

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL - FACULTÉ DES SCIENCES

LABORATOIRE DE CHIMIE : PROFESSEUR D' M. DE MONTMOLLIN

ÉTUDE DE QUELQUES DÉRIVÉS

DE

L'ALCOOL BUTYLIQUE NORMAL

RÉSUMÉ DE LA THÈSE PRÉSENTÉE A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ

DE NEUCHÂTEL, POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

CHARLES URECH

CHIMISTE DIPLOMÉ DE L'UNIVERSITÉ

ASSISTANT AU LABORATOIRE DE CHIMIE

Thèse N° 3.

LE MANS (SARTHE)
IMP. CH. MONNOYER
PLACE DES JACOBINS

La Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel,
sur le rapport de MM. les Professeurs M. de Montmollin
et H. Rivier, autorise l'impression de la présente thèse,
sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont
contenues.

Neuchâtel, janvier 1927.

Le Doyen: D^r O. FUHRMANN.

A LA MÉMOIRE

DE MES CHERS PARENTS

*Cherchons comme cherchent ceux
qui doivent trouver, et trouvons
comme trouvent ceux qui doivent
chercher encore.*

Le présent travail a été exécuté au Laboratoire de Chimie de l'Université de Neuchâtel, sous la direction de M. le Professeur Marcel de Montmollin, auquel je tiens à exprimer ici ma vive reconnaissance pour tous les conseils qu'il m'a donnés et pour l'intérêt qu'il m'a toujours témoigné.

Ch. URECH.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
Introduction	6
 Première partie : les Butylènes et leurs dérivés dibalogénés.	
Chapitre I : Les butylènes	7
<i>Résumé de la méthode de préparation des butylènes α ou β....</i>	14
Chapitre II : Les dérivés dihalogénés.....	17
 Deuxième partie : les dérivés oxy-balogénés des butylènes.	
Chapitre I : Partie théorique	20
Chapitre II : Partie expérimentale : A. Produits chlorés.....	22
<i>Résumé de la méthode de préparation des chlorhydrines des butylènes.....</i>	31
Chapitre III : Partie expérimentale : B. Produits bromés....	32
 Troisième partie : quelques dérivés intéressants des chlorhydrines des butylènes et des dibromobutanes.	
Chapitre I : Dérivés des chlorhydrines des butylènes.....	35
<i>Méthode de préparation de la bromhydrine du butylène 1-2... </i>	37
Chapitre II : Dérivés des dibromobutanes.....	40
<i>Méthode de préparation de la 1 bromobutanone 2.....</i>	42
Chapitre III : Butadiène et caoutchouc synthétique.....	43
<i>Méthode de préparation du butadiène.....</i>	45

INTRODUCTION

L'obtention de l'alcool butylique normal, comme produit secondaire de la préparation de l'acétone par fermentation (1) et par les procédés synthétiques modernes (2), a conduit les chimistes à rechercher des emplois industriels de cet alcool, emplois qui, actuellement encore, sont peu nombreux. Contribuer à cette recherche a été la pensée initiale du présent travail, qui m'a conduit à la préparation du caoutchouc synthétique par polymérisation du butadiène.

Le second but visé fut la préparation des dérivés oxyhalogénés du butylène 1-2, lesquels sont indispensables pour réaliser la synthèse des dérivés $\beta\gamma$ disubstitués de la pipéridine, par cyclisation de la β bromo-éthyle- β bromobutyle-amine à l'aide de l'ester malonique disodé, et par les autres méthodes actuellement à l'étude au Laboratoire de Neuchâtel (3). Si l'on veut se passer de ces halohydrines, les méthodes se compliquent singulièrement.

(1) Cf. *Javillier* : Bl [4] 29.1037 (1919).

(2) Aldolisation de l'alcétaldéhyde et hydrogénation catalytique de l'aldéhyde crotonique. Cf. *P. Sabatier* : *La Catalyse* (éd. all), p. 72.

(3) Cf. : Thèses (Neuchâtel) de MM. Matile, Martenet, Ackermann et Zolliker.

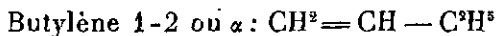
PREMIÈRE PARTIE

LES BUTYLÈNES ET LEURS DÉRIVÉS DIHALOGÉNÉS

Chapitre I. — Les Butylènes.

§ 1. — Partie théorique.

La littérature chimique fournit de nombreux documents sur la préparation des deux butylènes isomères :



Dès l'abord, j'écartai les méthodes qui ne sont pas fondées sur la déshydratation de l'alcool butylique normal et je n'ai retenu, parmi ces dernières, que celles qui utilisent la voie catalytique.

Le mémoire le plus important, traitant de cette matière, est celui de *Senderens* (1), qui fait l'étude comparative des effets catalytiques de métaux, d'oxydes acides, d'oxydes basiques et de sels, sur l'alcool éthylique. Dans un précédent article déjà (2), *Senderens* classait les meilleurs catalyseurs dans l'ordre décroissant suivant : alumine précipitée, sulfate d'alumine anhydre, argile, silicate d'alumine et phosphate d'alumine. Il faisait la comparaison à températures égales de 350-400°, par la mesure des volumes de

(1) Ann. Chim. [8] 25.449 (1912).

(2) Idem. [8] 4.460 (1905).

gaz dégagés dans des temps égaux et en tenant compte de la pureté de ces gaz. Il introduisait l'alcool à l'extrémité d'un tube en verre chauffé, où se trouvait étendu le catalyseur et recueillait à l'autre extrémité les gaz et les produits liquides. Dans un article consacré à la déshydratation d'alcools supérieurs (1), il dit avoir obtenu un mélange de butylène 1-2 et d'isobutylène en faisant passer des vapeurs d'alcool butylique normal sur du phosphate d'alumine à 320°; il indique une proportion de 27 % d'isobutylène qu'il absorbe quantitativement dans de l'acide sulfurique à 60 %.

Cette formation d'isobutylène a été attribuée par *Ipatiew* (2) à la présence d'alcool isobutylique dans l'alcool butylique employé.

Gillet (3) confirme ce résultat. Avec du $(\text{SO}_4)_2\text{Al}_2$ à 270°, il obtient du butylène 2-3 à peu près pur, tandis que l'alumine précipitée ne donne que du butylène 1-2, de même que le PO_4Al et le PO_4Cr .

Weizmann (4) obtient au contraire du butylène 2-3 presque pur en utilisant de l'alumine précipitée sur de la pierre ponce et chauffée à 360-390°.

King (5) et *Clutterbuck* et *Cohen* (6) emploient de la pierre ponce imprégnée d'acide phosphorique et obtiennent un mélange de butylènes 1-2 et 2-3.

Le Bel et *Greene* (7) recueillent également un mélange des deux isomères en faisant passer les vapeurs d'alcool butylique sur le chlorure de zinc fortement chauffé.

Senderens, dans des travaux plus récents (8), étudie la catalyse à voie humide en se servant de solutions de sulfate d'alumine, de bisulfate de potasse, d'acide sulfurique concentré et dilué. Les rendements sont sensiblement inférieurs à ceux de la voie sèche.

(1) Bl. [4] 1.692. (1907).

(2) B. 36.1999. (1903).

(3) Bl. Soc. Chim. belge 29.198. (1920).

(4) C. 1922. II. 1218.

(5) Soc. 115.1404 (1919).

(6) C. 1922. III. 242.

(7) Bl. [3] 35. 458. (1881).

(8) Ann. Chim. [9]. 18.117. (1922). — Bl. [4] 34.659 et 1184 (1924).

Brus (1) constate les propriétés à la fois déshydratante et déshydrogénante du sulfate de zinc anhydre. A 400°, il ne se forme que le 10 % de carbures éthyléniques, le reste des gaz étant essentiellement de l'hydrogène.

Fourneau et Puyal (2) se servent d'un catalyseur de guerre composé de 30 parties d'argile, 40 parties de terre d'infusoires et 30 parties de liège; ce catalyseur produit un mélange de beaucoup de butylène 2-3 avec peu de l'isomère 1-2.

Reboul (3) fait agir l'acide sulfurique dilué sur les alcools butyliques primaire et secondaire; dans les 2 cas, il n'obtient que du butylène 2-3.

Brown et Reid (4) font la déshydratation catalytique de l'alcool butylique normal par l'oxyde de thorium, l'oxyde d'aluminium, la silice et l'oxyde bleu de tungstène, de 250° à 500°. Les catalyseurs déshydratants les meilleurs sont les oxydes d'aluminium et de tungstène.

Briner, Hausser et de Luserna (5) opèrent avec l'alumine à 480°, pour préparer le butylène 1-2.

On le voit, la déshydratation catalytique à voie sèche de l'alcool butylique normal pur conduit à la formation d'un mélange des 2 butylènes isomères α et β , dans des proportions variables.

Pour obtenir à volonté l'un ou l'autre de ces carbures, il ne fallait pas songer aux moyens physiques de distillation ou de dissolution fractionnées, car les points d'ébullition sont trop voisins (-5° et $+1^\circ$) et il n'existe pas de dissolvant pour l'un seul de ces corps. Aussi, je recherchai parmi les 4 meilleurs catalyseurs décrits par Senderens, ceux qui donnent en plus grande proportion l'un ou l'autre des isomères. Les opérations concernant cette étude furent faites à une température de 400°.

(1) Bl. [4] 33.1436. (1923).

(2) Bl. [4]. 31.424. (1921).

(3) C. r. 113.589. (1891).

(4) Soc. 126. II.845. (1924).

(5) Helv. Chim. Act. 7.374 (1925).

§ 2. — Appareillage.

Le tube à réactions en porcelaine, mesurait 1 m. de long et 2 cm. de diamètre intérieur. L'alcool était introduit liquide au moyen d'un tube capillaire coudé en U, destiné à empêcher les gaz de refouler.

Pour disposer le catalyseur dans le tube à réactions, je commençais par en remplir tout le tube, puis perçais un canal à l'aide d'une baguette de verre.

A leur sortie du four, les gaz chauds étaient conduits dans un flacon de Woulf refroidi à l'eau courante, où se condensaient les produits liquides, puis dans un flacon laveur à eau. Enfin, suivant les cas, ils étaient absorbés dans du brome, ou recueillis dans des gazomètres, ou condensés dans la neige carbonique.

§ 3. — Etude des produits de la catalyse.

La pureté de l'alcool butylique employé a été contrôlée par distillation; le point d'ébullition était constant à $E=117^{\circ}$.

A. Produits de condensation.

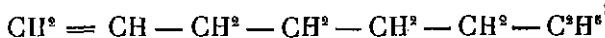
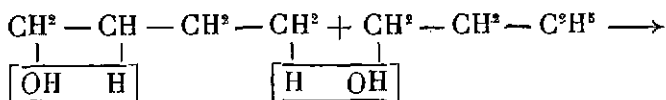
Les produits liquides organiques se sont séparés de l'eau en une couche surnageante, qui fut séchée pendant 8 jours sur du $\text{SO}^{\circ}\text{Na}^{\circ}$ sec, puis distillée. J'ai séparé les fractions suivantes :

1. 92° à 93° .
2. 110° à 120° : fraction principale.
3. supérieure à 120° .

La première fraction fut identifiée comme étant le mélange azéotropique d'alcool butylique et d'eau signalé par *Weizmann et Garrard* (1).

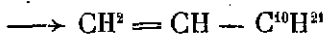
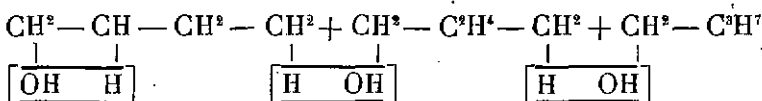
La deuxième fraction est en majeure partie de l'alcool butylique. Il s'y trouve mélangé une petite quantité d'octylène ($E = 120^{\circ}\text{-}123^{\circ}$), produit par la condensation de 2 molécules d'alcool butylique :

(1) Soc. 117. 342. (1920).



J'ai cherché à en préparer le dibromure, en traitant l'alcool régénéré par du brome ; le produit fut immédiatement traité par la potasse alcoolique, d'après *Rubien* (1), parce que le monobromure est plus stable ; il distille à 185°. J'ai obtenu quelques gouttes d'un produit bouillant vers 180°, mais en trop petite quantité pour pouvoir le rectifier et l'analyser.

Dans la troisième fraction, j'ai reconnu un corps non-saturé, qui bout de 95° à 100° sous 15 mm. : le *dodécylène*, obtenu par une réaction analogue à la précédente :



Ce produit est cité par *Kraft* (2) (E : 95° sous 13 mm.). En le traitant par le brome, j'ai obtenu un corps qui distille à 57° sous 25 mm., brunissant rapidement à l'air, et qui est un monobromododécylène.

Dosage du brome :

Poids de la substance ,	0,1787 gr.	0,1779 gr.
Poids de BrAg.	0,1319 gr.	0,1323 gr.
% de Br. trouvé.	31,41 %.	31,65 %.
% de Br. calculé pour C ¹² H ²³ Br.	32,35 %.	

En résumé, les produits liquides qui se condensent à la sortie du four sont : *de l'alcool butylique* (1/3 du volume introduit), *de l'eau et de petites quantités d'octylène et de dodécylène*.

(1) A. 142. 297 (1867).

(2) B. 46. 3020 (1883).

B. Produits gazeux.

Les gaz étant complètement absorbés par le brome et leur condensation se faisant sans résidu, je n'ai pas jugé nécessaire d'en faire l'étude autrement que par la distillation des produits bromés.

Le rendement global est de 75 %, si l'on tient compte de l'alcool régénéré. Les 25 % de perte sont imputables surtout aux défauts d'un appareillage simplifié, et, pour une faible part, à la formation des carbures homologues supérieurs. Un appareillage plus rationnel permettrait donc, sans doute, d'améliorer notablement le rendement de l'opération.

§ 4. — Etude comparative des catalyseurs.

Les catalyseurs employés donnent sensiblement le même rendement global, mais ils se différencient les uns des autres par la vitesse de la déshydratation et par la composition du produit.

L'étude de la vitesse de la réaction a donné le résultat suivant :

Avec 30 gr. de catalyseur, dans les conditions indiquées :	Temps nécessaire à décolorer 160 gr. de brome :
Silicate d'alumine.....	5-6 heures.
Sulfate d'alumine anhydre.....	6-7 —
Alumine précipitée.....	7-8 —
Phosphate d'alumine.....	8 —

Les différences concernant la composition du produit sont plus considérables.

Pour identifier la position de la double liaison dans le butylène formé, je faisais absorber ce corps dans du brome et distillais le produit lavé et séché :

Dibromobutane 1-2 : E = 164-166° (1).

Dibromobutane 2-3 : E = 158-161° (2).

(1) *Wurtz* : A. 152. 21. (1869).

(2) *Wislicenus et Schmidt* : A. 313.207 (1900).

1. Sulfate d'alumine anhydre :

La déshydratation du sulfate d'alumine du commerce a été effectuée d'après les indications de *Senderens* (1).

	I	II	III	Moyenne.
Dibromure 2-3.....	210 gr.	205 gr.	195 gr.	
Dibromure 1-2.....	0 gr.	5 gr.	15 gr.	
Proportion de butylène 2-3	100 %	95 %	90 %	95 %
Proportion de butylène 1-2	0 %	5 %	10 %	5 %

2. Silicate d'alumine :

Dibromure 2-3.....	100 gr.
Dibromure 1-2.....	72 gr.
Proportion de butylène 2-3.....	58 %
Proportion de butylène 1-2.....	42 %

3. Oxyde d'alumine :

Les résultats diffèrent suivant qu'on précipite l'alumine à partir du $(SO^4)^3Al^3$ ou du PO^4Al .

Oxyde provenant du $(SO^4)^3Al^3$:

	I	II	Moyenne.
Dibromure 2-3.....	50 gr.	48 gr.	
Dibromure 1-2.....	105 gr.	101 gr.	
Proportion de butylène 2-3..	32 %	32 %	32 %
Proportion de butylène 1-2..	68 %	68 %	68 %

Oxyde provenant de PO^4Al :

Dibromure 2-3.....	22 gr.
Dibromure 1-2.....	148 gr.
Proportion de butylène 2-3.....	13 %
Proportion de butylène 1-2.....	87 %

(1) Ann. Chim. [8] 25.491. (1912).

4. Phosphate d'alumine :

	I	II	Moyenne
Dibromure 2-3.....	20 gr.	7 gr.	
Dibromure 1-2.....	144 gr.	47 gr.	
Proportion de butylène 2-3..	12 %	15 %	13 %
Proportion de butylène 1-2..	88 %	85 %	87 %

En résumé, j'ai obtenu les résultats suivants :

Catalyseur	Butylène 2-3	Butylène 1-2
1. $(\text{SO}^4)^3\text{Al}^2$ anhydre.....	95 %	5 %
2. $(\text{SiO}^3)^3\text{Al}^2$	58 %	42 %
3. Al^2O^3 préparé à partir de $(\text{SO}^4)^3\text{Al}^2$...	32 %	68 %
— de PO^4Al	13 %	87 %
4. PO^4Al	13 %	87 %

§ 5. — Condensation et dissolution des butylènes.

Par refroidissement des gaz dans la neige carbonique, j'ai obtenu un liquide incolore, très mobile, à odeur caractéristique, bouillant de -5° à 0° .

Le choix d'un dissolvant était restreint, étant données les conditions dans lesquelles j'avais l'intention d'utiliser ces solutions : température -10° et présence d'acide hypochloreux. Je me suis arrêté au chloroforme qui à -10° dissout environ 40 % de butylène (en poids).

§ 6. — Conclusions pratiques.

1. La déshydratation de l'alcool butylique normal, par catalyse à voie sèche, se fait avec un rendement global de 75 % en butylènes.

2. Le catalyseur qui donne pratiquement du butylène 2-3 pur est le sulfate d'alumine anhydre.

3. Le meilleur catalyseur pour l'obtention du butylène 1-2 est le phosphate d'alumine. Il ne donne, comme produit accessoire, que le 10 % de l'isomère 2-3.

4. La température qui donne un bon dégagement avec ces catalyseurs est voisine de 400° .

5. Des solutions à 40 % en poids des deux butylènes peuvent être obtenues au moyen du chloroforme comme dissolvant, à -10° . Elles peuvent être conservées plusieurs heures.

§ 7. — Considérations théoriques.

C'est par la formation d'esthers instables que *Senders* interprète la déshydratation produite par les oxydes et les sels employés comme catalyseurs. Si l'on arrive de cette manière à se faire une idée de la marche de la déshydratation, on n'en retire aucune indication sur la position de la double liaison dans le carbure formé.

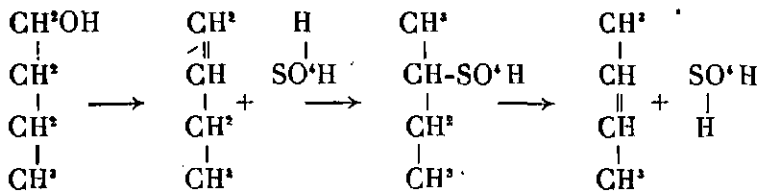
D'après la règle de *Gillet*, les catalyseurs acides favorisent le déplacement de la double liaison en 2-3, tandis que les catalyseurs basiques contribuent à la formation des carbures α . Toutefois il est malaisé de décider a priori à quelle catégorie appartient un catalyseur neutre ou un hydrate amphotère.

Des trois sels employés, c'est le $(\text{SO}_4)_3\text{Al}^3$ qui a opéré le déplacement de la double liaison en plus grande proportion, puis viennent le $(\text{SiO}_3)_3\text{Al}^3$ et le PO_4Al . On peut donc dire que les catalyseurs neutres ont une action intermédiaire, proportionnée à la force relative de l'acide et de la base dont ils proviennent.

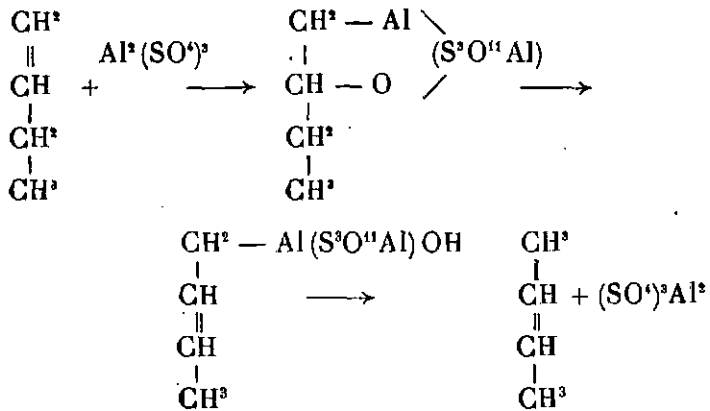
Pour le cas de l'oxyde d'alumine, il résulte de mes expériences que la composition du mélange des butylènes dépend de la provenance de l'oxyde employé comme catalyseur et du traitement qu'il a subi.

Reste enfin à élucider le mécanisme de la transposition. Examinons d'abord le cas de l'acide sulfurique. On sait que les butylènes s'additionnent à SO_4H^2 concentré et que la saponification de l'esther obtenu donne l'alcool secondaire. On peut donc admettre que, dans la déshydratation catalytique par l'acide sulfurique, cet esther se forme

en réaction secondaire, et des raisons de symétrie moléculaire font prévoir qu'il se décomposera de façon à former le butylène 2-3. C'est-à-dire, en résumé :



Par analogie, il faut admettre que les catalyseurs neutres s'additionnent à la double liaison en 1-2, la partie négative allant se fixer à l'atome de carbone le moins hydrogéné et qu'ils s'en détachent en arrachant momentanément un atome d'hydrogène au troisième atome de carbone pour le fixer ensuite au premier. On peut représenter schématiquement ce processus de la manière suivante :



Suivant que la partie négative du catalyseur dérive d'un acide plus ou moins fort, l'arrachement de l'hydrogène du troisième atome de carbone se fait plus ou moins facilement, d'où plus ou moins grande proportion de butylène 2-3.

Chapitre II.— Les dérivés dihalogénés des butylènes.

§ I.— Dibromobutane 1-2.

Wurtz (1), *Faworsky* (2), *von Braun* (3), *Grabowsky* et *Saytzeff* (4), *Gillet* (5), *Matile* (6) et *Lépingle* (7) préparent ce corps par simple absorption du butylène 1-2 dans le brome.

Herzfelder (8), *Linnenann* (9) et *Reboul* (10) l'obtiennent par action du brome sur le 1 monobromobutane, avec ou sans catalyseur.

J'ai fait barbotter le produit de la déshydratation catalytique au PO^4Al dans du brome refroidi à l'eau courante. Le dibromure, soigneusement lavé et séché, fut fractionné puis rectifié à 164-166°. Rendement : 66,5 %.

Du résidu de la distillation, on peut extraire un produit qui recristallisé dans l'alcool fond à 114-115° et qui est le tétrabromobutane 1, 2, 3, 4.

§ 2.— Dichlorobutane 1-2.

Ce produit n'a été décrit que 2 fois.

Matile (6) l'obtient en faisant réagir du chlore et du butylène gazeux en présence d'eau froide. Il obtient un corps bouillant à 121-122°.

Briner, *Hausser* et de *Luserna* (11) le préparent d'une

(1) A. **152**. 23. (1869).

(2) A. **354**. 370. (1907).

(3) A. **382**. 18. (1911).

(4) A. **179**. 325. (1875).

(5) Bl. Soc. Chim. belge **29**. 198. (1920).

(6) Helv. Chim. Act. **7**. 106. (1925).

(7) Bl. [4] **39**. 742. (1926).

(8) B. **26**. 1259. (1893).

(9) A. **161**. 199. (1872).

(10) C. r. **113**. 590. (1891).

(11) Helv. Chim. Act. **7**. 374. (1925).

manière analogue, mais ils indiquent un point d'ébullition inférieur: $E = 114^{\circ},5$. Le butylène était obtenu par l'action catalytique de l'alumine vers 480° .

Dans la préparation de la chlorhydrine du butylène 1-2, j'ai obtenu ce corps, bouillant à 120° ; l'étude en est faite page 27.

§ 3. — Diiodobutane 1-2.

Ce corps n'est pas décrit dans la littérature chimique.

Je l'ai préparé en faisant passer du butylène dans de l'iode en solution dans l'iodure de potassium. *Pogorzelsky* (1) obtient de cette manière l'oxyde d'isobutylène.

J'ai opéré avec deux concentrations d'iode différentes: dans les deux cas, il s'est formé une couche lourde et brune, qui fut lavée au CO^3Na^3 et à l'eau, puis séchée. Distillée, à pression ordinaire ou réduite, cette substance se décompose en laissant un résidu d'iode, sans qu'on puisse condenser de distillat. Il se forme donc du butylène ($E = 6^{\circ}$) et non l'oxyde de butylène ($E = 59^{\circ}$), ce qui prouve que le produit est le diiodobutane 1-2 et non l'iodhydrine correspondante, comme le ferait prévoir le résultat de *Pogorzelsky*. Une décomposition analogue est signalée par *Malbot* (2) au sujet du diiodopropane.

§ 4. Dibromobutane 2-3.

Wurtz (3), *de Luynes* (4), *Read et Pristley* (5), *Gillet* (6), *Morgan et Hickinbotton* (7) et *Lépingle* (8) font absorber le butylène par le brome.

Lieben (9) introduit le brome goutte à goutte dans le butylène liquide, jusqu'à coloration persistante.

(1) C. 1906. II. 331.

(2) Ann. Chim. [6] 19. 349. (1890).

(3) A. 144. 234 (1867).

(4) Ann. Chim. [4] 2. 385. (1864).

(5) C. 1924. II. 820.

(6) Bl. Soc. Chim. belge 29.290 (1920).

(7) Bl. [4] 34. 680 (1923).

(8) Bl. [4] 39. 742 (1926).

(9) A. 150. 108. (1869).

Harries (1) fait agir le butylène sur le brome en solution dans du chloroforme, à basse température.

Wislicenus et *Schmidt* (2) ont attiré l'attention sur l'existence de 2 stéréo-isomères à points d'ébullition voisins: le dibromobutane 2-3, à symétrie plane: $E = 158^\circ$, et le dibromobutane 2-3, à symétrie centrée: $E = 161^\circ$.

Faworsky et *Sokowin* (3) étudient l'influence de la pression et de la température sur ces 2 isomères.

Une réaction assez inattendue est celle réalisée par *Meyer* et *Petrenko-Kritschenko* (4), *Meyer* et *Muller* (5) et *Linne-mann* (6). Ces auteurs font agir le brome sur le 1 monobromobutane, soit avec le fer comme catalyseur, soit par simple action de la pression.

Pour le préparer, j'ai fait barbotter du butylène 2-3 dans un flacon laveur contenant du brome refroidi à l'eau courante. Le produit fut lavé au CO^3Na^2 puis à l'eau et séché. Il fut ensuite fractionné et rectifié à la pression ordinaire: la majeure partie passe à 158° ; il ne se forme que peu de l'isomère bouillant à 161° .

Le rendement est quantitatif, par rapport au brome, et de 75 % par rapport à l'alcool butylique.

§ 5. — Dichlorobutane 2-3.

Il a été préparé par *Morgan* et *Hickinbotton* (7) qui le distillent à $115^\circ, 2-115^\circ, 4$.

Je l'ai reconnu comme produit secondaire, lors de la préparation de la chlorhydrine correspondante, comme on le verra.

(1) A. 363. 179. (1911).

(2) A. 313. 242. (1900).

(3) A. 354. 370. (1907).

(4) B. 25. 3309. (1892).

(5) J. pr. [2] 46. 183. (1892).

(6) A. 161. 199. (1872).

(7) Bl. [4]. 34. 686 (1923).

DEUXIÈME PARTIE

LES DÉRIVÉS OXYHALOGÉNÉS
DES BUTYLÈNES

Chapitre I. — Partie théorique.

§ 1. — Halohydrines.

On possède peu de renseignements sur ces corps.

Henry (1) additionne l'acide hypochloreux au butylène 2-3 et distille la chlorhydrine à 136-139°.

Fourneau et Puyal (2) préparent la bromhydrine du butylène 2-3 ($E = 154^\circ$) par action de l'eau de brome sur le butylène. Pour la chlorhydrine, ils emploient une solution d'acide hypochloreux à 2,2 %, avec un rendement de 60 %.

La chlorhydrine du butylène 1-2 est signalée par *Grabowsky et Saytzeff* (3), qui la transforment sans l'isoler en méthyléthylcarbinol.

Matile (4) a étudié ces corps, qu'il obtient par addition des acides hypochloreux et hypobromeux, provenant de l'action des halogènes sur l'oxyde de mercure en suspension aqueuse. Il ne se forme que les halohydrines α . Rendement, par rapport aux acides : pour la chlorhydrine : 50 %, pour la bromhydrine : 12 %.

La plupart des auteurs qui préparent les halohydrines

(1) C. 1907. II. 1489.

(2) Bl. [4] 31.427. (1922).

(3) A. 179.339 (1875).

(4) Helv. Chim. Act. 7. 106. (1925).

des carbures homologues inférieurs, y arrivent par l'addition des acides hypochloreux et hypobromeux à environ 2 %. C'est ainsi que *Krassusky* (1), *Michael* et *Leighton* (2) préparent la chlorhydrine de l'isobutylène et *Carius* (3) celle de l'éthylène ; seul *Butlerow* (4), emploie de l'acide à 10 %.

La chimie de guerre vint donner une importance nouvelle à la chlorhydrine de l'éthylène (5), dont la mise au point de la préparation industrielle importait pour la fabrication de divers produits indispensables aux armées, tels que la novocaïne et le sulfure de diéthyle-dichloré (Ipérite).

C'est ce qui conduisit entre autres *Gomberg* (6), *Read* et *Hook* (7), *Read* et *Williams* (8), *Fourneau*, *Puyal* (9) et *Berlande* (10) à faire réagir l'éthylène avec de l'eau de chlore ou de l'eau de brome ; plus des deux tiers du produit obtenu est l'halohydrine. *Pogorzelsky* (11) a essayé sans succès d'appliquer cette méthode au cas de l'isobutylène. L'inconvénient est la grande dilution des solutions qui occasionne des traitements longs et onéreux.

On trouvera décrites plus loin d'autres méthodes pour préparer ces corps, en particulier celles qui utilisent les oxydes d'alcoylènes et les glycols.

§ 2. — Acides hypochloreux et hypobromeux.

Pour obtenir l'acide hypochloreux pur, il faut, d'après *Goldschmidt* (12), introduire du chlore dans une suspension aqueuse d'oxyde de mercure. Le rendement est quantita-

(1) C. 1901. I. 995.

(2) B. 39. 2157. (1906).

(3) A. 124. 265. (1862) et 126. 145 (1863).

(4) A. 144. 25. (1867).

(5) La Badische Anilin und Soda-Fabrik utilisait ce corps, déjà avant la guerre, à la préparation de l'indigo. C. f. : Martinet. *Chimie et Ind.* 13. 103. T.

(6) Am. Soc. 41. 141. (1919).

(7) id. 42. 1914. (1920).

(8) Bl. [4] 26. 545. (1920).

(9) Bl. [4] 31. 427. (1922).

(10) Bl. [4] 39. 1387. (1926).

(11) C. 1905. I. 667. et 1906. I. 331.

(12) B. 52. 753. (1919).

tif. On purifie l'acide par distillation sous pression réduite, avec une perte d'environ 50 %.

Dancer (1), *Butlerow* (2) et *Matile* préparent l'acide hypochloreux de cette manière.

Sandmeyer (3) sature une solution de soude caustique par le chlore: $\text{Cl}^2 + \text{NaOH} = \text{ClOH} + \text{ClNa}$.

Wohl et *Schweitzer* (4) mettent en liberté l'acide hypochloreux par l'action du CO^2NaH sur le Cl^2OCa .

Bamberger (5), *Bayer* et *Lauch* (6), *Einhorn* et *Lauch* (7), *Fourneau*, *Pnyal* et *Berlande* emploient un mélange d'acide borique et de chlorure de chaux.

Deioeuf (8) hydrolyse la monochlorurée.

Le peu de stabilité des solutions obtenues par l'une ou l'autre de ces méthodes, a été expliqué par *Dietzel* et *Schlemmer* (9).

Chapitre II. — Partie expérimentale :

Produits chlorés.

§ 1. — Acide hypochloreux pur et butylène 1-2.

Pour le titrage de ClOH , j'ai donné la préférence à la méthode de *Klimenko* (10), plutôt qu'à celle de *Lunge* (11), parce qu'elle est plus rapide; en outre, j'ai quelquefois employé la méthode de *Penot* (12).

Pour préparer l'acide hypochloreux, du chlore fut introduit dans une suspension aqueuse d'oxyde de mercure

(1) A. 125.235. (1863).

(2) B. 144.25. (1867).

(3) B. 18.1767. (1885).

(4) B. 40.94. (1907).

(5) A. 288.81. (1885).

(6) B. 18.2287 (1885).

(7) B. 19.54 (1886).

(8) Bl. [4] 31.102 et 151. (1904).

(9) Z. anorg. Ch. 145.381. (1925).

(10) Z. anorg. Ch. 42.178. (1904)

(11) *Treadwell*. Manuel Ch. anal. (3^e édit. fr.) II.616.

(12) *Treadwell*. II.652.

réfroïdie à la glace et fortement agitée. L'acide brut, soigneusement filtré, fut distillé sous pression réduite.

J'ai employé de l'oxyde de mercure (200 gr. dans 500 cm d'eau), précipité directement d'opérations précédentes, sans passer par la purification du chlorure mercurique par cristallisation; c'est pourquoi les rendements vont en décroissant.

Concentration de l'acide brut supérieure à 10 %.

ClOH brut			Volume distillé	ClOH distillé		
gr.	conc.	rendt.		gr.	conc.	rendt.
86,5	17,3 %	93 %	350	33,2	9,5 %	40 %
80	15,2 %	80 %	330	29,5	8,3 %	37 %
70,2	14 %	75 %	325	33,6	10,4 %	46 %
66,3	12,1 %	71 %	425	24,5	5,7 %	51 %
63,7	12,1 %	69 %	370	31,7	8,5 %	50 %

Concentration de l'acide brut inférieure à 5 %.

ClOH brut		Volume des fractions	Conc. dans chaque fract.	Rendement total de distillation
Volume	Conc.			
300 cm ³	4,4 %	85 cm ³	7,75 %	51 %
		130 cm ³	2,65 %	78 %
300 cm ³	4,4 %	130 cm ³	8,1 %	84 %
		145 cm ³	1,35 %	99 %

Il ressort de ces tableaux, qu'en distillant des solutions de ClOH, on peut les amener à une concentration de 8-10 %, à condition de choisir convenablement le volume du distillat. Si l'on part de solutions peu concentrées, il n'est pas impossible de recueillir la totalité de l'acide, tandis qu'avec des solutions initiales de concentrations élevées, il se produit une perte de près de 50 %.

Pour faire réagir l'acide hypochloreux avec le butylène, je le plaçais dans un ballon à agitateur, réfroïdi par un mélange réfrigérant, et introduisais le butylène liquide, par petites portions. Il faut agiter très énergiquement,

pour que la température ne monte pas. L'excès d'acide était détruit par le SO^3Na^2 et le produit organique extrait à l'éther, puis distillé. Les résultats furent sensiblement les mêmes avec de l'acide brut.

Dans d'autres opérations, j'ai fait couler le ClOH dans le butylène en solution dans le chloroforme refroidi.

Les rendements ont tous été calculés par rapport à l'acide. Dans la distillation du produit de la réaction, j'ai séparé la fraction : $E = 135-145^\circ$, qui contient essentiellement la chlorhydrine désirée, et qui m'a permis de déterminer le rendement net.

Emploi du butylène liquide et de ClOH pur.

<u>ClOH pur</u>		Butylène en gr.	<u>Produit brut</u>		<u>Produit de dist.</u>	
en gr.	conc		en gr.	rendt.	en gr.	rendt.
16,4	10 %	20-25	19	56 %	9	27 %
10	6 %	15-20	12	60 %	8,5	41 %
33,2	9,5 %	30-35	37,5	54 %	23,5	34 %
27,9	8,3 %	30	33	59 %	17	29 %
20,3	6,7 %	30-35	33	79 %	15	36 %
31,7	8,5 %	40	45	66 %	21,3	32 %

Emploi du butylène liquide et de ClOH brut.

16,2	6,5 %	25	30	74 %	12	35 %
16,2	6,5 %	25	28	83 %	14	42 %

Emploi du butylène dissous et de ClOH brut.

35	18,2 %	30-35	68	97 %	22	30 %
45	18,2 %	40	90	100 %	30	33 %
40,7	16,6 %	35-40	80	100 %	25	31 %

§ 2. — Acide hypochloreux, à partir de ClONa .

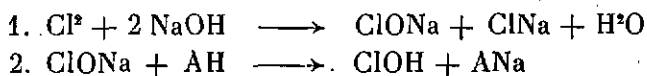
A. Méthode de Sandmeyer.

- $\text{Cl}^2 + 2 \text{NaOH} \longrightarrow \text{ClNa} + \text{ClONa} + \text{H}^2\text{O}$
- $\text{Cl}^2 + \text{ClONa} + \text{H}^2\text{O} \longrightarrow 2 \text{ClOH} + \text{ClNa}$

J'ai fait passer du chlore dans une solution de NaOH à 10 %, jusqu'à saturation.

NaOH en gr.	ClONa en gr.	Rend ClONa	Poids ClOH en gr.		Rendt par rap. NaOH	Conc. ClOH.
			théor.	obtenu		
40			52	10,4	19 %	2,5 %
200	149,5	82 %	260	39	15 %	2 %
200			260	59,8	23 %	3 %

B. Méthode de Gay-Lussac :



La mise en liberté de ClOH a été faite par NO^3H plutôt que par ClH ou SO^4H^2 qui, à cette concentration, décomposent l'acide hypochloreux, ou par CO^2H^2 et $\text{B}(\text{OH})^3$ qui en libèrent trop peu. Chaque essai fut fait à partir de 2 litres de NaOH à 10 %.

ClONa		ClOH			Rendement par rapport à	
obtenu en gr.	rendement	théor. en gr.	obtenu en gr.	conc.	ClONa	NaOH
120,5	66 %	130	60	3 %	70 %	46 %
120,5	66 %	130	63	3,2 %	75 %	47,5 %
135	74 %	130	66	3,3 %	70 %	51 %
135	74 %	130	59,8	3 %	62 %	46 %

Il n'est donc pas possible de préparer par ces 2 méthodes de l'acide hypochloreux de concentration supérieure à 3 %; aussi ai-je renoncé à opérer de cette manière.

§ 3. — Chlorhydrines des butylènes 1-2 et 2-3, par la méthode à l'hypochlorite de soude.

Mais, par contre, en mettant en liberté l'acide hypochloreux en présence du carbure éthylénique, j'ai constaté qu'il se fixe sur la double liaison avant d'avoir eu le temps de se décomposer.

Une solution chloroformique de butylène et une solution aqueuse de ClONa furent mélangées, à -10° ; puis de l'acide azotique à 30 % fut introduit goutte à goutte.

ClONa en gr.	Conc ClONa	Prod. brut. en gr.	Rendt. brut.	Rendt. net approximatif
146,5	7,3 %	102	50 %	17 %
132,5	6,6 %	115	61 %	20 %
151,2	7,2 %	98	44 %	15 %

J'ai dans la suite remplacé NO^2H par l'acide carbonique, qui présente en particulier l'avantage de ne pas augmenter le volume de la solution.

Dans 400 cm^3 d'une solution de NaOH à 10 %, j'ai fait passer un courant régulier de chlore, jusqu'à transformation complète en ClONa. Simultanément, je préparais une solution de butylène dans le chloroforme refroidi, puis versais rapidement la solution d'hypochlorite dans celle de butylène et laissais passer un courant de gaz carbonique. La fin de la réaction se révèle par la formation d'un précipité de CO^3NaH , qu'on redissout par de la soude caustique ; puis on extrait au chloroforme.

Application de cette méthode au butylène 1-2 :

ClONa en gr.	Butylène en gr.	Chlorhydrine dist. en gr.	Rendt. net par rapport :	
			à ClONa	au butylène
51,5	36	42	55 %	60 %
44	36	26	40 %	37 %
51	36	37	50 %	53 %

Application de cette méthode au butylène 2-3 :

ClONa en gr.	Butylène en gr.	Chlorhydrine en gr.	Rendt. net par rapport :	
			à ClONa	au butylène
46,8	60	32	34 %	21 %
41,6	60	43	50 %	28 %
42,6	70	23	34 %	17,5 %
43,6	70	45,5	60 %	34 %

Si les rendements sont plus faibles dans cette 2^{me} série de mesures, c'est parce que j'ai introduit la solution de butylène dans celle d'hypochlorite, tandis que dans la 1^{re} série, j'avais fait le contraire.

§ 4. — Etude des produits obtenus par l'addition de ClOH au butylène 1-2

Le produit brut de chaque opération a été soumis à une première distillation permettant de séparer une fraction principale à 135°-145°, encadrée de 2 autres fractions moins volumineuses.

1^{re} fraction: $E =$ au dessous de 135°.

J'y ai reconnu le *dichlorobutane 1-2*, liquide incolore, à odeur un peu âcre, bouillant, comme l'indique *Matile*, à $E = 119-120^\circ$.

Dosage du chlore:

Poids de la substance.....	0,1235 gr.
Poids de ClAg	0,2802 gr.
% de Cl, trouvé.....	56,12 %
% de Cl, calculé pour $\text{C}^4\text{H}^6\text{Cl}^2$	55,90 %

Détermination de la densité à 18°:

9,8339 cm³ de substance pèsent: 10,9104 gr.
Densité: 1,1094.

Détermination de l'indice de réfraction:

Ainsi que pour toutes les déterminations qui suivront, j'ai utilisé un réfractomètre de Pulfrich (N: 1,61511).

Angle mesuré.....	46°38'
Indice de réfraction.....	1,442
Réfraction moléculaire trouvée.....	30,29
Réfraction moléculaire calculée pour $\text{C}^4\text{H}^6\text{Cl}^2$	30,40

2° fraction: E = 135° -- 145°.

Elle contient la *chlorhydrique du butylène 1-2*, et la *1 chlorobutanone 2*.

Il suffit de 4 extractions à l'aide d'une solution saturée de bisulfite de soude, pour débarrasser la chlorhydrique de la cétone. Cette dernière peut-être isolée de la solution bisulfitique après traitement par l'acide chlorhydrique.

1 Chlorobutanol 2 ou *Chlorhydrique du butylène 1-2*:
E = 139-140°.

Dosage du chlore:

Poids de la substance.	0,1358 gr.	0,1526 gr.
Poids de ClAg.....	0,1824 gr.	0,2027 gr.
% de Cl, trouvé.....	33,23 %	32,70 %
% de Cl, calculé pour C ⁴ H ⁸ ClOH....	32,69 %.	

Détermination de la densité, à 18°:

9,8339 cm³ de la substance pèsent 10,5417 gr.

Densité = 1,072.

Détermination de l'indice de réfraction:

Angle mesuré.....	46°25'
Indice de réfraction.....	1,4435
Réfraction moléculaire trouvée.....	26,83
Réfract. molécul. calculée pour C ⁴ H ⁸ ClOH..	26,98

1 Chlorobutanone 2: E = 136-137°.

Kling (1) prépare ce corps par la chloruration de la méthyléthylcétone en présence de marbre.

Jel'ai également obtenu par oxydation de la chlorhydrique 1-2, au moyen de l'acide chromique.

En solution dans l'acide acétique, et mélangé à une quantité équivalente de phénylhydrazine, il forme un corps cristallin, qui recristallisé dans l'éther, fond à 115-116°.

(1) Bl. [3] 33. 324 (1905).

Dosage de l'azote, dans cette hydrazone :

Poids de la substance.....	0,1360 gr.
Volume d'azote.....	25,25 cm ³ .
Tempér: 17° Baromètre.....	719 mm.
% d'azote trouvé.....	20,23 %
% d'azote calculé pour C ⁶ H ¹⁸ N ⁴	20,99 %

D'autre part, si l'on emploie plus de la quantité équivalente de phénylhydrazine, il se forme instantanément un produit cristallin, qui fond à 205-206°. *Matile* indique pour ce corps: F = 210-215°.

Dosage de l'azote, dans cette hydrazone :

Poids de la substance.....	0,0867 gr.
Volume d'azote.....	16,7 cm ³ .
Tempér: 18° Baromètre.....	714,1 mm.
% d'azote trouvé.....	21,23 %
% d'azote calculé pour C ¹⁰ H ¹³ N ² Cl.....	14,25 %

Ces résultats seront discutés plus loin (page 38).

3^e Fraction: E = au-dessus de 145°.

Des produits de décomposition non distillables, il se sépare un produit bouillant à 165-166°, qui forme instantanément avec la phénylhydrazine de beaux cristaux blancs, lesquels fondent à 225°, c'est la **1-3 dichlorobutanone 2**, signalée par *Blaise* (1).

Dosage du chlore :

Poids de la substance.....	0,2307 gr.
Poids de ClAg.....	0,4637 gr.
% de Cl trouvé.....	49,72 %
% de Cl calculé pour C ⁴ H ⁷ Cl ² O.....	49,99 %

(1) C. 1913. I. 1499.

§ 5. — Etude des produits obtenus par l'addition
de ClOH au butytène 2-3.

La distillation des produits bruts m'a permis de séparer
2 fractions principales à : E = 110-130° et E = 130-140°.

1^{re} fraction : E = 110-130°

Elle contient le *dichlorobutane 2-3* et la *3 chlorobutanone 2*.

La séparation de ces 2 produits a été faite par 4 extractions avec une solution saturée de SO³NaH. Le résidu est le dichlorobutane et la solution bisulfite, traitée par l'acide chlorhydrique, met en liberté la cétone.

Dichlorobutane 2-3 : E = 116°.

Dosage du chlore :

Poids de la substance.....	0,1663 gr.
Poids de ClAg.....	0,3733 gr.
% de Cl, trouvé.....	55,53 %.
% de Cl, calculé pour C ⁴ H ⁸ Cl ²	55,90 %.

3 Chlorobutanone 2 : E = 115-118°.

Différents auteurs (1) l'obtiennent par la chloruration de la méthyl-éthylcétone en présence de marbre. Avec la phénylhydrazine, *Künne* prépare un corps cristallisé qui fond à 240° et qu'il considère comme l'osazone citée par *Pechmann* (2).

Pour identifier le produit obtenu, je l'ai traité par la phénylhydrazine ; il se forme instantanément un précipité cristallin jaune qui fond à 240-242°. L'anomalie observée dans le cas de la cétone chlorée isomère ne s'est pas reproduite ici.

(1) Cf. *Vladesco* : Bl. [3] 6.408 (1891) *Kling* : Bl. [3] 33. 324. (1905). *Künne* : B. 28. 2041 (1895).

(2) B. 20. 3164. (1887).

2^{me} fraction : E = 130-140°

Elle se compose essentiellement de la *chlorhydrine du butylène 2-3* : E = 134-135°.

Dosage du chlore :

Poids de la substance.....	0,1545 gr.
Poids de ClAg.....	0,2069 gr.
% de Cl, trouvé.....	33,13 %
% de Cl, calculé pour C ⁴ H ⁸ ClOH...	33,69 %

Détermination de la densité à 18° :

9,8339 cm³ de substance pèsent : 10,7521 gr.
Densité : 1,093.

Détermination de l'indice de réfraction :

Angle mesuré.....	46°10'
Indice de réfraction.....	1,44501
Réfraction moléculaire trouvée.....	26,43
— calculée pour C ⁴ H ⁸ ClOH	26,98

§ 6. —] Conclusion générale.

Pour préparer les chlorhydrines des butylènes, la méthode la plus avantageuse est celle qui utilise l'acide hypochloreux obtenu à partir de ClONa. Voici quelles en sont les principales étapes :

1. Préparer une solution de ClONa, en faisant barbotter du chlore dans une solution de NaOH à 10 %, refroidie à -10° ; un brassage énergique est nécessaire.
2. Préparer en même temps une solution de butylène dans le chloroforme, à la température de -10°.
3. Verser rapidement toute la solution de ClONa dans celle de butylène en agitant énergiquement.
4. Faire passer un courant lent de gaz carbonique, jusqu'à ce qu'il se forme un trouble blanc de CO²NaH qui indique la fin de la réaction. Extraire au chloroforme.

5. Après séchage au SO^4Na^2 et distillation du chloroforme, distiller le produit avec une colonne de Hempel, et recueillir la fraction : E. = $135^\circ\text{-}145^\circ$. Traiter ce produit, 3 ou 4 fois par une solution saturée de SO^2NaH , puis distiller le résidu, qui bout à $139\text{-}140^\circ$. C'est la chlorhydrine désirée. Rendement : 50-60 %, par rapport au butylène et à l'hypochlorite de soude. Pour la plupart des applications ce produit est suffisamment pur ; pour l'analyse, il faudra le rectifier plusieurs fois pour éliminer complètement le chloroforme.

Chapitre III. — Partie expérimentale.

Produits bromée.

§ 1. — Cas du butylène 1-2.

Les solutions d'hypobromite de soude peuvent être obtenues facilement, si l'on fait couler prudemment du brome dans une solution de NaOH à 10 %, refroidie à -10° , mais elles sont beaucoup moins stables que celles de ClONa . J'ai tenté de les acidifier plus ou moins rapidement en employant un acide fort (NO^3H et SO^4H^2) ou un acide faible (CO^2H^2 ou BO^2H^3) ; les résultats furent identiquement négatifs.

BrONa en gr.	Butylène en gr.	Frac. princ. en gr.	Rendement par rap.	
			à BrONa	au butylène
73,6	55	60	53 %	39 %
48,5	55	52	68 %	34 %
52,4	60	56	66,5 %	36,5 %
29,1	60	46	100 %	30 %
63	70	62	65 %	40,5 %
40,2	70	69	100 %	45 %
36,8	65	59	100 %	39 %
35,8	50	50	90 %	37 %
30,1	50	47	100 %	35 %

D'après les résultats de *Matile* (1), la bromhydrine du butylène 1-2 bout à 56-58° sous 11 mm.

La fraction principale recueillie dans mes essais passait à 46-54° sous 13 mm. En la traitant par une solution saturée de $\text{SO}^{\text{a}}\text{NaH}$, j'ai extrait la **1 bromobutanone 2**; le résidu distillant à 50° sous 13 mm. est le *dibromobutane 1-2*.

Dosage du brome :

Poids de la substance.....	0,1486 gr.	0,1701 gr.
Poids de BrAg	0,2587 gr.	0,2971 gr.
% de brome trouvé.....	74,09 %	74,33 %
% de Br. calculé pour $\text{C}^4\text{H}^0\text{Br}$.	52,29 %	
% de Br. calculé pour $\text{C}^4\text{H}^2\text{Br}^2$.	74,04 %	

Les fractions supérieures ne contenaient pas davantage la bromhydrine.

La **1 bromobutanone 2** a été traitée par de la phénylhydrazine en solution acétique. En utilisant des quantités différentes d'hydrazine, j'ai obtenu deux produits cristallisés différents qui fondent : l'un à 115-120°, l'autre à 200-205°.

Dosage de l'azote, dans le corps fondant à 115-120°.

Poids la substance.....	0,0469 gr.
Volume d'azote.....	8,80 cm^3
Temp. = 16°. Barom. = 719 mm.	
% d'azote trouvé.....	21,17 %

Dosage de l'azote, dans le corps fondant à 200-205°

Poids de la substance.....	0,0847 gr.
Volume d'azote.....	15,85 cm^3
Tempér. = 15°. Barom. = 727,3 mm.	
% d'azote trouvé.....	21,01 %

L'anomalie de ces résultats sera étudiée plus loin.

(1) *Helv. Chim. Act.* 7.108 (1925).

§ 2. — Cas du butylène 2-3.

Dans une solution chloroformique de butylène 2-3 froide, j'ai versé une solution aqueuse de BrONa et j'ai acidifié par un courant de CO² jusqu'à l'apparition d'un trouble blanc de CO²NaH.

BrONa en gr.	Butylène en gr.	Frac.princ. en gr.	Rendement par rapp. à	
			BrONa	butylène
97	55	84,5	55 %	55,3 %
77,6	60	49	47 %	32 %
87	80	81	89 %	53 %

La fraction principale distillé à 50° sous 13 mm. ; c'est le *dibromobutane 2-3*.

Dosage du brome.

Poids de la substance.....	0,1132 gr.
Poids de BrAg.....	0,1972 gr.
% de Br. trouvé.....	74,14 %
% de Br. calculé pour C ⁴ H ⁹ OBr....	52,29 %
% de Br. calculé pour C ⁴ H ⁸ Br ²	74,04 %

Du produit de la réaction, on peut extraire au SO²NaH la *3 bromobutanone 2*, qui donne avec la phénylhydrazine un produit cristallin jaune fondant à 240° ; le mélange de cette osazone avec celle obtenue à partir de la cétone chlorée correspondante donne le même point de fusion.

On voit que par cette méthode à l'hypobromite de soude, on n'obtient pas les bromhydrines, mais essentiellement les dibromures correspondants.

TROISIÈME PARTIE

QUELQUES DÉRIVÉS INTÉRESSANTS
DES CHLORHYDRINES DES BUTYLÈNES
ET DES DIBROMOBUTANES

Chapitre I. — Dérivés des chlorhydrines des butylènes.

§ 1. — Iodhydrique du butylène 1-2.

Pour préparer l'iodhydrique de l'éthylène, *Butlerow* (1) fait réagir la chlorhydrique sur l'IK en solution alcoolique. *Demuth et Meyer* (2) font de même, avec agitation mécanique.

Henry (3) emploie de l'INa en solution alcoolique, tandis que *Finkenstein* (4) préfère l'acétone comme dissolvant de l'INa.

J'ai traité 21 gr. de la chlorhydrique du butylène 1-2 par 30 gr. d'INa en solution dans 200 gr. d'acétone, au bain-marie. Au bout de 1/4 d'h. la séparation de ClNa s'arrête. Après filtration et élimination de l'acétone, le résidu est fractionné dans le vide. J'ai séparé 2 gr. d'un produit bouillant à 50-54° sous 15 mm. (Rendement : 5 %) qui est l'iodhydrique du butylène 1-2.

(1) A. 144.42 (1867).

(2) A. 256.28 (1900).

(3) Bl. Acad. belge [3] 18. 182.

(4) B. 43.1528 (1910).

Dosage de l'iode.

Poids de la substance.....	0,1245 gr.
Poids de IAg.....	0,1590 gr.
% d'iode trouvé.....	66,86 %
% d'iode, calculé pour C ⁴ H ⁸ IOH....	63,46 %
% d'iode, calculé pour C ⁴ H ⁸ I ²	81,60 %

Le produit est légèrement ambré, par suite d'une faible décomposition, ce qui explique la teneur un peu trop forte en iode ; cette coloration disparaît par lavage au CO²Na², mais reparait, chose inattendue, quand on sèche au SO²Na².

§ 2. — Oxydes de butylènes.

Le mode de préparation des oxydes d'alcoylènes consiste à faire réagir les halohydrines sur des solutions concentrées de NaOH ou de KOH.

C'est ainsi que l'oxyde de butylène 2-3 a été préparé par *Krassusky* (1), *Fourneau* et *Puyal* (2) ; celui de l'isobutylène par *Krassusky* (3), *Michael* et *Leighton* (4) et celui du butylène 1-2 par *Matile* (5).

J'ai préparé de cette manière l'oxyde de butylène 1-2, qui bout à 58,5°, et celui du butylène 2-3, E = 57°.

Chlorhydrine en gr.	Oxyde de butylène, en gr.	Rendement brut
9	5,5	75 %
10	5	71 %
8,5	5	90 %
20	15	100 %
5,5	4,2	98 %

(1) C. 1902. II. 19.

(2) Bl. [4] 31.427 (1922).

(3) C. 1905. II. 1319.

(4) B. 39.2787 (1906).

(5) Thèse (Neuchâtel), p. 104.

§ 3. — Bromhydrine du butylène 1-2.

La bromhydrine des alcoylènes peut être obtenue par l'addition d'acide bromhydrique à l'oxyde correspondant; *Blaise* (1) et *Grignard* (2) préparent ainsi celle de l'éthylène, *Markonikoff* (3) celle du propylène.

Dans 15 gr. d'oxyde de butylène, placés dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, j'ai introduit 90 cm³ de de BrH à 35 % et j'ai maintenu le mélange à l'ébullition pendant 3 h. Finalement par extraction à l'éther et rectification sous pression réduite, j'ai obtenu 6 gr. d'un produit distillant à 56° sous 10 mm. C'est la *bromhydrine du butylène 1-2*. Rendement : 21,5 %.

Dosage du brome.

Poids de la substance.....	0,2225 gr.
Poids de BrAg.....	0,2739 gr.
% de Br, trouvé.....	52,39 %.
% de Br, calculé pour C ⁴ H ⁸ BrOH.....	52,29 %.

Conclusion.

Cette bromhydrine du butylène 1-2 a été obtenue par *Matile* (4), dans un rendement de 10 % environ, par l'action du butylène gazeux sur l'acide hypobromeux préparé au moyen de HgO et de brome; cette méthode est donc très onéreuse.

Mes essais de préparation de ce corps en utilisant des solutions de BrONa, ont complètement échoués.

J'ai aussi tenté de préparer cette bromhydrine à partir du dibromobutane, par débromuration partielle et addition d'eau à la double liaison formée. Malheureusement, comme on le verra (page 41), j'ai obtenu surtout la cétone correspondante, par suite d'une réaction secondaire d'oxydation.

(1) C. r. 1902. 551.

(2) Bl. [4] 29. 944 (1903).

(3) Z. pr. Ch. 1870. 944.

(4) Thèse (Neuchâtel), p. 53.

Par contre, la méthode qui utilise comme matière première la chlorhydrine correspondante, m'a conduit à un résultat très intéressant; elle se résume en 2 étapes :

1. Préparation de l'oxyde de butylène, en distillant la chlorhydrine sur de la soude caustique pulvérisée ;

2. Action de BrH , en solution aqueuse, sur l'oxyde de butylène, à chaud.

Le rendement, — de 21,5 % par rapport à la chlorhydrine et de 12-15 % par rapport au butylène, — est susceptible d'être amélioré quand des quantités suffisantes de chlorhydrine permettront une étude plus complète de la 2^e partie de la réaction. C'est donc une méthode précieuse pour préparer cet intéressant réactif, qui en même temps, est très avantageuse, puisqu'elle ne nécessite l'emploi d'aucun produit coûteux.

§ 4. — Dérivés chlorés et bromés de la butanone 2.

Par suite de leur odeur extrêmement piquante et lacrymogène, ces cétones ont été mises à contribution pendant la guerre, comme matières agressives.

Reymenant (1), *Kling* (2) et *Kolshorn* (3) ont obtenu ces corps par chloruration de la butanone 2 en présence de marbre.

L'oxydation des halohydrines a été réalisée par *Morley* (4), pour celle du propylène, par *Matile* (5), pour celle du butylène 1-2, et par *Erlenbach* (6), pour la dichlorhydrine de la glycérine.

J'ai obtenu les meilleurs résultats, en faisant couler goutte à goutte par un entonnoir à robinet 5 gr. de SO_3H^2 conc. dans un mélange fortement agité de 9 gr. de chlorhydrine et de 10 gr. de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}^2$ dissous dans 25 cm^3 d'eau

(1) Bl. Acad. belge. 1900. 724.

(2) Bl. [3] 33. 324 (1905).

(3) B. 34. 2474 (1901).

(4) B. 16. 24. (1885).

(5) Thèse (Neuchâtel), p. 44.

(6) A. 269. 46. (1903).

chaude. Le produit fut extrait à l'éther et rectifié ; la 1 chlorobutanone 2 distille à 135-137° et la 3 chlorobutanone 2, à 118-120°.

Anomalie des dérivés de la 1 halobutanone 2
avec la phénylhydrazine.

En solution dans l'acide acétique, il se forme 2 séries de corps cristallisés, à points de fusion différents :

1/. F = 115-120° et 2/. F = 200-205°, lesquels donnent une réaction qualitative d'halogène négative.

1. Corps fondant à 115-120°.

% d'azote trouvé : avec la cétone chlorée	20,23 % (a)
— avec la cétone bromée	21,17 % (b)
% d'azote calculé pour :	
une osazone $C^{16}H^{18}N^4$	20,99 %
une hydrazone chlorée $C^{10}H^{18}N^2 Cl$	14,25 %
une hydrazone bromée $C^{10}H^{18}N^2 Br$	11,62 %

L'absence d'halogène, la teneur en azote et le point de fusion montrent qu'il s'agit de l'osazone de l'éthylcétol décrite par *Wolff* (1) et par *Kolshorn* (2).

2. Corps fondant à 200-205°.

% d'azote trouvé : avec la cétone chlorée	21,23 % (a)
— avec la cétone bromée	21,01 % (b)
% d'azote calculé pour :	
une osazone chlorée $C^{16}H^{17}N^4 Cl$	18,64 %
une osazone bromée $C^{16}H^{17}N^4 Br$	16,23 %
une hydrazide-hydrazone $C^{16}H^{20}N^4$	20,88 %

L'absence d'halogène et la teneur en azote éliminent l'hypothèse d'osazones halogénées. D'autre part, le mélange de ces 2 corps fond à 195°, ce qui montre qu'ils sont iden-

(a) Cf. page 29.

(b) Cf. page 33.

(1) A. 228.20 (1885).

(2) B. 34.2476 (1901).

tiques, à une légère différence de purification près. Comme il ne peut être question d'une autre osazone que celle décrite ci-dessus, il faut admettre qu'il s'agit d'une *hydrazide-hydrazone*.

Chapitre II. — Dérivés des dibromobutanes.

§ 1. — Glycot butylique.

La préparation de ce corps a été tentée sans succès par l'oxydation du butylène au moyen d'une solution de MnO^4K , comme le font *Wagner* (1) avec l'éthylène, *Delaby* (2), *Vesely* (3) et *Nametkine* (4) avec différents corps non-saturés.

D'autre part, le dibromobutane ne réagit pas avec le PbO , le CO^2Ag , ni l'acétate de Pb . Pour le transformer en glycol, il est nécessaire de passer par le diacétate qu'on saponifie. *Wurtz* (5), *Grabowsky* et *Saytzeff* (6) le font agir sur l'acétate d'Ag; *Matile* (7) emploie l'acétate de K. La saponification se fait le mieux par une solution diluée de CaH dans l'alcool méthylique (8).

Dans les opérations que j'ai faites avec l'acétate de potassium, le 40 % du produit obtenu fut du **1 bromobutène 1**.

	Avec l'acé- tate d'Ag.	Avec l'acétate de potassium fondu		
		I ^e opér.	II ^e opér.	III ^e opér.
Dibromobutane 1-2...	9 gr.	54 gr.	54 gr.	124 gr.
Diacétate du glycol...	6 gr.	11 gr.	7 gr.	33 gr.
Rendement.....	83 %	26 %	20 %	35 %

La saponification du diacétate m'a donné le glycol butylique, bouillant à 190°, dans un rendement de 30 %.

(1) B. 21.1230 (1888).

(2) Bl. [4] 40.221 (1926).

(3) Bl. 40.233 (1926).

(4) Bl. 40.608 et 807 (1926).

(5) Ann. Chim. [3] 55.452 (1859).

(6) A. 179.332. (1875).

(7) Thèse (Neuchâtel), p. 63.

(8) Cf. *Henry*: C. 1907: I.1314.

§ 2. — Monobromobutène et addition d'eau
à la double liaison.

La préparation des bromhydrines, par addition d'eau aux bromures non saturés, a été tentée sans succès pour celle de l'éthylène, par *Zeissel* (1).

Par contre *Oppenheim* (2), *Morley* (3), *Malengreau* et *Lebailly* (4) préparent la chlorhydrine du propylène par addition d'eau au chlorure d'allyle, à l'aide de SO^{H}_2 conc.

La débromuration partielle du dibromobutane 1-2 a été réalisée par *Reboul* (5) et par *Matile* (6) au moyen de la potasse alcoolique, et par *Lépingle* (7) au moyen du phénolate de Na. Il se forme, d'après ce dernier auteur, un mélange des 2 stéréo-isomères du 1 bromobutène 1, bouillant à 86° et 94°.

Pour préparer le bromobutène, j'ai versé goutte à goutte 70 gr. de dibromobutane dans une solution chaude de KOH alcoolique à 20 % ou 50 %, et j'ai prolongé l'ébullition pendant 1/4 d'heure. L'adjonction d'eau froide provoque la séparation d'une huile qui distille de 86° à 90° et qui est le mélange des 1 bromobutènes 1.

	KOH alc. à 20 %		KOH alc. à 50 %		
	1 ^{er} opér.	2 ^e opér.	1 ^{er} opér.	2 ^e opér.	3 ^e opér.
Dibromobutane 1-2..	70 gr.	70 gr.	70 gr.	70 gr.	70 gr.
Monobromobutène ..	15 gr.	17 gr.	30 gr.	24 gr.	25 gr.
Rendement.....	30 %	32 %	73 %	53,8 %	61,3 %

L'addition d'eau au bromobutène a été faite de la façon suivante. J'ai introduit goutte à goutte 25 cm³ d'acide sulfurique conc. dans 25 gr. de bromobutène, refroidi dans

(1) A. **191**. 370 (1878).

(2) A. spl. **6**. 367 (1868).

(3) B. **18**. 24. (1885).

(4) C. **1910**. II. 552.

(5) B. **24**. 905 (1891).

(6) Thèse (Neuchâtel), p. 63.

(7) Bl. [4]. **39**. 746 (1926).

un mélange réfrigérant et fortement agité ; malgré ces précautions il se dégagait du SO^2 . Le produit fut abandonné pendant 24 h. puis prudemment chauffé à 60° et finalement traité par 300 cm^3 d'eau froide. J'ai obtenu 9 gr. de produit brut (Rendement 32 %), dont la principale fraction distille à $50-53^\circ$ sous 10 mm. ; c'est la 1 bromobutanone 2, reconnaissable à son odeur et au précipité cristallin qu'elle forme avec la phénylhydrazine (F. : $200-205^\circ$). Il y a donc eu, en première phase, addition d'eau à la double liaison, puis en seconde phase, oxydation du groupe alcoolique par l'acide sulfurique, ce que prouve le dégagement de SO^2 .

Cette méthode, susceptible d'être grandement améliorée, permet d'obtenir sans difficulté la 1 bromobutanone 2, dans un rendement net de 10-12 %, calculé par rapport au butylène, c'est-à-dire double de celui qu'atteint la méthode d'oxydation de la bromhydrine correspondante.

§ 3. — Nitriles des acides

2 éthylo et 2-3 diméthyle succiniques.

J'ai employé la méthode mise au point par mon collègue M. Martenet (1). Le rendement fut de 20 %.

Dosage de l'azote, dans le nitrile de l'acide.

	2 éthylo succinique :	2-3 diméthyle succinique :
Poids de la substance	0,1709 gr.	0,1121 gr.
Volume d'azote.....	39,85 cm^3	29,95 cm^3
Température.....	14°	15°
Baromètre.....	714 mm.	717 mm.
% d'azote trouvé ...	26,06 %	26,65 %
% d'azote calculé pour $\text{C}^6\text{H}^8\text{N}^2$:	26,41 %	

(1) Thèse (Neuchâtel), p. 49.

Chapitre III. — Butadiène et caoutchouc artificiel.

§ 1. — Partie théorique : A. Le Butadiène

Les méthodes de préparation du butadiène étant très nombreuses, j'ai écarté toutes celles dont les rendements sont faibles ou qui font appel à des substances de départ onéreuses, ce qui les rend inutilisables dans la technique industrielle.

Par bromuration énergique des produits de décomposition de l'alcool amylique ayant traversé des tubes de fer chauffés au rouge, *Thiele* (1) obtient un mélange de bromures, dont il sépare le tétrabromobutane 1.2.3.4. qu'il fait réagir avec le zinc et l'alcool ordinaire ; cette dernière réaction donne le butadiène en bon rendement, tandis que la précédente se fait dans de mauvaises conditions.

Henninger (2) et *Charon* (3) déshydratent l'érythrite en le chauffant en présence de l'acide formique :

En 1911, à la suite d'un soigneux examen des diverses méthodes connues, *Harries* (4) ne retient que les deux suivantes.

La 1^{re} méthode, celle de l'*Elberfelder Farbenfabrik*, part du phénol qu'on soumet à l'hydrogénation catalytique au nickel, puis le produit est oxydé en acide adipique, transformé en diamide et en tétraméthylène diamine ; une méthylation jusqu'à refus donne naissance au dérivé hexaméthylé qui par la chaleur se décompose finalement en butadiène et diméthylamine.

Dans la seconde méthode, *Harries* prépare le butylène 2-3, par déshydratation de l'alcool butylique secondaire,

(1) A. 308. 337 (1899),

(2) Ann. Chim. Phys. [6] 7. 216. (1886).

(3) Id. [7] 17. 234. (1889).

(4) A. 383. 179. (1911).

puis le dibromure qu'il envoie dans un alambic contenant de la chaux sodée, chauffée à 600°. Le butadiène recueilli doit être purifié par l'intermédiaire du tétrabromobutane. Rendement 22 %. L'alcool butylique sec. employé provenait soit de la méthyle-éthyle-cétone du commerce (par réduction au sodium) soit de l'action de l'aldéhyde acétique sur le bromure d'éthyle-magnésium. Ces réactions onéreuses et le faible rendement obtenu, conduisent Harries à condamner cette méthode, quant à son application industrielle.

Perkin junior (1) introduit du dichlorobutane 2-3 à l'état de vapeur, dans un tube en fer contenant des morceaux grossiers de chaux sodée. Il chauffe au bain d'air à 470° et recueille le butadiène dans un mélange réfrigérant. Rendement 40 %.

La *Badische Anilin und-Soda Fabrik* (2) obtient ce carbure à partir du dibromure correspondant, par l'action catalytique de chlorures métalliques.

Ostromysslensky (3) décrit diverses méthodes pour obtenir le butadiène, dont la meilleure est celle qui réduit l'aldol butylique en glycol, puis déshydrate ce dernier corps. Rendement 50-65 %.

B. — Polymérisation du butadiène.

Elle a été réalisée par différents auteurs, qui ont opéré avec ou sans catalyseurs. Les principaux travaux sur cette question sont ceux de *Harries* (4), *Perkin jun.* (5), *Kondakof* (6), *Bayer* (7) et *Ostromysslensky* (8). En outre, de nombreux brevets ont été pris pour l'emploi de divers

(1) *J. Soc. Chem. Ind.* 31.620 — *C.* 1912. II. 1210.

(2) *C.* 1913. I. 476.

(3) *C.* 1916. I. 780, 831, 875 et 1135.

(4) *Loc. cit.* p. 206, 213.

(5) *Loc. cit.* p. 1220.

(6) *C.* 1912. I. 1718 et 1922. II. 93.

(7) *C.* 1913. I. 361.

(8) *C.* 1924. IV. 605.

catayseurs. Il ressort de tous ces travaux que, « si l'on part du butadiène pur, le rendement est presque quantitatif » (1) et que le produit obtenu peut concurrencer la gomme naturelle, car « il est supérieur au produit de polymérisation de l'isoprène » (2).

§ 2. — Partie expérimentale: A. Débromuration du dibromobutane 2-3.

J'ai obtenu le meilleur rendement en utilisant un four électrique vertical, se chauffant à 500° (fig. 1). Le tube à

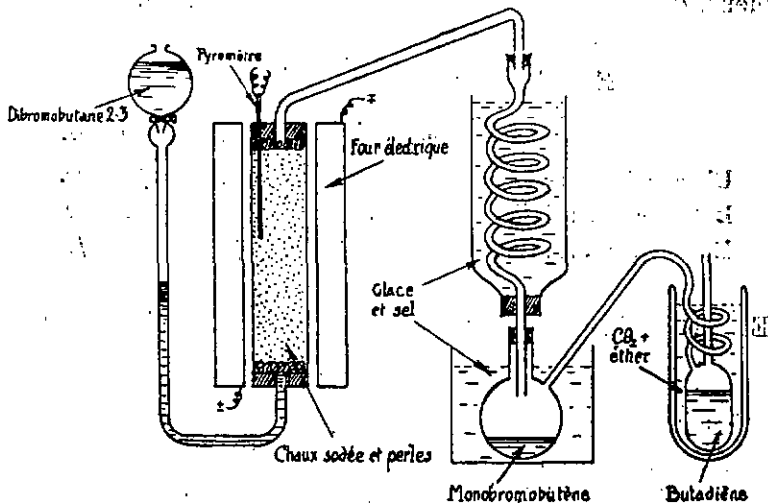


Fig. 1.

réaction, en cuivre, contenait de gros morceaux de chaux sodée mélangés à un volume égal de perles de verre. Le dibromobutane était introduit liquide à la base du four au moyen d'un tube en U, dans lequel il était amené par un

(1) Cf. Harries: A. 383.216 (1911).

(2) Cf. Perkin jun: C. 1912. II. 1212.

entonnoir à robinet muni d'un compte-gouttes. Le meilleur dégagement gazeux correspondait à une vitesse d'écoulement de 100 à 120 gouttes à la minute.

Les gaz formés étaient conduits dans un serpentin aboutissant à un flacon, tous deux plongés dans un mélange de glace et de sel, puis dans un réservoir refroidi à la neige carbonique.

Dès que la température atteint 500°, on commence à introduire le dibromure; au bout de peu de temps apparaissent à la sortie du four, des fumées blanches à odeur caractéristique. La fin de l'opération est marquée par l'apparition d'une masse noire à la sortie du four. Une partie du butadiène se condense dans le premier récipient, dont on l'extrait par distillation prudente.

Emploi d'un four horizontal.

	1 ^{re} opér.	2 ^e opér.	3 ^e opér.
Dibromobutane 2-3...	70 gr.	65 gr.	310 gr.
Butadiène recueilli...	5 gr.	4 gr.	20 gr.
Rendement.....	29 %	29 %	29 %

Emploi d'un four vertical, dibromure introduit gazeux.

	1 ^{re} opér.	2 ^e opér.	3 ^e opér.
Dibromobutane 2-3...	90 gr.	70 gr.	93 gr.
Butadiène recueilli...	11 gr.	11 gr.	15 gr.
Rendement.....	52,5 %	63 %	66 %

xi) Emploi d'un four vertical, dibromure introduit

	liquide:		
	1 ^{re} opér.	2 ^e opér.	3 ^e opér.
Dibromobutane 2-3...	123 gr.	130 gr.	150 gr.
Butadiène recueilli...	21 gr.	21 gr.	29 gr.
Rendement.....	68,4 %	65,6 %	76,3 %

B. — Étude des produits obtenus.

Le produit condensé dans la neige carbonique a distillé de -8° à 0° , avec un arrêt à $-6,5^{\circ}$, c'est le *butadiène α - δ* . La présence de crotonylène est donc exclue, puisque ce corps bout à $+18^{\circ}$.

Le produit condensé dans le premier récipient a été lavé, séché et distillé. J'ai obtenu 2 fractions à :

$e^{15} = 30-35^{\circ}$ correspondant à $E = 95-110^{\circ}$

$e^{15} = 45-50^{\circ}$ correspondant à $E = 150-160^{\circ}$

dont la première est un mélange de monobromobutènes et la seconde du dibromure qui n'a pas réagi.

C. — Bromuration et polymérisation du butadiène obtenu.

J'ai dissous 3 gr. de butadiène dans deux fois son volume de chloroforme refroidi, et j'ai introduit goutte à goutte une solution concentrée froide de brome dans du chloroforme. Une partie du liquide obtenu distille à $154-165^{\circ}$, c'est un mélange de dibromobutanes. Le résidu se prend par refroidissement en une masse solide, qui cristallise dans l'alcool sous forme de belles aiguilles : $F = 115-116^{\circ}$; c'est le tétrabromobutane 1, 2, 3, 4.

La polymérisation du butadiène a été faite suivant le procédé catalytique au sodium métallique, à 60° . Au bout de 3 jours, il se forme un dépôt floconneux jaunâtre autour des fils de sodium. Après que le butadiène restant ait été transvasé, le dépôt fut lavé à l'alcool, pour éliminer le reste de sodium, puis dissons dans l'éther; j'ai obtenu une masse gélatineuse, collante, légèrement jaune, qui peu à peu se durcit : c'est le caoutchouc au butadiène.

§ 3.— Conclusion.

Voici, en résumé, la suite des opérations que j'ai réalisées pour arriver au caoutchouc artificiel :

<i>Alcool butylique normal,</i>	
↓	<i>Rendement 75 %.</i>
<i>Butylène 2-3,</i>	
↓	<i>Rendement 100 %.</i>
<i>Dihromobutane 2-3,</i>	
↓	<i>Rendement 76 %.</i>
<i>Butadiène $\alpha \delta$,</i>	
↓	<i>Rendement 100 %.</i>
<i>Caoutchouc synthétique.</i>	

De ce tableau ressort la simplicité de cette méthode. On y constate aussi, pour ces 4 opérations successives, des rendements intéressants et encore susceptibles d'amélioration. Il suffirait pour cela de faire les frais d'un appareillage rationnel.

Peut-on entretenir un espoir d'application industrielle de ce procédé ? Cela dépend, avant tout, du prix de revient de l'alcool butylique normal (1) et du cours du caoutchouc naturel, mais aussi des qualités du caoutchouc artificiel au butadiène, et, en particulier, de sa façon de se comporter à la vulcanisation, ce qui est encore une inconnue.

(1) L'alcool butylique revient actuellement à près de 2 francs le kilogramme, et le prix du caoutchouc oscille entre 2,50 et 3 francs. (Renseignements dus à l'obligeance de la Société pour l'Industrie chimique, à Bâle.)