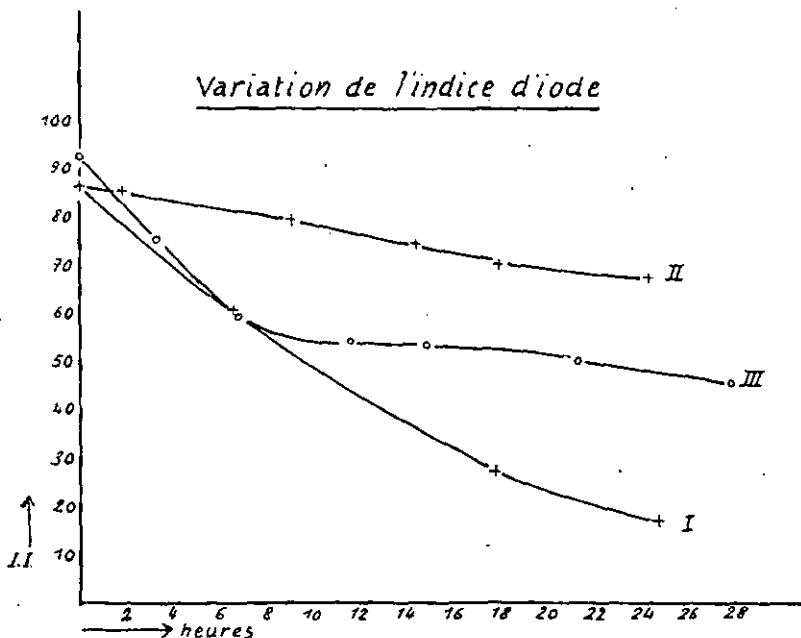
Courbes I : première oxydation de l'oléate de méthyle  
 Courbes II : deuxième oxydation de l'oléate de méthyle  
 Courbes III : oxydation de l'acide oléique.



Courbes I : première oxydation de l'oléate de méthyle  
 Courbes II : deuxième oxydation de l'oléate de méthyle  
 Courbes III : oxydation de l'acide oléique



- Courbe I : première oxyd. oléate de m. variation de I. A.  
 II : première oxyd. oléate de m. variation de I. E.  
 III : première oxyd. oléate de m. variation de I. S.  
 IV : deuxième oxyd. oléate de m. variation de I. A.  
 V : deuxième oxyd. oléate de m. variation de I. E.  
 VI : deuxième oxyd. oléate de m. variation de I. S.  
 VII : oxydation de l'ac. oléique; variation de I. A.  
 VIII : oxydation de l'ac. oléique, variation de I. E.  
 IX : oxydation de l'ac. oléique, variation de I. S.



Courbe I : première oxydation de l'oléate de méthyle  
 Courbe II : deuxième oxydation de l'oléate de méthyle  
 Courbe III : oxydation de l'acide oléique.

### I. Première oxydation de l'oléate de méthyle

La première oxydation de l'oléate de méthyle, faite sur 1,283 Mole (380 g.) a duré 24 h. 36 min. Le volume d'oxygène fourni a été de 72 l., soit un débit moyen de 2,93 l./heure.

La température était constante (99-101°), sauf après les prélèvements, opérations qui refroidissaient le liquide jusqu'à env. 95°. La température de 100° était de nouveau atteinte après 5 à 10 minutes.

Nous n'avons rien recueilli dans les deux récipients à condensation. Eau formée restait dans l'oxydator et aucun autre produit ne s'est condensé.

#### Analyses des produits d'oxydation

<i>Bilan</i>			
Produit de départ	380 g.	Prod. de réaction	357 g.
O <sub>2</sub> absorbé	+ 68 "	prélèvements	76 "
CO <sub>2</sub> dégagé	- 7 "	pertes (oxydator)	4 "
	<u>441 g.</u>		<u>437 g.</u>

### Separation

Le produit de réaction a été partagé en deux parties, et une première analyse est faite sur 150 g. de produit.

Nous avons extrait les acides libres par une lessive 2 N de bicarbonate de Na. L'I.A. de cette portion à analyser indique qu'il faudrait  $0,0792 \cdot 150 = 11,9$  g. KOH ou 17,8 g. bicarbonate, soit 106 cc. d'une sol. 2 N.

Nous avons extrait par 700 cc., agité mécaniquement pendant 24 h., mis de côté la phase huileuse neutre (105,5 g.), acidifié la phase aqueuse par HCl 2 N jusqu'à légère acidité, extrait par l'éther les acides ainsi libérés (3 extractions au Soxhlet pendant 24 h. chaque fois). Nous avons rassemblé les sol. étherées, séchées sur le sulfate de sodium, chassé l'éther et obtenu 28,9 g. de mélange d'acides (+ pertes 1,6 = 30,5 g.) dont l'I. A. était 292,5.

### Partie acide

Après un premier essai infructueux de distillation (ce qui était conforme aux prévisions), il s'est avéré nécessaire d'estérifier cette partie acide avant de la distiller.

La méthylation s'est faite comme suit : 26 g. acides + 40 g. méthanol absolu en présence de HCl gazeux. Il suffit de 1-2 % de HCl dissous dans le méthanol : nous en avons fait barboter un courant gazeux, au total environ 2 l., dont env. 1 l. a été absorbé, soit une concentration de 2,4 %.

L'opération a duré 4 h. d'abord à froid, puis légèrement chauffé (40-45°) car alors seulement tout est soluble dans le méthanol. Nous avons ensuite neutralisé par une sol. de carbonate 2 N, repris par l'éther, séché la solution étherée, et chassé l'éther. Résultat : 20 g. soit rendement de 72 % (calculé avec un P. M. moyen de 200).

Cependant la suite des opérations a démontré que cette estérification n'était pas complète. En effet, les fractions supérieures de la distillation de ces esters étaient légèrement acides et contenaient 0,7 - 0,8 % de Cl. La comparaison du pourcentage de Cl dosé et de l'I.A. a montré que ce Cl ne se trouvait pas sous forme de HCl mais était bien lié par la substance.

Ces acides ainsi méthylés, ont été distillés, d'abord sous pression normale, puis sous vide, ce qui nous a donné les fractions suivantes :

Fractions	Poids	P. E.	
A	0,2	Kp <sub>720</sub> :	71-73° liquide incolore
B	3,2	Kp <sub>720</sub> :	80-92°
		et Kp <sub>6</sub> :	63-80° liquide incolore
C	6,2	Kp <sub>0</sub> :	81-140° liquide incolore
D	3,7	Kp <sub>0</sub> :	142-180° liquide
Résidu	6 g.		

19,3 g. (donc 20,0 - 19,3 = 0,7 g. perte).

Ces différentes fractions ont été ensuite traitées séparément.

Fraction A. Était après rectification, de 2,3 g. de Kp 67°, mais contenait principalement du méthanol (reste de l'estérification) comme le montraient ses constantes : I.A. = 0, I.E. = 24,5 I.Acet. 1162. Comme l'I.A. du méthanol est 1345, on peut calculer que ces 2,3 g. contenaient :

$$\frac{2,3 \cdot 1162}{1345} = 2,0 \text{ g. méthanol.}$$

L'ester qui y était mélangé d'après son P.E. serait, soit l'acétate, soit le propionate de méthyle.

acétate : Kp 57,5  
propionate : Kp 79,9

Il s'agit de propionate de méthyle, car ce dernier forme, avec le méthanol, un azéotrope<sup>12</sup>, dont le P.E. est 71°, comme celui de notre fraction.

*Fraction B.* Nous avons rectifié cette fraction, en y ajoutant le reste de la fraction A, et cela nous a livré 1,38 g. dont les constantes nous portaient à croire qu'il s'agissait d'heptanoate de méthyle. Pour en assurer l'identification, nous avons préparé de l'heptanoate de méthyle de comparaison, par méthylation d'acide heptanoïque. (Chauffage à reflux, 15 h. de 0,5 Mole d'acide avec 1,5 Mole de méthanol et 0,05 Mole de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc. Décantation, neutralisation au bicarbonate saturé, lavage à l'eau, séchage sur CaCl<sub>2</sub>, puis distillation, sous pression normale, colonne à perles de 15 cm. P.E. 172-173,3° théor. 172,1°.)

Comme, pour notre fraction supposée être de l'heptanoate, nous n'avions observé que le P.E. sous 9,5 mm. Hg nous avons également distillé le produit pur sous pression réduite pour connaître son P.E. dans ces conditions. Le tableau suivant:

Produit à identifier	Heptanoate de comparaison	Littérature		
		Heptanoate	Hexanoate	Octanoate
Kp <sub>9,5</sub> 61-72°	Kp <sub>10,5</sub> 61-63° Kp <sub>7,30</sub> 172-173,3°	Kp 172,1	Kp <sub>15</sub> 53°	Kp <sub>15</sub> 83°
D <sup>20</sup> 0,8814	D <sup>20</sup> 0,887	D <sup>18</sup> 0,899 D <sup>15</sup> 0,881	D <sub>9</sub> <sup>0</sup> 0,9039	D <sup>18</sup> 0,887
n <sub>D</sub> 1,4140 I.S. 380	1,4153 396	1,41366 389	430	354

Nous voyons donc qu'il s'agit d'heptanoate de méthyle.

*Fraction C.* Egalement rectifiée, en y ajoutant le reste de la fraction précédente, elle a livré 2 sous-fractions :

C<sub>1</sub> : 1,55 g. I.A. = 4,0 I.E. = 376 Kp<sub>10,6</sub> : 78-116°  
C<sub>2</sub> : 3,24 g. " = 17,7 " = 490 id " : 120-138°

C<sub>1</sub>. Cette sous-fraction, distillant sans palier, est un entre-coulant contenant surtout le reste de l'heptanoate, comme l'indiquent ses constantes.

C<sub>2</sub>. Cette sous-fraction dont l'I.E. et le P.E. portaient à croire qu'elle contenait surtout le di-ester d'un ou plusieurs diacides, a été traitée en vue d'isoler ces diacides, qui sont solides.

Nous avons saponifié ce qu'il en restait (1,58 g.) pour libérer les acides, par KOH alcoolique n/2. A la fin de l'opération, la sol. contenait un précipité cristallin blanc, que nous avons supposé être le sel de K d'un diacide, insol. dans l'alcool. Nous l'avons filtré.

<sup>12</sup> Ind. and Eng. Chem. Analytic. 19 p. 508 et suiv.

*Précipité* : dissous dans l'eau, acidifié par HCl dil. et cristallisé dans l'eau. Obtenu 0,3 gr. cristaux blancs, de P.F. 143°. C'est de l'acide subérique  $(\text{CH}_2)_6(\text{COOH})_2$ .

En effet, le P.F. (litt.) est 141-144°; l'I.A. : observé 651, calculé 644, et le P.E. de son ester diméthylrique est  $Kp_2$  : 130-131° (Observé  $Kp_{10,5}$  : 120-138°, palier 135).

*Filtrat* : Les diacides en  $\text{C}_{8-10}$  étant sol. dans l'alcool, il fallait chasser celui-ci, avant de libérer les acides. Puis nous avons acidifié par HCl dil. repris par l'éther séché la sol. étherée, chassé l'éther et le résidu est solide (0,76 gr.). Puis cristallisé dans l'eau. Obtenu 0,2 g. cristaux blancs, de P.F. 106°. C'est de l'ac. azélaïque  $(\text{CH}_2)_7(\text{COOH})_2$ .

En effet, le P.F. (litt.) est 106°; l'I.A. : observé 613, calculé 596, et le P.E. de son ester diméthylrique est  $Kp_2$  : 140-141° (observé  $Kp_{10,5}$  : 120-138°).

Les I.A. n'ont, dans ces deux derniers cas, qu'une précision approchée, vu qu'ils sont faits sur 70-80 mg. de subst. ce qui implique une titration par 2 cc.

Les solubilités de ces deux acides ainsi trouvées concordent avec celles qu'indique la littérature.

Cette méthode de séparation des acides azélaïque et subérique en utilisant les différences des solubilités de leur sel potassique dans l'alcool est d'un emploi aisé et nous a donné à plusieurs reprises de bons résultats.

D'autre part, les I.S. théor. des esters diméthylriques de ces deux acides (subér. 575, azél. 537,5) sont plus forts que celui que nous avons mesuré dans cette sous-fraction. Cela peut être dû à la présence dans cette dernière, de petites quantités de mono-acides.

*Fraction D.* Egalement rectifiée, en y ajoutant le reste de la fraction précédente, elle a livré 2 sous-fractions :  $D_1$  et  $D_2$ .

$D_1$  : 2,15 g. I.A. 13,4 I.E. 513,5  $Kp_{10}$  : 138-148°

$D_2$  : 1,44 g. I.A. 70,8 I.E. 438,2  $Kp_{10}$  : 152-164°

$D_1$ . Traité de même façon que  $C_2$ . Mais cette fois, le précipité cristallin n'apparaît dans la sol. alcoolique de saponification, qu'après refroidissement. Filtré.

*Précipité* : Dissous dans l'eau, acidifié par HCl dil. et cristallisé dans l'eau. Obtenu 0,16 g. de cristaux blancs, de P.F. 130-133°. C'est de l'acide sébacique :  $(\text{CH}_2)_8(\text{COOH})_2$ .

En effet, le P.F. concorde, (litt. 133°), mais cette fois, les I.A. (observé 616, calculé 554) concordent moins bien. Les I.S. des esters diméthylriques concordent mieux : observé 513,5, théor. 505. D'autre part, le P.E. de cet ester diméthylrique est plus difficilement comparable, car la seule valeur de la littérature est  $Kp_{10}$  : 138-148°.

*Filtrat* : Traité comme celui de  $C_2$  a livré 0,38 g. de cristaux blancs, de P.F. 106-107°. C'est de nouveau de l'ac. azélaïque. Même concordance que précédemment. (I.A. observé 613.)

$D_2$ . N'était pas en quantité suffisante pour être traité de la même façon que les sous-fractions précédentes. D'autre part, son fort indice d'acide montre que cette sous-fraction s'est déjà légèrement décomposée par distillation. Il s'agit-là d'un entre-coulant contenant encore du di-acide. Il n'est pas possible de déterminer les proportions de mono- et de diacide.

*Résidu*. Nous avons également traité comme les sous-fractions précédentes, les 6 g. de résidu de la distillation principale. Cependant, cette saponification n'a pas permis d'en isoler un produit pur. Il reste une matière visqueuse, brun-noir, à odeur de substance surchauffée, qui malgré différents essais de cristallisation, ne donne pas de solide.

Ce qui nous restait de produit après ces opérations, soit 3 g. a été soumis à la distillation sous vide, dans un Claisen de 10 cc. avec spirale de 10 cm. Nous avons obtenu une fraction, liquide jaunâtre, dont les constantes étaient :

$Kp_{11}$  : 220-232° I.A. : 348 I.I. 69,2

L'acide oléique a les constantes suivantes :  $Kp_{10}$  : 223°, I.A. : 190 et I.I. : 90. La comparaison de ces chiffres nous montre que nous avons dans cette fraction, une majeure partie d'acide oléique, et à côté, un diacide. En effet, l'I.I. de 69,2 indique un pourcentage de 77 % d'acide oléique. Quant au diacide, il ne nous a pas été possible de l'isoler.

L'examen du résidu de cette distillation de 3 g. a montré un I.A. de 294.

### Partie neutre

Le produit d'oxydation avait été divisé en deux portions, et les analyses relatives jusqu'ici avaient été faites sur la première moitié.

L'analyse de la partie neutre de cette première moitié ne nous avait pas donné entière satisfaction, car il s'était avéré que cette partie neutre contenait encore des acides libres, la séparation acide-neutre n'ayant pas été complète. C'est pourquoi nous relaterons ici l'analyse de la partie neutre de la seconde moitié du produit d'oxydation.

Notons cependant que, dans l'analyse de la partie neutre de la première moitié, nous avons identifié l'heptanoate de méthyle, le dioxytéarate de méthyle et l'oléate de méthyle inchangé. D'autre part, nous avons saponifié toutes les fractions pour déterminer si ces esters contenaient d'autres alcools que le méthanol. La saponification de toutes les fractions a donné du méthanol, identifié par la méthode de Denigès<sup>18 19</sup> : oxydation en formaldéhyde qui recolore la fuchsine décolorée par  $SO_2$ . Aucun alcool n'a été décelé. Ceci prouve qu'il ne s'est pas formé d'esters.

Nous avons également recherché les éventuels aldéhydes, par le réactif de Tollens et les éventuelles cétones (hydrazine, phénylhydrazine) sans résultat. Ceci est d'ailleurs conforme à ce que l'on trouve dans la littérature, car seule l'action d'oxydants chimiques ( $KMnO_4$ , etc.) fait apparaître des aldéhydes ou des cétones dans les produits d'oxydation.

Pour l'analyse de la partie neutre de la seconde moitié du produit d'oxydation, nous avons à nouveau effectué la séparation acide-neutre, mais en utilisant cette fois une lessive 2N de carbonate (au lieu de bicarbonate) de sodium. Cette séparation nous a donné (comparée avec la première séparation) :

2e sépar.	53,9 % neutre	44,0 % acide	2,1 % perte
1re "	70,3	20,3	9,4 "

La partie neutre ainsi isolée, 108,4 g. a les constantes suivantes :

I.A. : 2,2 I.E. : 250 I.I. : 44,6 l. acét. : 49,4

Nous avons ensuite distillé cette partie neutre, mais sous vide plus poussé, en utilisant une trompe à Hg. Cette distillation nous a donné :

Fraction 1	16,5 g.	$Kp_{1,5-2}$ :	43°-168°	liquide jaune
Fraction 2	11,0	$Kp_{1,7-2}$ :	169°-191	" "
Fraction 3	12,5	$Kp_{1,5-2;7}$ :	192°-205	liqu. + solide
Résidu	35,0			solide brun.

<sup>18</sup> C.r. 150 832 et 529.

<sup>19</sup> Rosenthaler, Der Nachweis Organischer Verbindungen p. 61.

*Fraction 1.* Ses constantes sont :

I.A. : 16,4 I.E. : 281,4 I.I. : 21,1 I. acét. : 52,3

Nous avons déjà identifié dans la fraction correspondante de la première moitié, l'heptanoate de méthyle. L'I.I. démontre encore la présence d'oléate de méthyle inchangé, et l'I.acét. celle de dioxystéarate de méthyle, que nous avons d'ailleurs isolé et identifié dans les fractions suivantes.

Nous pouvons calculer le pourcentage d'oléate de cette fraction, au moyen de son I.I. En effet, l'I.I. de l'oléate de méthyle étant 85,6, nous avons :

$$\frac{85,6}{100} = \frac{21,12}{x} \text{ d'où } x = 24,7 \% \text{ d'oléate de méthyle}$$

On calcule de même, l'I.acét. du dioxystéarate de méthyle étant 260

$$\frac{260}{100} = \frac{52,3}{x} \text{ d'où } x = 20,3 \% \text{ de dioxystéarate.}$$

Il reste donc 55,1 % d'heptanoate de méthyle.

Nous pouvons encore, par manière de contrôle, calculer quel serait l'I.S. d'un tel mélange (I.S. oléate = 189, I.S. dioxystéarate = 169,3, I.S. heptanoate = 389).

$$\text{I.S. mélange} = \frac{24,7 \cdot 189 + 20,2 \cdot 169,3 + 55,1 \cdot 389}{100} = 295$$

Or l'I.S. de notre fraction est 297,8.

Ces composantes représentent, tous calculs faits, compte tenu des pertes :

	% de la p. neutre	% du total
Heptanoate de méthyle	12,1	6,5
Oléate de méthyle	5,4	2,9
Dioxystéarate de méthyle	4,4	2,4

*Fraction 2.* Ses constantes sont :

I.A. : 5,1 I.E. : 217 I.I. : 34,2 I.acét. : 64,7

Les mêmes calculs que précédemment donnent pour la composition de cette fraction :

Oléate de méthyle	39,9 %
Dioxystéarate de méth.	24,9 %

Il reste donc 35 % de cette fraction dont l'identité est incertaine. Les composantes certaines de cette fraction représentent, calculs faits :

	% de la p. neutre	% du total du p. d'oxyd.
Oléate de méthyle	5,8	3,1
Dioxystéarate de méthyle	3,6	2,9

*Fraction 3.* Cette fraction se composait d'un mélange de solide et de liquide. Nous les avons séparés par filtration et essorage. Le solide et le liquide ont ensuite été examinés séparément.

*Solide.* Ses constantes sont :

I.A. : 6,5    I.S. : 213,5    I.I. : 28,4    I. acet. : 124,5

Afin d'être certains que la composante qui fournit cet indice d'acétyle élevé est bien le dioxystéarate de méthyle, nous l'avons isolé par deux cristallisations dans l'éther de pétrole de P.E. 70-90°. On obtient un solide blanc, de P.F. 77°. La littérature ne mentionne pas le P.F. de l'ester méthylique de l'acide dioxystéarique de P.F. 99-100°, mais, pour celui de l'acide de P.F. 131° elle donne 105-106°.

L'ester que nous avons isolé est celui de l'acide de P.F. 99°. En effet, la différence entre les P.F. de l'acide et de l'ester est env. la même : 99-77° et 131 à 106°. D'autre part l'indice d'acétyle de ce solide est 256 (calculé 260). Les solubilités dans l'éther et l'alcool concordent avec celles qu'indique la littérature : acide à bas P.F. assez soluble dans ces deux solvants, tandis que l'acide à haut P.F. ne l'est pas.

Les constituantes de cette partie de la fraction représentent :

oléate de méthyle	48 %	} de la sous-fraction
dioxystéarate	33 %	

ce qui fait, pour la composition générale :

	% de la p. neutre	% du total
oléate de méthyle	1,4	0,7
dioxystéarate	1,9	1,0

*Liquide.* Ses constantes sont :

I.A. : 3,3    I.E. : 229    I.I. : 56    I. acet. : 65

Les mêmes méthodes de calcul nous donnent pour cette partie liquide de la fraction :

oléate de méthyle	65 %	} de la sous-fraction
dioxystéarate	24 %	

Les composantes de cette partie liquide représentent donc :

	% de la p. neutre	% du total
oléate de méthyle	8,3	4,5
dioxystéarate	3,0	1,6

*Résidu.* Ses constantes sont :

I.A. : 2,9    I.E. : 262,1    I.I. : 43,2    I. acet. 56,5

Les deux premières composantes, oléate de méthyle et dioxystéarate de méthyle étant connues, nous avons cherché à isoler la, ou les autres composantes, qui élèvent ainsi le I.E.

Ce résidu étant passablement carbonisé, nous l'avons saponifié (KOH alcoolique 2 N, 8 h. à reflux, chassé l'alcool, acidifié et essoré).

Le mélange d'acides libres ainsi obtenu est solide, pâteux et jaunâtre.

Une partie de ce mélange (10 g.) est soumise à la distillation (Claisen 20 cc. colonne à spirale 10 cm, bain d'air) sous vide poussé, produit par une trompe à Hg.

Cette distillation livre d'abord quelques gouttes (0,5 g.) de liquide à odeur voisine de celle de l'acide heptanoïque, et passant, sous 1-1,8 mm. Hg de 88 à 91°. Mais ensuite, malgré le fort chauffage et la vive ébullition, il ne distille plus rien et la masse à distiller s'épaissit pour devenir en fin d'opération consistante comme du caoutchouc brut, même lorsqu'elle est à 240°.

On voit que la distillation n'est pas un mode de séparation applicable ici. Ceci confirme d'ailleurs ce que dit Beilstein au sujet de l'acide dioxystéarique : à savoir qu'il se décompose lors de la distillation, même sous pression réduite.

D'autre part, il est connu que cet acide dioxystéarique a tendance à polymériser, ainsi que le dit Grignard<sup>20</sup> :

« La déshydratation par la chaleur des acides-alcools dérivés des corps gras (entre autres l'acide dioxystéarique provenant de l'oxydation de l'acide oléique, conduit à des polyesters de P.M. élevé (pouvant aller jusqu'à 12.000) utilisables comme lubrifiants dans un très large intervalle de température. »

Quant au liquide obtenu, son I.A. = 350 le confond avec l'acide nonanoïque (I.A. 354) et,  $K_{P_{100}}$  : 186° tandis que le nôtre  $K_{P_{1.5}}$  = 88-91°. Cependant comme la petite quantité obtenue ne nous a pas permis de faire d'autres mesures, il convient d'observer une certaine réserve au sujet de cette identification.

La distillation n'étant pas un procédé utilisable, nous avons employé une méthode basée sur les différences de solubilité.

Le mélange d'acides est traité par l'éther, dans lequel une partie est insoluble. Filtré, puis cristallisé le solide dans l'alcool à 75 %. On obtient des cristaux blancs de P.F. 128-129° qui sont de l'ac. dioxystéarique de P.F. 131-132°. Contrôle par l'I.acet. : observé 264, calculé 272.

Il convient de noter que nous avons là de l'acide dioxystéarique de haut P.F., tandis que celui que nous avons isolé précédemment était de P.F. bas. Cependant, on ne peut pas affirmer qu'ils soient les deux des produits de l'oxydation, car il peut s'être produit une transposition en cours d'analyse.

Le filtrat étheré est séché puis débarrassé de l'éther, et on obtient une huile visqueuse dont les indices sont :

I.A. : 220,8 I.I. : 69,5 I.acet. : 95

C'est donc en majeure partie de l'acide oléique avec encore une certaine quantité d'acide dioxystéarique qui était dissout dans l'éther. L'I.A. cependant montre qu'il se trouve encore une composante d'I.A. plus élevée, qui est l'acide pelargonique déjà trouvé plus haut.

Ce résidu se composait donc de :

Oléate de méthyle	50,4 %
Dioxystéarate	21,8 %
Pelargonate	27,8 %

L'I.A. d'un tel mélange serait 223 alors que celui de la fraction est 262.

Les composantes de ce résidu représentent :

	% de la partie neutre	% du total
Oléate de méthyle	23,5	12,7
Dioxystéarate	10,1	5,5
Pelargonate	12,9	7,0

Remarquons en terminant que l'acide oléique que nous avons trouvé dans ces fractions supérieures, peut très bien provenir de la déshydratation d'acide dioxystéarique, provoquée par la distillation, ce qui serait conforme à l'instabilité bien connue de cet oxy-acide.

Ceci explique pourquoi par saponification soit du résidu neutre, soit du résidu acide, les produits identifiables que l'on obtienne soient presque exclusivement de l'acide oléique et de l'acide dioxystéarique.

<sup>20</sup> Grignard. Traité de Chimie org., Tome XVI, p. 810.

## Récapitulation

En additionnant les différents résultats de l'analyse de la partie acide et de la partie neutre, la composition du produit d'oxydation est la suivante :

Oléate de méthyle inchangé	23,9 %
Dioxyoléate de méthyle	13,4 %
Pelargonate de méthyle	7,0 %
Oenanthate de méthyle	6,5 %
Acide oléique	4,8 %
Acide azélaïque	3,3 %
Acide oenanthique	2,9 %
Acide subérique	2,0 %
Acide sébacique	1,1 %
Acide propionique	0,2 %
	65,1 %

Cette récapitulation des composantes identifiées n'atteint donc que 65 % du produit d'oxydation. Cela provient du fait que nous n'avons tenu compte, dans les différentes fractions, que de la partie identifiée. Cela revient donc à dire que 35 % du produit d'oxydation n'a pas pu être identifié. En cela nous ne nous écartons pas des auteurs de travaux similaires, qui n'ont la plupart du temps pas identifié une partie aussi grande de leur produit d'oxydation. D'autre part, notre technique d'analyse était alors à ses débuts, et dans la suite de ces travaux, nous avons obtenu des bilans plus complets encore.

Voici les résultats obtenus par *Patrick et Emerson* (loc. cit. 13), dans l'oxydation de l'oléate d'éthyle, sous pression, par l'air, à 110°-120°.

Durée en heures	Pression kg/cm <sup>2</sup>	Produits de scission % en poids	Sous-produits à P.E. élevé %	Résines %	Produit de départ récupéré
6	3,02	17,8	57,4	11,1	10,3
12	3,02	25,9	45,2	12,1	6,9
18	3,02	29,3	46,8	12,3	3,7
6	6,04	20,5	47,1	14,6	14,5
12	6,04	27,7	45,5	14,5	5,4
24	6,04	32,4	35,8	21,2	3,1

Remarquons que ces chiffres, que nous donnons à titre d'orientation, et qui présentent un intérêt certain dans le cadre des travaux dont ils résultent, (l'étude de l'influence de la pression, de la température et de la durée) n'ont pas une bien grande valeur comparative pour notre travail. En effet, comme nous l'avons déjà dit, les auteurs ont opéré catalytiquement et sous pression, et l'oléate qu'ils ont utilisé contenait 27 % de composés étrangers, dont 13 % de linoléate d'éthyle qui influence notablement la formation de produits de scission et de produits de polymérisation.

## 11. Deuxième oxydation de l'oléate de méthyle

Comme nous l'avons déjà dit, la deuxième oxydation que nous avons entreprise avait pour but de déterminer l'influence de la grosseur des bulles d'O<sub>2</sub> sur l'ensemble des phénomènes d'oxydation.

A cet effet, nous nous sommes appliqués à maintenir toutes les conditions expérimentales exactement semblables à celles de la première oxydation, à la seule exception du système adductif d'O<sub>2</sub>, qui était cette fois, constitué par un tube de verre de Ø intérieur de 3,7 mm., alors que lors de la première oxydation il comportait un diffuseur en verre fritté G 3.

Cette oxydation est faite sur 1,281 Mole (382 g.) d'oléate. La quantité d'O<sub>2</sub> fourni est de 72 l. La durée de 24 h. 15 min., et le débit moyen de 2,97 l. /h.

La but de cette seconde oxydation étant comparatif, les résultats ressortent déjà presque entièrement des courbes comparatives.

De plus, nous avons fait, non pas une analyse détaillée du produit de réaction comme la première fois, mais seulement une séparation des principaux constituants déjà identifiés, afin de compléter la comparaison par le dosage des principaux produits et surtout de l'oléate intransformé.

Subsidiairement, nous avons profité du produit de réaction que nous avions à notre disposition pour faire un essai de méthode, essai dont nous parlerons plus loin.

### Bilan

Produit de réaction	355 g.	Produit de départ	382 g.
Prélèvements et pertes	39 g.	11,7 l. O <sub>2</sub> absorbé	16,7 g.
		A déduire CO <sub>2</sub>	— 1,2 g.
	<u>394 g.</u>		<u>397,5 g.</u>

L'extraction des acides libres par le carbonate donne :

	2me oxydation	1re oxydation
Acides libres	3,8 %	44,0 %
Partie neutre	93,5 %	53,9 %
Pertes	2,7 %	2,1 %

Pour retrouver l'oléate inchangé, nous avons distillé cette partie neutre. Le vide était cette fois produit par une pompe à huile, ce qui est un gros avantage sur la trompe à Hg dont le débit est trop faible et qui n'établit pas la pression lue à la jauge jusqu'au dessus du liquide à distiller. Cette pompe à huile nous a permis de travailler avec des pressions de 0,3 - 0,05 mm Hg.

Cette distillation, faite sur 150 g. de substance dans un ballon Claisen à colonne Vigreux de 20 cm. a donné :

Fraction 1	3,4 g.	2,7 %	Kp <sub>0,3</sub> : 24 - 148°
Fraction 2	88,9 «	59,3 %	Kp <sub>0,3</sub> : 149 - 155°
Fraction 3	14,1 «	8,7 %	Kp <sub>0,3</sub> : 160 - 174°
Résidu	39,2 «	25,6 %	
Pertes	5,5 «	3,7 %	

Fraction 1 I.A. : 23,6 I.E. : 232,4 I.I. : 64,2

Cette fraction contient déjà, à côté de l'œnanthate de méthyle, une forte proportion d'oléate inchangé. Cependant, vu sa faible quantité, il ne vaut pas la peine de la rectifier.

Fraction 2 I.A. : 1,9 I.E. : 197,4 I.I. : 75,7 I.acet. : 16,33

Rectifiée dans les mêmes conditions que la distillation principale, cette fraction a montré qu'elle contenait, à côté d'une faible proportion d'ester de P.M. inférieur (proabl. œnanthate) 88 % d'oléate et 5 % de dioxystéarate de méthyle. Il convient de noter que l'oléate ainsi obtenu était strictement incolore, ce qui ne nous était pas arrivé jusque-là.

Fraction 3 I.A. : 2,3 I.E. : 191 I.I. : 69,2 I.acet. : 41

Ce qu'il en reste après la détermination des indices est insuffisant pour tenter de le rectifier, mais les indices montrent qu'il s'agit de 82 % d'oléate et 18 % de dioxystéarate.

Résidu : (Fraction non distillable) I.A. : 3,5 I.E. : 218 I.I. : 81,9 I.acet. : 92,4

Son I.I. semble indiquer qu'il consiste presque exclusivement en oléate, mais son I.acet. d'autre part montrerait la présence d'env. 32 % de dioxystéarate. Il y a donc là un point à éclaircir, et c'est pour cette raison que nous avons fait un essai de la méthode de J. Petit dont nous parlons plus loin. Nous pouvons en tous cas compter dans ce résidu 65 % d'oléate.

*Conclusion.* En résumé, nous aurons, tous calculs faits, le tableau de comparaison suivant ; pour les principaux produits de réaction :

	2e oxydation	1re oxydation
Acides libres formés	3,8 %	44,0 %
Oléate inchangé	72,8 %	28,7 %
Dioxystéarate	11,0 %	13,4 %
Esters inférieurs	1,0 %	13,5 %

La comparaison de ces chiffres et des courbes données plus haut, montre que la division de l'O<sub>2</sub> par le diffuseur frité G 3 a pour effet d'accélérer env. 3-5 fois l'oxydation. En outre, la faible différence de pourcentage de dioxystéarate montre bien que c'est là le premier produit d'oxydation qui est lui-même scindé par la suite.

*Essai de la méthode de J. Petit pour identifier les composantes du résidu sus-mentionné.*

Cette méthode<sup>21</sup> consiste à traiter le mélange d'esters par le bromure d'éthylmagnésium, ce qui fournit des alcools tertiaires qui se déshydratent par simple distillation. L'avantage de cette méthode, est que les hydro-carbures éthyléniques ainsi formés sont facilement distillables.

<sup>21</sup> C.R. 1945, Tome 220, p. 829-830.

Cependant il convient de remarquer que l'auteur a appliqué cette méthode à des esters saturés (diesters de diacides). Bien que les hydrocarbures qu'il a ainsi obtenus aient en un P.M. de 600 env., leur distillation se passait sans décomposition ni polymérisation, et ceci entre 275 et 305°, ce qui n'a pas été notre cas, comme le montreront les P.M. des fractions que nous avons obtenues. Il faut en rechercher la cause dans le fait que notre produit comportait des esters non-saturés et des esters possédant des groupements hydroxyles.

Nous avons 50 g. de résidu, non distillablement, (p. 32.) de P.M. moyen 300, calculé d'après l'I.S., ce qui fait 0,167 Mole. Ceci nécessitait donc 0,334 Mole de magnésien. De plus, les groupements hydroxyles, pour leur part exigeaient, calculs faits 0,117 Mole de magnésien. En tout, la quantité nécessaire de  $C_2H_5MgBr$  était 0,451 Mole.

Nous avons travaillé avec 0,8 Mole de magnésien, (excès 85 %) préparé à partir de 20 g. Mg. et 87 g.  $C_2H_5Br$  dans 200 cc. éther abs.

Nous y ajoutons goutte à goutte les 50 g. de résidu dissous dans 50 cc. éther abs. et la réaction s'amorce d'elle-même dès le début. Ebullition 2 h. La masse pâteuse formée se dissout ensuite lentement dans l'HCl dil. (29 g. soit 115 cc. à 25 % et 100 cc  $H_2O$ ) ajouté goutte à goutte. Cette décomposition est régulière et dure env. 2 h.

Après décantation, lavage de la phase aqueuse avec 100 cc. éther, on rassemble les sol. étherées, les sèche et chasse l'éther. On obtient 55 g. de produit dont les constantes sont :

I.A. : 7,7 I.E. : 28,4 I.I. : 122 I.acet. 72,7

Ceci montre que notre produit de réaction comprend encore un peu d'esters inchangés, et que d'autre part, le produit du Grignard a déjà perdu de l'eau par suite du chauffage pour chasser l'éther, puisque l'I.I. a augmenté et que l'I.acet. a diminué au lieu d'augmenter.

Nous avons ensuite distillé ce produit du Grignard, sous 0,1 mm. de Hg dans un ballon Chaisen-Vigreux à colonne de 15. cm. et obtenu les fractions suivantes :

- Fraction 1	1,0 g.	Kp <sub>0,1</sub> :	28-150°
Fraction 2	11,5 g.	»	151-165°
Fraction 3	15,0 g.	»	166-236°
Fraction 4	10,5 g.	»	237-315°
Résidu	6,0 g.		

A l'examen, toutes ces fractions contenaient encore un peu d'ester (léger I.E.) et comme nous avons remarqué que le produit principal de toutes ces fractions était insol. dans l'alcool, nous les avons lavées en les agitant avec de l'alcool dans un entonnoir à décantation. Elles présentaient alors les constantes suivantes :

Fraction 1 Fraction de tête négligeable

Fraction 2 I.A. : 0,2 I.E. : 0,9 I.I. : 250 I.acet. : 21,6

Le P.M. calculé d'après l'I.I. serait :

avec 1 double-liaison	101,5
» 2 » »	203,5
» 3' » »	305
» 4' » »	405

Mais, d'autre part, le P.M. calculé par cryoscopie dans le benzène est de 336.

On peut donc difficilement tirer une conclusion de ceci, car on ne voit pas comment il se serait formé un corps à 3  $\Delta$ .

*Fraction 3* Nous l'avions d'abord laissée de côté pour examiner en premier lieu la fraction 4 et le résidu, espérant que ces produits de P.E. plus haut apporteraient des éclaircissements. Mais comme nous avons constaté qu'il n'en était rien, nous n'avons pas voulu perdre de temps à examiner encore cette fraction.

*Fraction 4* I.I. : 242 I.acet. : 19,2  
P.M. d'après l'I.I. avec 4 double-liaisons 420  
P.M. par cryoscopie 504

*Résidu* I.I. : 203 I.acet. : 18,4  
P.M. par I.I. avec 6 doubles-liaisons 752  
» » » » 7 » » 876  
P.M. par cryoscopie 835

Nous voyons qu'il s'agit probablement du même produit qui polymérise. Mais la réaction de Grignard qui devait créer une double-liaison semble en avoir créé deux ou plus. Cela est probablement dû aux groupements hydroxyles qui ne sont pas altérés par la réaction de Grignard elle-même, mais ont donné une double-liaison par perte d'une molécule d'eau. Il est alors compréhensible que de tels composés, comprenant plusieurs doubles-liaisons polymérisent comme nous l'avons constaté.

### III. Oxydation de l'acide oléique

Cette oxydation a été faite exactement dans les mêmes conditions que la première oxydation de l'oléate de méthyle.

Remarquons cependant que, au fur et à mesure de l'oxydation, la mousse devient de plus en plus abondante, ce qui nous a obligé, vers la fin de l'opération, à diminuer le courant d'oxygène, si bien que le débit moyen est de 2,33 l./h. contre 2,93 pour l'oléate. Pour conserver autant que possible la ressemblance avec les autres oxydations, nous avons un peu augmenté la durée (27 h. 42 min. contre 24 h. 45 min.) et la quantité d'oxygène fourni est un peu inférieure (66,4 litres contre 72,0 l.).

Pour comparer avec nos résultats nous citons les chiffres obtenus par Skellon (réf. 2) dans l'oxydation de l'acide oléique par l'O<sub>2</sub> pur et sec à 100°.

Le produit d'oxydation, après 260 heures (l'auteur n'indique malheureusement ni la quantité d'O<sub>2</sub> fourni, ni le débit) présentait les indices suivants :

I.I. : 11 I.A. : 146 I.E. : 189 I.S. : 335

On ne peut donc pas bien comparer ces chiffres avec les nôtres, puisque notre oxydation est beaucoup moins poussée, mais l'I.A. dont il donne la courbe de variation, était après 30 h. de 160 et le nôtre après 27 h. 42 min. 160.

Lorsqu'en fin de rapport nous donnerons les pourcentages des composantes de notre produit d'oxydation, nous citerons aussi ceux de cet auteur, ainsi que ceux d'Ellis.

#### Bilan

Produit de réaction	394 g.	Produit de départ	362 g.
Prélèvements		39,8 l. O <sub>2</sub> absorbé	56,8 g.
et pertes	15 g.	CO <sub>2</sub> dégagé	— 7,9 g.
	<hr/> 409 g.		<hr/> 411,0 g.

#### Analyse

*Eau.* Par décantation du produit d'oxydation, nous avons obtenu 7 g. d'eau, ce qui fait 1,8 %.

*Lactones.* L'apparition d'un indice de saponification étant vraisemblablement due à la formation de lactones, il nous sembla intéressant d'essayer d'isoler ces produits neutres.

Nous avons donc opéré une extraction par agitation de 24 h. avec 1000 cc. de sol. 2 N de carbonate, faite sur 215 g., tout en n'ignorant pas que la résistance à la saponification de tels produits était très incertaine. En effet, la quantité ainsi isolée (6,8 g.) est très inférieure à celle qu'indique l'I.S.

Ce produit avait les indices suivants :

I.S. : 206 I.I. : 65,5 I.acet. 107,5

Par saponification, on obtient un solide blanc (1,8 g.) de P.F. 127° (acide dioxystéarique brut) et un liquide jaune (2,1 g.) de I.I. : 87 (acide oléique).

Ce produit neutre était-il un ester oléique (mono) de l'ac. dioxystéarique, on ne peut l'affirmer. Les indices d'un tel ester seraient :

I.S. : 193 I.I. : 44 I.acet. : 76

De toutes façons, ce produit représente :

Ac. oléique	1,7 %	}	du prod. de réaction
Ac. dioxystéar.	1,4 %		

### Partie acide

L'extraction au carbonate, faite sur 215 g. de produit, avait donc donné 6,8 g. neutre et 204 g. acides (pertes 4 g.).

Pour en faciliter la distillation, nous avons méthylié ces acides (0,7 Mole) par 2 Moles méthanol abs. et avec 0,05 Mole acide sulfurique conc. Chauffage à reflux 15 h. et agitation mécanique. Obtenu 172 g. esters (rend. 83 %).

Ce mélange d'esters a été ensuite distillé, d'abord sous pression ordinaire, puis sous 10 mm. et enfin sous 0,1-0,5 mm. On a obtenu :

Fraction A	4,0 %	6,9 g.	Kp <sub>720</sub> :	34-80°	}	liquide	Colonne Vigreux de 15 cm.
Fraction B	3,5 %	6,0 g.	Kp <sub>10</sub> :	66-84°			
Fraction C	14,8 %	25,4 %	Kp <sub>0,1</sub> :	62-144°			
Fraction D	12,9 %	22,2 g.	Kp <sub>0,5</sub> :	145-174°			
Fraction E	6,1 %	10,5 g.	Kp <sub>0,2</sub> :	167-190°			
Résidu F	58,7 %	101,0 g.				(liquide + solide sans colonne)	

Les fractions A, B, C et D ont ensuite été rectifiées, en ajoutant chaque fois le résidu à la fraction suivante. Quant à E. et F, ils ont été traités différemment, comme on le verra par la suite.

*Fraction A.* Rectifiée, donne à côté d'éther et d'eau (restes de la méthylation) une sous-fraction.

A<sub>1</sub> Kp 66-75° I.A. : O I.S. : 62 I.acet. : 893

C'est de nouveau, comme lors de l'oxydation de l'oléate, l'azéotrope méthanol-propionate de méthyle. Ce qui fait (calculé au moyen de l'I.acet et de l'I.S.) :

Acide propionique 0,2 % du prod. de réaction

*Fraction B.* Rectifiée, livre une seule sous-fraction dont les constantes sont :

Octanoate de méthyle

I.S. 344	I.S. 354
Kp <sub>10</sub> : 80-90°	Kp <sub>15</sub> : 83°

C'est de l'octanoate de méthyle, ce qui fait :

Acide octanoïque 3,5 % du prod. de réaction

*Fraction C.* Rectifiée, donne les sous-fractions :

C <sub>1</sub> 40,5 %	Kp <sub>0,05</sub> :	60-86°	I.S. : 442
C <sub>2</sub> 30,8 %	"	90-106°	I.S. : 332
C <sub>3</sub> 20,9 %	"	107-118°	I.S. : 258

Ces trois sous-fractions ont été saponifiées, et ont ainsi donné des acides solides.. Les trois contenaient, d'une part, un même acide non hydrosoluble, dont il sera parlé un peu plus loin, et d'autre part des diacides hydrosolubles, qui ont été cristallisés dans l'eau, et qui sont :

Dans C<sub>1</sub> P.F. : 101°, I.A. : 562 (azélaïque 106° et 596)

C'est de l'acide azélaïque brut, contenant un peu d'ac.subérique comme le montre l'I.A. un peu faible.

Dans C<sub>2</sub> P.F. : 104°, I.A. : 576

C'est de nouveau de l'ac. acélaïque brut.

Dans C<sub>3</sub> traces d'ac. de P.F. : 140. Probablement de l'ac. sébacique, mais quantité négligeable.

Ces diacides représentent, calculs faits :

Ac. azélaïque et subérique 5,5 % du prod., oxyd.

L'acide non hydrosoluble, qui était le même pour les trois sous-fractions a été rassemblé. Brut, il constitue le

7,1 % du prod. de réaction.

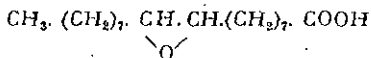
Nous l'avons cristallisé dans le méthanol 90 %. Il représente alors les constantes suivantes :

P.F. 44°, I.A. 223 I.I. (Wijs) 9,2 I.I. (Hübl) 7,9  
I.acet. : 206

Son P.M. calculé d'après l'I.A. serait 251  
» » l'I.acet » 209 pour 1 OH  
417 » 2 OH

Aucun mono-oxyacide de cette longueur de chaîne (env.) n'a un P.F. dans le voisinage de 44° (tous en dessus de 70°).

L'acide oxydo-oléique, isolé par Ellis<sup>22</sup> aussi bien dans le produit d'oxydation de l'ac. oléique que dans celui de l'oxydation de l'acide oléique; a un P.F. de 55,8°. Son isomère, l'ac. oxydo-oléique, que Ellis a synthétisé, mais n'a pas retrouvé dans le produit d'oxydation de l'ac. oléique, a un P.F. de 58°. Tous deux ont la formule :



Il pourrait se faire que notre acide de P.F. 44° soit un de ces deux isomères. Nous avons alors, en vue de purifier cet acide, opéré une deuxième cristallisation dans le méthanol 90 %, mais le P.F. est demeuré exactement 44°.

Nous avons découvert par la suite, que Farmer (réf. 12) lorsqu'en vue de les identifier, il hydrogène les hydroperoxydes obtenus par oxydation de l'ac. oléique, obtient, à part les acides 9- et 11-mono-hydroxystéariques, un acide de P.F. 44°, qu'il démontre être un mélange, de 55 % d'acide oxydo-oléique et 45 % d'acide dioxystéarique.

<sup>22</sup> Biochem. J. 26 (1932), 791 et 30 (1936) 753.

C'est probablement de ce même mélange qu'il s'agit chez nous, et, comme il représente le 7,1 % du produit d'oxydation, il se répartirait ainsi en 3,2 % de dioxystéarique, et 3,9 % d'oxydo-oléique, (ou son stéréo-isomère oxydo-élaïdique) ce qui confirmerait les résultats d'Ellis (voir page suivante) qui trouve 2,7 % de cet acide.

*Fraction D.* Rectifiée, elle donne deux sous-fractions :

D <sub>1</sub> 53 %	Kp <sub>0,02</sub> :	145-150°	I.S. :	202,3	I.I. :	81
D <sub>2</sub> 47 %	Kp <sub>0,02</sub> :	150-151°	I.S. :	194,5	I.I. :	73,8

Ces deux sous-fractions sont assez semblables, et sont toutes deux de l'oléate impur. Ceci nous fait :

Ac. oléique inchangé 12 % du prod. de réaction

*Fraction E.* Etait un mélange de solide et liquide. Nous l'avons filtrée.

Le solide, cristallisé dans de l'alcool 90 % a un P.F. 95-99°. C'est l'ester de l'ac. dioxystéarique de P.F. élevé. (Litt. 101°). Cela représente :

Ac. dioxystéarique de P.F. 132° 0,06 % du prod. oxyd.

Le liquide a les indices suivants :

I.I. : 41,7 (Hübl) et I.acet. 137.

C'est un mélange d'ac. oléique de la fraction précédente, et du solide ci-dessus, partiellement soluble dans l'ac. oléique, en parties à peu près égales. Ceci fait :

Ac. dioxystéarique de P.F. 132°	3,0 %
Ac. oléique inchangé	3,0 %

*Résidu F.* Nous avons saponifié tout le résidu, chassé l'alcool, acidifié puis traité par l'éther, dans lequel une partie est insoluble. Filtré. Obtenu solide blanc qui est de l'ac. dioxystéarique brut. P.F. 127-128°. Nous en avons cristallisé un échantillon dans le méthanol 80 % et le P.F. est 129°. Ceci représente :

Ac. dioxystéarique de P.F. 132° 7,3 % du prod. de réact.

La partie sol. dans l'éther est libérée de son éther, et abandonnée au froid. Après 24 h. un solide s'est séparé. Filtré. Obtenu un solide blanc, d'abord lavé à l'éther de pétrole. Cristallisé ensuite un échantillon dans l'alcool 50 %. P.F. 99°. C'est de l'Ac. dioxystéarique de P.F. 99° 4,1 % du prod. de réact.

Le liquide restant présente les indices suivants :

I.A. : 233,5 I.I. : 27,1 I.acet. 80,5  
P.M. (cryoscopie) 1137

L'I.acet. montre qu'il contient encore l'un ou les deux des oxy-acides précédents. D'autre part, le très grand P.M. prouve qu'il y a déjà une forte polymérisation.

Il s'agit probablement d'acide oléique ou de dioxystéarique déshydraté, qui, au cours des distillations, et sous l'effet catalytique des peroxydes qui se trouvent dans le produit de réaction, s'est polymérisé. Ce résidu polymérisé représente :

47,3 % du prod. de réact.

## RECAPITULATION

Acide oléique inchangé	16,7 %
Ac. dioxyoléique P.F. 132°	11,7
» » » 99°	4,1
Ac. azélaïque et subérique	5,5
Acide octanoïque	3,5
Acide propionique	0,2 %
Acide de P.F. 44°	3,2 % dioxyoléique
	3,9 % oxydo-oléique
Acide polymérisé	47,3
Eau	1,8 %
	97,9 %

*Skellon* (loc. cit.) avait obtenu après 260 h. d'oxydation de l'ac. oléique par l'oxygène pur et sec. sans catalyseur : (à 100°) :

Acide dioxyoléique de P.F. 132°	15 %
Acide nonanoïque	35
Acide en C <sub>18</sub> hydroxylé	10
Mélange d'acides de I.S. 226 et 264	20
Acides solides, solubles éther pétrole	14
Acide acétique	1
Acide formique	0,5 %
	95,5 %

*Ellis* (loc. cit.) après 22 h. d'oxydation de l'ac. oléique par l'oxygène, à 76°, sans catalyseur, obtient :

Ac. azélaïque et subérique	6,5 %
Ac. nonanoïque et octanoïque	3,1
Ac. oxydo-oléique	2,7
Huiles solubles dans l'éther pétrole	19,9
Autres produits huileux	51,5 %
	83,7 %

*En conclusion* de cette première partie, nous pouvons dire que :

Notre méthode d'oxydation nous a permis d'effectuer dans des conditions précises et bien reproductibles une observation de la marche de l'oxydation et une analyse des produits de réaction, toutes deux plus complètes que ce que l'on trouve dans la littérature à ce sujet.

La comparaison des deux oxydations de l'oléate de méthyle a mis en évidence l'influence de la division de l'oxygène, et subsidiairement a démontré que les acides dioxystéariques sont le premier stade de l'oxydation.

Le fait que les produits de scission que nous avons identifiés comportent 7, 8, 9 et 10 atomes de C, montre que la molécule ne se scinde pas seulement à sa double-liaison, ce qui est à l'appui de l'hypothèse de Atherton et Hilditch (cités p. 8) sur les deux modes différents de fixation de l'O<sub>2</sub> sur la molécule d'oléate de méthyle.

En même temps qu'il se forme des produits de scission de la molécule, il s'en forme d'autres à P.M. plus élevé qui sont susceptibles de polymériser. A ce propos il faut remarquer que notre méthode qui consiste à distiller le produit d'oxydation ne permet pas de déterminer si cette polymérisation se fait durant l'oxydation ou durant la distillation qui suit. Il est probable qu'elle commence déjà en cours d'oxydation, et que les distillations ultérieures l'accroissent.

## Deuxième partie

### OXYDATIONS DU 2-ETHYL-HEXENE(2)AL ET DE L'HEPTANAL

Les oxydations dont l'étude constituait la première partie de ce travail, faisaient suite à des recherches nombreuses dans ce domaine.

Ainsi l'oxydation de l'acide oléique vérifiait et complétait les relations de travaux, sinon identiques du moins semblables.

Les oxydations de l'oléate de méthyle, apportaient des résultats nouveaux, (puisqu'à notre connaissance aucun essai n'a été effectué dans ces conditions avec ce composé) à une série d'expériences similaires faites sur des composés chimiquement voisins.

Aussi avons-nous voulu, pour la seconde partie de ce travail, entreprendre une étude d'un genre semblable, mais qui serait inédite.

#### Aperçu de la littérature

On ne trouve dans la littérature aucune mention d'oxydations (par quelque oxydant que ce soit) du 2-éthyl-hexénal. Par contre, nous avons trouvé plusieurs relations d'oxydations, par l'oxygène pur, du crotonal. Ainsi :

En 1924, *Duchesne et Délépine* <sup>23</sup>) obtiennent, par la méthode du barbotage, à env. 70° et après 3-4 jours, 45-50 % d'acide crotonique (calculé sur l'aldéhyde et déduction faite de l'aldéhyde inchangé) à côté d'acide acétique (en quantité à peu près égale à l'ac. crotonique) et d'une masse résineuse acide, dont ils renoncent à s'occuper.

L'acidité du produit d'oxydation, calculée en ac. crotonique, dépasse 80 %, mais ne correspond aucunement à l'ac. crotonique formé, à cause des autres acides.

En outre ils notent une absorption de 1,1 - 1,07 atome O par Mole d'aldéhyde.

En 1932, *Young* <sup>24</sup>) en oxydant le crotonal par O<sub>2</sub>, par la méthode d'agitation en vase clos et à pression ordinaire et en maintenant la

<sup>23</sup> *Bl.* 1924 35 1311.

<sup>24</sup> *J. amer. chem. Soc.* 1932 54 2498.

température en dessous de 30° (si l'on ne refroidit pas, le mélange atteint 30-90°) obtient de l'acide crotonique, de l'acide acétique et une résine acide.

En 1943, L.N. Owen <sup>25</sup>) oxyde le crotonal par O<sub>2</sub>, en vase clos, à 20°, sans et avec différents catalyseurs. Par oxydation sans catalyseurs, il a obtenu le plus grand rendement en acide crotonique, (mais ne dit pas combien) mais ce rendement ne correspond pas du tout à l'oxygène absorbé : 0,4 - 0,6 Mole par Mole d'aldéhyde.

Il identifie d'autre part, l'acide acétique et l'acide dl-2,3-dioxybutyrique.

Dans une série de travaux inédits, exécutés à notre Institut en 1945 et 46, A. Perret et A. Estoppey avaient étudié l'oxydation du 2-éthylhexanal, par l'oxygène gazeux, avec et sans catalyseurs.

Il nous semble intéressant d'établir une comparaison entre ces oxydations, du moins les non-catalytiques, et les nôtres, puisque la seule différence entre elles, réside dans la présence ou l'absence de la double-liaison en β. C'est pourquoi nous résumons aussi ici leurs résultats :

Au cours de 3 oxydations par passage de O<sub>2</sub> gazeux à travers l'aldéhyde, à 75°-85°, ces auteurs ont obtenu, de 42 à 53 % d'acide 2-éthylhexanoïque et 30 % de corps neutre (comprenant l'aldéhyde non transformé, et de l'éthyl-butylcétone.

### *Comparaison*

Comme on le voit, ces différentes relations, nous apportent des éléments de comparaison avec nos expériences, qui ne sont que partiels. En effet, le crotonal possède bien en commun avec le 2-éthylhexanal la double-liaison conjuguée avec le carbonyle, mais n'a par contre pas de ramification, différence d'autant plus notoire que la ramification du 2-éthylhexanal se trouve sur un C de la double-liaison.

Les acides crotonique et acétique isolés par ces auteurs correspondent aux acides 2-éthylhexanoïque et butyrique que nous trouvons dans les produits d'oxydation du 2-éthylhexanal.

S'il est évident que dans notre cas, lors de la scission dont résulte l'acide butyrique, l'autre C de la double-liaison ne peut pas, étant secondaire, s'oxyder en carboxyle, il est intéressant de noter que ces

<sup>25</sup> J. chem. Soc. 1943, 463-68.

auteurs n'ont pas trouvé, parallèlement à l'acide acétique formé, de l'acide oxalique. Il est probable que la seconde moitié de la molécule de crotonal participe, dès la scission, à des réactions successives dont la résine acide qu'ont trouvée ces auteurs, serait un des produits.

Quant à l'acide dl-2,3-dioxybutyrique isolé par Owen, nous n'avons pas trouvé son terme correspondant, (du moins pas isolé). Nous trouvons des oxy-acides, mais plus ou moins déshydratés, et partiellement étholisés. Il faut en voir la raison dans le fait que nos oxy-acides, ayant un P.M. plus élevé, nécessitent pour leur distillation une température plus élevée, ce qui occasionne leur décomposition. De plus, Owen effectue son oxydation à 20° tandis que nous faisons la nôtre à 80°, température qui favorise probablement déjà cette déshydratation et cette étholisation.

Autre et dernière comparaison : l'absorption d'O<sub>2</sub>. Délépine note 0,5 Mole et Owen 0,4 - 0,6, tandis que nous constatons un plafond d'absorption à 1 Mole O<sub>2</sub> pour 1 Mole aldéhyde. Mais le fait que ces auteurs retrouvent après l'opération, de l'aldéhyde inchangé montre qu'ils n'ont poussé leurs oxydations aussi à fond que nous, et par conséquent, l'absorption d'O<sub>2</sub> qu'ils notent ne peut pas donner de renseignements stoechiométriques sur l'ensemble des réactions.<sup>1)</sup>

---

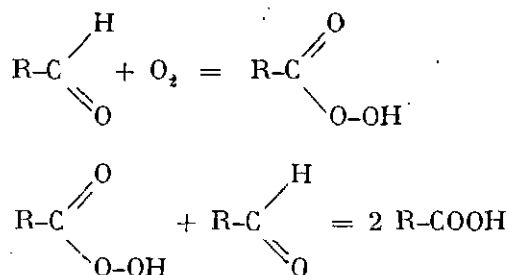
<sup>1)</sup> En comparant avec les nôtres les résultats de Perret et Estoppey, on voit que : Le taux de transformation de l'aldéhyde en acide ne semble pas être influencé par la présence ou l'absence de double-liaison.

La vulnérabilité du C portant la ramification est très marquée dans les deux cas. C'est lui qui est oxydé après disparition du groupement fonctionnel.

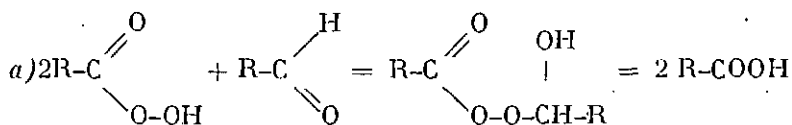
Les deux aldéhydes subissent semblablement les oxydations de leurs carbonés 1 et 2 : mais à partir de là, leur comportement est différent. En effet, c'est à ces deux actions que se bornent les phénomènes oxydatifs dans le cas de l'héxanal, tandis que dans notre cas, la double-liaison est encore un point faible de la molécule qui est oxydé.

*Discussion du mécanisme de la réaction*

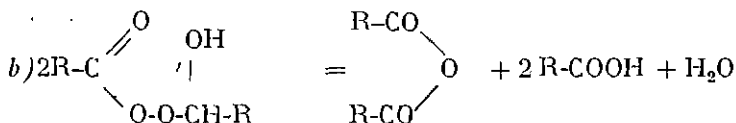
Le premier stade de l'oxydation du groupement carbonyle en carboxyle est connu depuis longtemps. <sup>26, 27, 28.</sup>



A. Rieche <sup>29</sup> admet 2 possibilités :



qui est le mécanisme uniformément admis, et



si l'on opère en présence d'un déshydratant.

A l'appui de b), il cite le brevet F.P. 781326 <sup>30</sup> qui permet la préparation d'anhydrides d'acides (anh. propionique, butyrique, benzoïque, oenanthique) par oxydation des aldéhydes correspondants, par des gaz contenant O<sub>2</sub> ou O<sub>3</sub>, dans des conditions spéciales assurant la déshydratation.

<sup>26</sup> Engler, B 30 1669 (1897).

<sup>27</sup> Bach, C.r. 124 951 (1897).

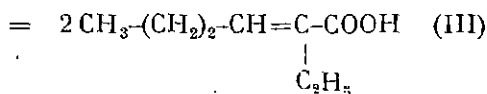
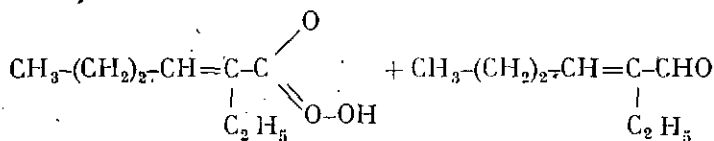
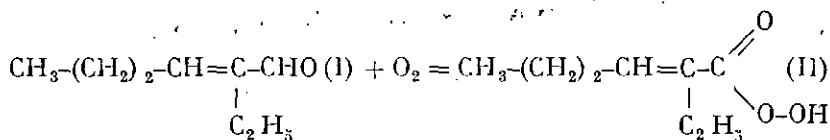
<sup>28</sup> A. Rieche, C 1938 I 1966.

<sup>29</sup> A. Rieche, C 1939 I 4175.

<sup>30</sup> C 1935 II 2446.

Dans le cas de l'*heptanal*, le mécanisme classique ci-dessus semble être presque exclusivement le seul qui soit entré en jeu; puisque 2,4 % seulement du produit d'oxydation est différent de l'acide correspondant et l'aldéhyde initial. De plus, la quantité d'O<sub>2</sub> absorbé correspond exactement (dans les limites de l'exactitude expérimentale) à l'acide formé.

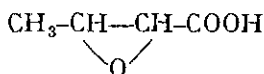
Dans le cas du 2-éthyl-hexéanal, la formation de l'acide 2-éthyl-hexénoïque suit aussi ce mécanisme :



Pour le mécanisme d'oxydation de la double-liaison, nous pouvons admettre 2 actions différentes :

A. Le peracide (II) dont l'existence, à la suite des auteurs cités, peut être considérée comme certaine, va porter son action oxydante, outre sur l'aldéhyde, sur la double-liaison de l'acide (III) déjà formé, et cela selon un mécanisme analogue à celui qu'ont prouvé *Braun*<sup>31</sup> et *N. Prileschajew*<sup>32</sup>.

*Braun*<sup>31</sup> en oxydant l'acide crotonique par l'acide perbenzoïque obtient l'acide 2,3-dioxybutyrique et admet comme produit intermédiaire l'acide β-méthylglycidique.



qu'il a par la suite isolé et identifié à un acide de synthèse.<sup>33</sup>

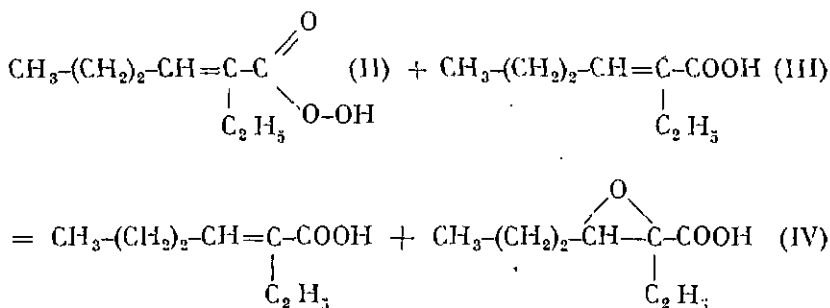
<sup>31</sup> J. amer. Chem. Soc. 1929 51 228.

<sup>32</sup> B 42 4811 (1909).

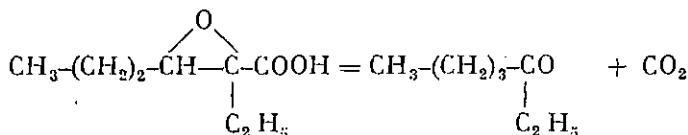
<sup>33</sup> J. amer. Chem. Soc. 1930 52 3185.

Prileschajew <sup>32</sup> obtient, par oxydation à l'acide perbenzoïque, des composés à cycle oxyde d'éthylène, à partir de toute une série de composés éthyléniques : octylène, diisobutylène, décylène, alcool allylique, géranol, linalol, citral, citronellal, limonène, et pinène.

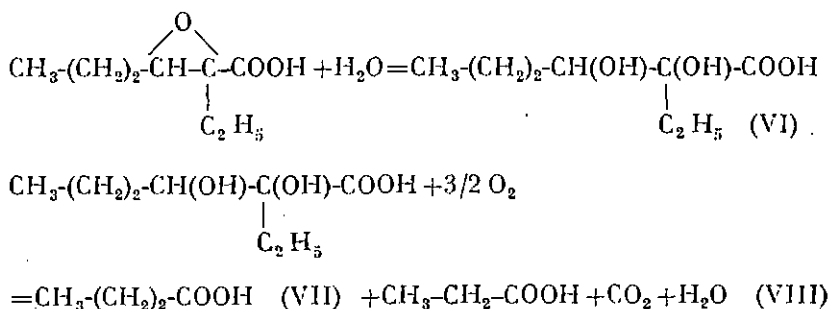
Ceci nous autorise à admettre que notre peracide (II) oxydant la double-liaison de (III) conduira à l'acide  $\alpha$ -éthyl- $\beta$ -propyl-glycidique (IV)



Une transposition et scission de (IV) expliquerait la formation de l'éthyl-butyl-cétone (V)

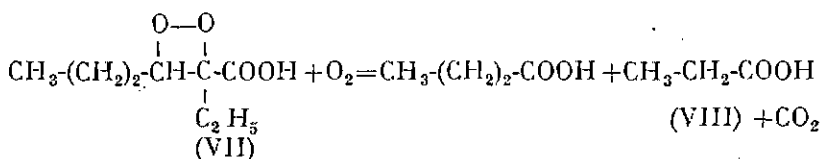
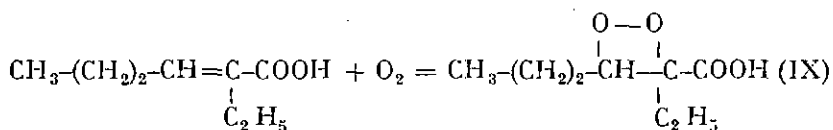


D'autre part, l'addition d'eau sur (IV) conduit au (VI) dioxy-acide, qui par oxydation, donne les acides butyrique (VII) et propionique (VIII) et régénère l'eau :



B. D'autre part, un autre mécanisme pourrait expliquer la formation des acides butyrique et propionique :

La théorie classique de fixation de l'oxygène sur la double-liaison, avec formation sur celle-ci d'un peroxyde (IX). Ce dernier, par une nouvelle oxydation, donnerait aussi les 2 acides :



Cependant, il convient d'observer que, le mécanisme de la réaction est certainement complexe, ces différentes actions se superposent et se compliquent d'actions secondaires.

Un fait pourtant semble indiquer que le mécanisme impliquant (IV) prédomine sur celui impliquant (IX) : c'est le fait que l'absorption d'O<sub>2</sub> est de 1 Mole pour 1 Mole aldéhyde. C'est là probablement le mode principal d'action. Cependant, comme il y a formation d'acide (III) ce qui ne nécessite que ½ Mole O<sub>2</sub>, il faut donc qu'il y ait aussi d'autre part une réaction exigeant plus de 1 Mole O<sub>2</sub>, et ce serait celle qui forme le peroxyde (IX).

Des essais postérieurs à ce travail, effectués à l'Institut de Chimie de Neuchâtel, ont démontré que l'acide 2-éthylhexène(2)oïque n'était pas oxydable dans des conditions semblables à celles de nos expériences, et même en présence de différents catalyseurs. On le retrouvait intact après plusieurs heures de barbotage de O<sub>2</sub>.

Il est donc bien démontré que l'intermédiaire du groupement carbonyle est indispensable à assurer le transport de l'oxygène sur la double-liaison.

## PARTIE EXPERIMENTALE

Les oxydations qui font l'objet de cette deuxième partie ont été effectuées dans des conditions strictement semblables à celles des oxydations de la première partie, à la seule différence que nous avons adopté 80° comme température de réaction.

### *Les produits de départ*

Le 2-éthyl-hexène(2)al, synthétisé dans notre Institut, a été, avant son emploi rectifié sous 10 mm Hg, avec une colonne Vigreux de 150 cm. de hauteur.

La fraction utilisée a les constantes suivantes :

$$K_{p_{10}} : 59,2 - 59,4^{\circ} \quad D_{15} : 0,851 \quad n_{D}^{19} : 1,4570$$

Semicarbazone P.F. 152°

Ne donne pas de composé bisulfite.

Nous avons trouvé dans la littérature les constantes suivantes pour ce composé<sup>34</sup>:

$$K_{p_{12-14}} : 62-66^{\circ} \quad D_{4}^{\circ} : 0,8528$$

Semicarbazone P.F. 150-151°

Nous avons également examiné le comportement de cet aldéhyde, lors de la détermination de différents indices :

1. Il est dosable par son groupement fonctionnel : Une méthode au chlorhydrate d'hydroxylamine utilisée dans notre Institut donne les résultats suivants :

$$I : 99,8 \% \quad II : 100,4 \%$$

2. Il n'influence pas sensiblement la détermination de l'indice d'acétyle, par la méthode anhydride acétique-pyridine.
3. Cet aldéhyde est dosable par sa double-liaison :  
La méthode bromate - bromure de K donne les résultats suivants :

$$I : 99,8 \% \quad II : 99,2 \%$$

4. Par contre, il fausse la détermination de l'I. S. :  
En effet, chauffé à reflux avec KOH alcool n/2, cet aldéhyde donne :

$$\begin{array}{l} \text{après reflux de 1 heure : I.S. : 22,8} \\ \text{» » » 4 » » 43} \end{array}$$

Ceci est probablement dû à un effet de Cannizaro. Il faudra tenir compte de cette anomalie, lors de l'examen de certaines fractions.

<sup>34</sup> C 1937 I 4774.

### Les oxydations

Nous avons effectué 3 oxydations avec le 2-éthyl-hexéнал.

*Oxydation d'orientation, du 2-éthyl-hexéнал.* Afin de se rendre compte, de l'allure générale de l'oxydation, et afin de choisir entre l'air et l'oxygène pur, comme oxydant, nous avons d'abord fait une oxydation par O<sub>2</sub> pur, sur 100 g. (0, 704 Mole) de produit, dans le petit oxydator.

Un essai semblable, avec l'air comme oxydant, n'a pas pu être mené à chef, car des difficultés techniques l'ont empêché : en utilisant une trompe à'eau, pour aspirer l'air à travers le système, le débit d'air n'était pas du tout régulier ; et en utilisant un petit compresseur, on obtenait une pression insuffisante à assurer le débit voulu.

Cet essai a donc été abandonné, et l'oxydant choisi fut l'O<sub>2</sub> pur. Cependant, ce début d'oxydation nous a permis de constater que l'absorption d'O<sub>2</sub>, à débit égal d'air et d'O<sub>2</sub>, n'est de loin pas 5 fois moindre avec l'air.

L'oxydation d'orientation ayant montré que la courbe de variation d'I.A. monte d'abord régulièrement jusque vers 220, pour n'augmenter ensuite que très peu, nous avons, lors de la première oxydation principale interrompu l'opération correspondant au début du palier de cette courbe, afin d'éviter autant que possible la destruction oxydative de l'acide formé.

Dans une seconde oxydation, nous avons par contre continué l'opération durant un temps triple de celui de la première oxydation (33 heures contre 12,5).

#### Résumés des tableaux synoptiques des résultats expérimentaux

##### I. Oxydation d'orientation du 2-éthyl-hexéнал

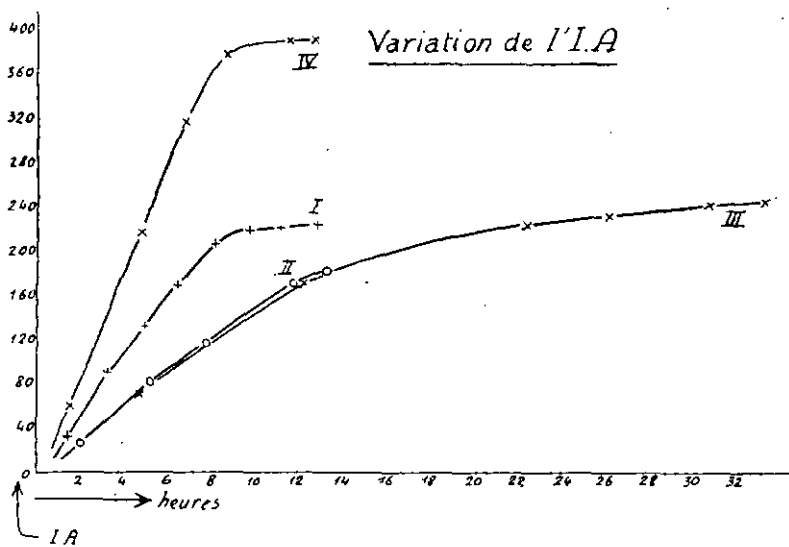
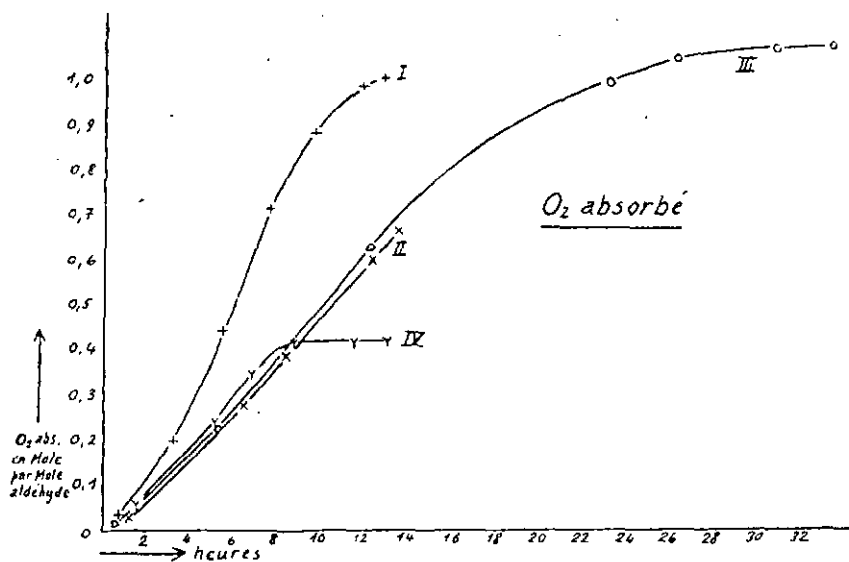
Temps, en heures	O <sub>2</sub> fourni, en litres	Gaz (O <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub> ) dégagé, en litres	O <sub>2</sub> absorbé, en Mole par Mole d'aldéhyde	CO <sub>2</sub> dégagé, en Mole par Mole d'aldéhyde	I.A.
0,0					0
0,67	2,07	1,54	0,033	0,001	
1,42	4,83	2,93	—	—	36,7
3,22	9,83	6,79	0,200	0,017	90,7
4,92	14,96	9,44			131,8
5,49	16,90	10,22	0,445	0,041	
6,43	19,99	11,64			169,5
7,60	23,72	13,13	0,713	0,075	
8,10	25,24	13,84			208,0
9,65	29,88	17,04	0,881	0,107	219,5
11,10	34,17	20,33			222,7
11,85	36,55	22,40	0,984	0,131	
12,76	39,41	24,96	1,006	0,138	225,5

II. Première oxydation du 2-éthyl-hexéanal

Temps heures	O <sub>2</sub> fourni, litres	Gaz (O <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub> ) en litres	O <sub>2</sub> absorbé, en Mole par Mole d'aldéhyde	CO <sub>2</sub> dégagé, en Mole par Mole d'aldéhyde	I.A.
0,0					
1,27	6,06	3,76	0,028	0,001	0
2,01	9,43	5,32			26,8
5,17	26,29	9,86			81,0
6,50	33,08	11,46	0,278	0,012	
7,75	40,37	13,09			117,7
8,43	43,74	13,87	0,386	0,018	
11,75	63,09	19,36			172,0
12,35	66,31	20,31	0,600	0,035	
13,17	71,28	21,82			184,3
13,50	73,03	22,40	0,663	0,040	

III. Deuxième oxydation du 2-éthyl-hexéanal

Temps, en heures	O <sub>2</sub> fourni, en litres	Gaz (O <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub> ) dégagé, en litres	O <sub>2</sub> absorbé, en Mole par Mole d'aldéhyde	CO <sub>2</sub> dégagé, en Mole par Mole d'aldéhyde	I.A.
0,0					
0,60	2,79	1,77	0,012	0,0002	
4,67	24,52	9,45			70,0
5,35	29,41	10,61	0,223	0,011	
12,17	73,15	22,22	0,628	0,056	172,0
22,42	135,58	59,44			224,7
23,10	138,88	61,87	0,993	0,126	
26,17	154,71	73,38	1,049	0,134	232,3
30,67	175,95	93,11	1,073	0,142	241,5
33,17	188,57	105,33	1,081	0,146	244,5
33,34	189,48	106,08	1,082	0,147	



- Courbes I : oxydation d'orientation, du 2-éthyl-hexénal
- Courbes II : première oxydation du 2-éthyl-hexénal
- Courbes III : deuxième oxydation du 2-éthyl-hexénal
- 、 Courbes IV : oxydation de l'heptanal.

### Analyse des produits d'oxydation

La méthode générale de séparation est la même que celle que nous avons utilisée dans les travaux précédents.

1. Séparation acide - neutre par extraction des acides à la soude caustique 10 %.
2. Distillation des 2 groupes ainsi obtenus.
3. Rectification des fractions de ces distillations.
4. Opérations particulières à certaines fractions, et identifications.

Nous ne décrirons pas par le détail les trois premiers groupes de manipulations, et ne nous arrêterons qu'à celles du chiffre 4.

#### I. Oxydations principales du 2-éthyl-hexénal

Les deux oxydations principales nous ont fourni les mêmes produits, dont seules les quantités différaient et c'est pourquoi nous examinerons les différentes fractions de ces deux produits d'oxydation.

##### Partie neutre

*Ethyl-butyl-cétone.* Nous avons, après rectification, une fraction de

$Kp_{10}$  : 36,5 - 37°

liquide, à odeur agréable, de couleur jaunâtre, neutre et insaponifiable (I.A. : 1,4 et I.S. : 6).

Equivalent d'oxymation 130 et 132

Semicarbazone 99-100°.

Cette fraction était encore impure, comme le montraient son I.acet. (30) et son I.I. (méthode bromate) 52.

Nous l'avons purifiée en la transformant en sa semicarbazone, recristallisant cette dernière, régénérant la cétone et rectifiant sous pression ord. On obtient :

Notre cétone      Ethyl-butyl-cétone

$Kp_{130}$  : 143°       $Kp_{142}$  : 147-148°

Semicarbazone 101-102°      102°

Equivalent oxymation 116,2      114

L'identification est donc suffisante.

##### *2-éthyl-hexène(2)al inchangé*

Après rectification  $Kp_{10}$  57°

Equival. oxymation 127,4 (théor. 126)

» Br.      131

*Supposée ethyl-oxylbutyl-cétone.* Trouvée dans le produit de la 2e oxydation seulement, cette fraction présente :

$Kp_9$  : 65 - 66°

Eq. oxymation 134,3

Eq. acétyle 205

Eq. Br.      1283, ou calculé en I.I. 19.8

Cette fraction contient encore, comme le montre l'I.I. du 2-éthyl-hexène(2)al inchangé. Pour l'éliminer nous opérons (sur une partie de la fraction d'abord, puis lorsque la méthode s'est avérée bonne, sur le reste) une oxydation à l'acide peracétique, pour transformer le 2-éthyl-hexénal en acide, séparable par distillation.

10 g. subst. 25 g. ac. acétique cristl. 1 g. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 %. Laissez reposer 24 heures. Ajouté 2 g. (excès) acétaldéhyde pour réduire l'excès de perhydrol, puis distillé, sous pression ordinaire l'ac. acétique, et sous 10 mm Hg on obtient :

3 g. éthyl-butyl-cétone  
5 g. Kp<sub>10</sub> : 68-70°

2 g. résidu, qui distillé ensuite dans un ballon de 2 cc. a :  
Kp<sub>10</sub> : 116° (acide 2-éthylhexède(2)oïque(1).

Ces 5 g. = Eq. acétyle 138,5  
Eq. oxydation 142,5

Il semble bien qu'il s'agisse d'une oxy-cétone de P.M. env. 140. Comparée avec l'éthyl-oxybutyl-cétone :

Notre cétone :		Littérature :
Eq. acétyle	138,5	130
Rq. oxydation	142,5	130
Kp <sub>10</sub> :	68-70°	Kp <sub>18</sub> : 74-75°
D <sub>20</sub> :	0,9398	D <sub>20</sub> <sup>20</sup> : 0,9250
		D <sub>0</sub> <sup>0</sup> : 0,9395

Mais le produit décrit par la littérature<sup>33</sup> donne une semicarbazone de P.F. 121-122° alors que nous n'avons pas réussi à en obtenir à partir de notre produit. De même, nous avons essayé, sans succès, de préparer les

p - nitrophénylhydrazone  
2 - 4 - dinitrophénylhydrazone  
p - nitrobenzoate.

Devant cet échec, et pensant qu'il pouvait éventuellement s'agir d'un acétal, nous avons, en vue de le scinder, chauffé ce qui nous restait de produit (1 g.) en tube scellé avec 10 cc. HCl n/10, 12 heures à 110°. Mais le produit reste inchangé, et distille toujours à 68-70° sous 10 mm Hg.

Il se pourrait qu'il s'agisse de la cétone envisagée, mais la preuve n'en est pas faite.

*Fractions lourdes.* Du produit de la première oxydation, on avait tiré 2 fractions lourdes neutres.

A. (9,9 % du prod. oxyd.) Kp<sub>0,2</sub> : 60-105°  
B. (8,6 % du prod. oxyd.) Kp<sub>0,1</sub> : 100-145°

Du produit de la seconde oxydation, on obtient 3 fractions correspondantes. C'est celles-là que nous examinerons ici, car elles sont mieux étalées dans l'échelle des P.E., et d'autre part, elles correspondent par leurs constantes, à celles de la première oxydation. Ce sont :

A' (2,8 %) Kp<sub>0,6</sub> : 68-74°  
P.M. (Cryoscopie ds benzène) 157,5  
Eq. Oxydation 264, ce qui fait 0,60 groupe CHO p. Mole  
Eq. Br 544 » » » 0,29 Δ » »  
Eq. acétyle 361 » » » 0,44 groupe OH » »

<sup>33</sup> Bl. (4) 43 575.

B'	(5,3 %)	Kp <sub>0,7</sub> :	75-88°		
		P.M. (cryoscopie)	201		
		Eq. oxyimation	353	ce qui fait 0,57	groupe CHO p. Mole
		Eq. Br	373	» » » 0,54	Δ » »
C'	(8,6 %)	Kp <sub>0,3</sub> :	110-140°		
		P.M. (cryoscopie)	239		
		Eq. Oxyimation		ce qui fait 0,63	groupe CHO p. Mole
		Eq. Br	373	» » » 0,61	Δ » »
		Eq. acétyle	536	» » » 0,44	groupe OH » »
D'	(8 %)	Résidu carbonisé			
		P.M. (cryoscopie)	673		

Il est difficile de se prononcer sur la composition de ces fractions. Le fait que le pourcentage de groupe OH diminue et que celui des doubles-liasons augmente, lorsque celui de CHO reste constant, montre, qu'il s'agit de produits de condensation d'oxy-aldéhydes, qui perdent des hydroxyles et gagnent des doubles-liasons au fur et à mesure qu'augmente la polymérisation.

Lors de l'analyse du produit de la première oxydation, nous avons observé, dans les fractions A et B citées plus haut, un indice de saponification de 58 et 51. Croyant que cela indiquait la présence d'esters, nous avons voulu extraire ces derniers en saponifiant les fractions. Nous avons obtenu une quantité correspondant à l'I.S. d'acide 2-éthyl-hexénoïque, et un alcool qui n'a pas pu être déterminé. Mais, après cette opération, le reste insaponifiable, distillé, donnait 2 fractions identiques aux fractions initiales, et qui toutes deux présentaient de nouveau un I.S. de 60. Ce qui prouve bien que cet I.S. est dû à la cuisson avec KOH (comme dans le cas du 2-éthyl hexéna1 pur) et ne révèle pas la présence d'esters dans ces fractions.

#### Partie acide

*Acides inférieurs à C<sub>7</sub>.* Les deux oxydations ont fourni de petites fractions (0,1 et 1,7 %) d'acides inférieurs. Kp<sub>10</sub> : 19-40°, dans lesquels l'ac. formique a été décelé par sa réaction spécifique à l'acide chromotrope.

*Acides propionique et butyrique.* Ces 2 acides ne se trouvaient jamais purs dans les fractions, rectifiées, dont les P.E. correspondaient pourtant avec les P.E. de la litt. Ils se trouvaient souillés de petites quantités d'éthyl-butylcétone, qui, légèrement soluble dans l'eau, passait dans la partie acide lors de l'extraction de cette dernière par la lessive alcaline.

Pour libérer ces acides de cette cétone, nous les avons transformés en leurs sels de K par la quantité exacte de KOH alcoolique (contrôle à la phénolphtaléine) évaporé à séccité, séché le sel sous vide à 100° (Troockenpistole chauffé à la vapeur d'eau), puis pulvérisé le sel et lavé plusieurs fois à l'acétone, dans laquelle il n'est qu'excessivement peu soluble (0,04 %) mais qui dissout bien l'éthyl-butylcétone. Nous avons ensuite régénéré et relargué, puis distillé l'acide. L'acide butyrique ainsi purifié avait :

Kp <sub>10</sub> :	62°	Litt.	62°
D <sub>20</sub> :	0,9580		0,9587
n <sub>D</sub> :	1,4030		1,39906
I.A. :	641		636

De plus, la séparation ac. propionique — ac. butyrique s'est faite par estérification et fractionnement des esters méthyliques.

Pour l'estérification, nous n'avons pas employé la méthode ordinaire méthanol acide minéral, car le méthanol forme un azéotrope avec le propionate de méthyle.

Donc, après un essai satisfaisant sur un mélange de comparaison, nous avons utilisé la méthode suivante : Fait le sel de K comme décrit plus haut. Soigneusement séché ce sel, puis traité, dans un ballon à distiller, par 1,6 Mole (par Mole sel) de sulfate de diméthyle. On chauffe doucement au bain d'air, jusqu'à ce que l'ester cesse de distiller. On obtient ainsi 100 % d'ester brut, que l'on rectifie. (Colonne Widmer 30 cm.).

Le propionate de méthyle ainsi isolé :

Kp <sub>720</sub> :	79-80°	lit. Kp	79,6°
D <sub>20</sub> :	0,9144	D <sub>4</sub> <sup>20</sup>	0,9151
I.S. :	632		636

*Acide 2-éthyl-hexène(2)olique.* L'acide que nous obtenions lors des deux oxydations, était impur, et dosé par son groupe carboxyle, donnait 93,1 et 93,5 %.

C'est pourquoi, nous avons rassemblé ces deux fractions, (en tout 110 g.) et les avons rectifiées sous 0,2 mm. avec une colonne Widmer de 30 cm., en atmosphère de N<sub>2</sub>.

Nous obtenons 90 g. d'acide, dont les constantes sont :

Dosage par le carboxyle :	98,0 %
Dosage par la double-liaison	98,6 %
Kp <sub>0,2</sub> :	91-92°. D <sub>20</sub> : 0,949. n <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1,4634
M <sub>0</sub> (calculé) :	40,21, trouvé : 41,24
Amide :	P.F. 67-68°

*Fractions lourdes.* Comme dans la partie neutre, nous avons obtenu des fractions semblables dans les deux oxydations. Nous examinerons de nouveau celles de la seconde oxydation. Ce sont :

a') (5,5 %) Kp<sub>0,2</sub> : 83-99°

P.M. (cryoscopie) 232

I.A. 208,5 soit 0,87 groupe COOH par Mole

I.E. 87,5 » 0,36 » COOR » »

Eq. acét. 683 » 0,34 » OH » »

Eq. Br. 164 » 1,41 Δ » »

b') (1 %) Kp<sub>0,2</sub> : 100-132° entre-coulant

c') (4 %) Kp<sub>0,2</sub> : 127-132°

P.M. (cryoscopie) 339,5

I.A. 177 soit 1,07 groupe COOH par Mole

I.E. 166 » 1,00 » COOR » »

Eq. acét. 339 » 1,00 » OH » »

Eq. Br. 248 » 1,36 Δ » »

d') (4,9 %) Kp<sub>1,6</sub> : 145-160° (sans colonne)

I.A. 104,5

I.E. 177,5

e') Résidu carbonisé (5,8 %) P.M. (cryoscopie) 569

On voit qu'il s'agit, en a') de mélange d'acide non saturé, d'oxyacide et d'esters. Mais c'est surtout c') qui présente de l'intérêt et permet d'expliquer la composition de ces fractions lourdes, acides.

Dans c') en effet, les pourcentages des différentes fonctions montrent qu'il s'agit d'un étholide d'oxyacide. Pour le prouver, nous avons saponifié cette fraction, par un léger excès de KOH alcoolique, chassé l'alcool, repris par l'eau, lavé la sol. alcaline à l'éther. Or, on ne trouve pas de produit neutre. Tout le produit de la saponification est sous forme de sel alcalin. Il n'y a pas d'alcool neutre : en effet,

par acidification, on retrouve 90 % sous forme d'acides, ce qui prouve bien qu'il s'agissait d'etholide.

L'acide ainsi libéré présente un I.A. de 312, ce qui correspond à un P.M. de 179. (Ce chiffre est probablement un peu trop fort, car l'acide contient encore un peu d'éther, parce que pour éviter que l'acide ne s'estérifie, à nouveau, nous avons chassé l'éther sans chauffer, simplement par évaporation sous 10 mm. Hg ce qui ne permet pas d'enlever les dernières traces de ce solvant).

Cet acide est probablement le 2-éthyl-2 (ou 3)-oxyhexanoïque et l'etholide cet acide formait cette fraction c').

Un dosage des OH et des doubles-liaisons dans l'acide ainsi libéré, montre que l'on a un mélange de 60 % d'acide non saturé et de 40 % d'oxyacide. Mais cette proportion n'a rien de rigoureux, car la déshydratation peut très bien être produite par les différentes manipulations.

Dans d') on voit que le pourcentage de liaisons esters est encore plus grand. Là, les etholides comprennent déjà plus de deux molécules d'oxyacides.

### RECAPITULATION

	1re oxydation	2e oxydation
Partie acide	47,0 %	51,6 %
Partie neutre	43,3	37,8
Pertes	7,7	6,1
— Qui se répartissent comme suit :		
<i>Neutre</i>		
Ethyl-buthyl-cétone	11,3 %	12,5 %
Ethyl-oxybutyl-cétone	—	2,3
2-éthyl-hexéanal inchangé	12,6	1,0
Fraction A	9,9	—
» A'	—	2,8
» B	8,6	—
» B'	—	5,3
» C'	—	8,6
Résidu carbonisé	2,9	8,0
<i>Acides</i>		
Ac. inf. dont formique	0,1	1,7
Propionique	1,8	5,4
Butyrique	3,0	8,3
2-éthyl-hexénoïque	20,7	12,2
Fraction a'	7,6	5,5
» b'	1,6	1,0
» c'	3,7	4,0
» d'	2,0	4,9
Résidu carbonisé	4,2	5,8
Eau provenant de la décomposition pendant la distillation	—	4,6
	90,0 %	93,9 %

## II. Oxydation de l'heptanal

En vue de compléter l'étude de l'oxydation du 2-éthyl-hexéanal, nous avons voulu avoir un terme de comparaison portant sur un aldéhyde saturé et à chaîne droite, de longueur à peu près égale. C'est pourquoi nous avons étudié l'oxydation de l'heptanal, dans des conditions strictement identiques à celles des précédentes oxydations.

### Littérature

Nous avons trouvé nulle part de description de l'oxydation de l'heptanal par  $O_2$ . Deux travaux cités s'en rapprochent : un brevet que nous mentionnons plus haut, réf. 30 et :

J. v. Braun et W. Keller<sup>30</sup> en 1933, en oxydant en vase clos, par l'air, l'oenanthol en suspension dans l'eau, (ou en solution, si l'on homogénéise par de l'acétone) à 25-30° observent :

Sans catalyseur, une réaction quasi nulle.

En ajoutant  $MnO_2$ , ou mieux encore  $KMnO_4$  (1/4000 Mole par Mole aldéhyde) l'oxydation est rapide, et l'acide oenanthique obtenu est assez pur. (Ne donne pas de rendement).

L'absorption d' $O_2$  atteint 85-90 % de la théorie.

Le mécanisme de la réaction est simple, et a déjà été examiné plus haut dans le cadre de la discussion du mécanisme de la réaction d'oxydation du 2-éthyl-hexéanal.

### Produit de départ

L'heptanal, que nous avions tout d'abord rectifié de la même façon que le 2-éthyl-hexéanal, présentait les constantes suivantes :  $K_{P_{10}}$  : 41-42,3° (litt.  $K_{P_{10}}$  42-43°) et  $D_{18}$  : 0,834, (litt.  $D_{17}$  : 0,827). Nous avons même fait une oxydation avec ce produit. Cependant, il s'est révélé que cet heptanal n'était pas pur, et, dosé par l'hydroxylamine il donnait 88 et 90 %. Comme cela constituait un grave point faible de cette étude, nous avons purifié cet heptanal, en passant par son dérivé hi-sulfite (qui dans notre cas était, à cause de sa forme cristalline en paillettes, très difficile à essorer, et parlant, à laver à l'éther) et obtenu ainsi de l'heptanal qui avait les constantes suivantes :

### Oxydation de l'heptanal

Temps, en heures	$O_2$ fourni, en litres	Gaz ( $O_2 + CO_2$ ) dégagé, en litres	$O_2$ absorbé en Mole par Mole d'heptanal	$CO_2$ dégagé, en Mole par Mole d'heptanal	I.A.
0	0	0			0
1,50	8,92	4,96	0,053	0,0014	
1,75	10,39	5,37			61
4,83	27,86	9,59			218
5,10	29,72	9,85	0,237	0,0088	
6,83	40,53	11,92	0,343	0,0132	318
8,67	51,86	17,55	0,413	0,0181	378
11,50	63,35	28,77	0,419	0,0212	390
12,67	66,82	32,17	0,420	0,0214	390,2
13,00	67,69	32,98	0,422	0,0215	

<sup>30</sup> B 66 215-219 (1933)

Dosage par l'hydroxylamine : 98,5 et 98,7 %  
Kp<sub>12</sub> : 42,5-43° D<sub>17</sub> : 0,817 n<sub>D</sub> : 1,4160

Nous avons fait une première oxydation, comme il a été dit plus haut, avec de l'heptanal qui s'était avéré impur. C'est pourquoi, après avoir purifié le produit de départ, nous avons refait une oxydation, et c'est l'analyse du produit de cette dernière, qui est relatée ici.

Le produit d'oxydation a été soumis directement à la distillation, sans extraire préalablement la partie acide comme nous l'avions fait jusque-là pour les autres produits d'oxydation. Cette distillation, faite sur 107 g., nous a donné (trompe à eau, colonne Widmer 30 cm.) :

A. 2,5 g.	Kp <sub>12</sub> : 40-48°
B. 3 g.	» 49-108°
C. 97,8 g.	» 109-110°
Résidu : 2 g.	

*Fraction A.* Consiste en heptanal inchangé. Dosée par l'hydroxylamine donne 91 %.

*Fraction B.* Est un entre-coulant composé d'un mélange d'heptanal et d'acide heptanoïque. Le dosage à l'hydroxylamine donne 90 % d'heptanal, et le dosage par indice d'acide donne 10,5 % d'acide heptanoïque. Ceci nous fait donc 0,3 g. d'acide et 2,7 g. d'heptanal.

*Fraction C.* Acide heptanoïque

I.A. : 428 (calculé : 430)  
D<sub>18</sub> : 0,922 (D<sub>18</sub><sup>o</sup> : 0,9212)

*Résidu.* Le résidu de 2 g. que nous avons obtenu était, après que nous l'avons contrôlé, le même que celui que nous avons obtenu dans la première oxydation, non satisfaisante. Mais, comme le résidu de la première oxydation était de 30 g., c'est celui-là que nous avons analysé en détail, la quantité de 2 g. étant insuffisante pour cela. Le résidu présente un I.A. de 112. Il contient donc de l'acide libre. Nous l'avons extrait par le carbonale, et obtenu 8 g. acide. Distillé, donne 5 g. heptanoïque et 2 g. acide de Kp<sub>0,4</sub> : 121-148°. Nous retrouvons ce dernier plus loin, et en parlerons alors.

La partie neutre restante (20 g.) présente les constantes suivantes :

I.S. 221 (Eq. 253)  
Eq. Br. 817 ou 0,31  $\Delta$  p. Mole de 253  
Eq. accl. 736 ou 0,34 OH p. Mole de 253

Nous avons alors saponifié cette partie neutre (17 g.) et obtenu 12 g. acide et 5 g. neutre.

La distillation des 12 g. acide donne :

3,5 g. heptanoïque impur, qui contient déjà 0,27 groupe OH p. Mole et 0,09  $\Delta$  p. Mole ;

1,5 g. acide de Kp<sub>0,1</sub> : 138-147° déjà trouvé plus haut.

P.M. (eryosc. ds le benzène) : 263  
I.A. 210, ou équiv. : 266,5  
I.acet. 220, ou 1,37 OH p. Mole de 263  
Eq. Br. 899, ou 0,31  $\Delta$  " " " "

5,0 g. résidu, P.M. (eryoseopte) 763

1,5 g. eau provenant de la décomposition pendant la distillation.

Nous voyons qu'il s'agit d'oxy-acide (la fract. de 1,5 g. contenait avant la distillation env. 2 OH par Mole) qui se déshydrate et polymérise par distillation.

La partie neutre résultant de cette saponification, donne, par distillation :

3,5 g.	Kp <sub>0-3</sub> : 112-115°	} correspond à un alcool en C <sub>13</sub>
	D <sub>17</sub> : 0,8999	
	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1,4593	
	P.M. (cryose.) 199	
	Equ. acétyle (pour 1 OH) 200	

· Ne donne pas de p-nitro-benzoate.

1,3 g. Résidu carbonisé.

La saponification de la partie neutre du résidu E montre donc que c'était un mélange complexe d'ester et d'étholide, puisque, d'une part, la quantité d'acide est plus grande que celle qui correspondrait à la quantité d'alcool et que, d'autre part, nous avons des oxy-acides.

#### Récapitulation

Calculs faits, le produit d'oxydation se composait de :

Heptanal inéchangé	4,3
Acide n-heptanoïque	91,2
Oxy-acide libre	0,6
Mélange ester-étholide	1,3
CO <sub>2</sub> formé	0,5
	<hr/>
	97,9
	<hr/>

En conclusion de cette seconde partie de notre travail, nous pouvons constater que :

Il existe une différence notoire entre la marche de l'oxydation du 2-éthyl-hexéanal et celle de l'acide oléique ou de son dérivé. Cette différence est due à deux dissemblances de ces deux sortes de composés : d'une part la présence du groupement carbonyle, et d'autre part la position de la double-liaison et la présence d'une ramification sur un de ses carbones. En effet, le groupement carbonyle est le point de la molécule qui est oxydé en premier lieu, et c'est lui qui, par l'intermédiaire du peracide qu'il engendre, sert de véhicule à l'oxygène pour se porter sur la double-liaison. De plus, la présence de la ramification sur un C de la double-liaison, ainsi que la position conjuguée de cette dernière par rapport au carbonyle, font que l'oxydation n'a pas pour effet principal de scinder simplement la molécule à l'endroit de cette

double liaison, mais qu'elle donne naissance à une cétone à chaîne droite par fixation d'oxygène sur le C qui porte la ramification, en même temps qu'élimination du carbonyle relié à ce même atome de carbone.

On constate la formation de composés à P.M. élevé, comme dans le cas de l'acide oléique et de l'oléate de méthyle. Dans les deux cas, la présence de peroxydes est probablement un des facteurs qui sont à l'origine de ces polymérisations. Dans les deux cas également, nous n'avons pas pu identifier avec exactitude ces produits à haut P. M.

L'oxydation de l'heptanal a montré que la simple action de l'oxygène moléculaire sur la substance pure, sans catalyseur, conduit presque quantitativement à l'acide correspondant.

## CONCLUSION

Notre technique d'oxydation, après quelques mises au point, nous a permis une exécution et une observation relativement aisées de ces réactions, et, grâce à elle, nous avons obtenu une image assez complète et fidèle de la marche de ces oxydations.

Notre méthode d'analyse des produits d'oxydation nous a donné de bons résultats pour tous les produits de réaction dont le P. M. ne dépassait pas sensiblement celui du produit de départ. Mais pour les produits à P. M. élevé, elle s'est heurtée à de sérieuses difficultés, bien que nous disposions d'un matériel permettant les distillations sous vide poussé. Les résultats qu'elle nous a donnés, pour les parties lourdes des produits d'oxydation, sont évidemment imparfaits, et nous ne croyons pas qu'il soit possible, avec cette méthode, de les améliorer notablement. Les résultats que l'on trouve dans la littérature, obtenus par leurs auteurs avec d'autres méthodes, sont d'ailleurs également imparfaits. Mais un problème aussi complexe ne trouvera sa solution que par la réunion de tous les apports partiels que constitue chaque recherche dans ce domaine, et c'est pourquoi nous croyons que les résultats de notre travail sont une contribution utile à l'étude du problème de l'oxydation des composés éthyléniques aliphatiques.

Imprimé en Suisse