

Bulletin de la Société chimique de Paris. Mémoires

Source gallica.bnf.fr / Bibliothèque nationale de France

Société chimique de France. Bulletin de la Société chimique de Paris. Mémoires. 1892-1906.

1/ Les contenus accessibles sur le site Gallica sont pour la plupart des reproductions numériques d'oeuvres tombées dans le domaine public provenant des collections de la BnF. Leur réutilisation s'inscrit dans le cadre de la loi n°78-753 du 17 juillet 1978 :

*La réutilisation non commerciale de ces contenus est libre et gratuite dans le respect de la législation en vigueur et notamment du maintien de la mention de source.

*La réutilisation commerciale de ces contenus est payante et fait l'objet d'une licence. Est entendue par réutilisation commerciale la revente de contenus sous forme de produits élaborés ou de fourniture de service.

Cliquer [ici pour accéder aux tarifs et à la licence](#)

2/ Les contenus de Gallica sont la propriété de la BnF au sens de l'article L.2112-1 du code général de la propriété des personnes publiques.

3/ Quelques contenus sont soumis à un régime de réutilisation particulier. Il s'agit :

*des reproductions de documents protégés par un droit d'auteur appartenant à un tiers. Ces documents ne peuvent être réutilisés, sauf dans le cadre de la copie privée, sans l'autorisation préalable du titulaire des droits.

*des reproductions de documents conservés dans les bibliothèques ou autres institutions partenaires. Ceux-ci sont signalés par la mention Source gallica.BnF.fr / Bibliothèque municipale de ... (ou autre partenaire). L'utilisateur est invité à s'informer auprès de ces bibliothèques de leurs conditions de réutilisation.

4/ Gallica constitue une base de données, dont la BnF est le producteur, protégée au sens des articles L341-1 et suivants du code de la propriété intellectuelle.

5/ Les présentes conditions d'utilisation des contenus de Gallica sont régies par la loi française. En cas de réutilisation prévue dans un autre pays, il appartient à chaque utilisateur de vérifier la conformité de son projet avec le droit de ce pays.

6/ L'utilisateur s'engage à respecter les présentes conditions d'utilisation ainsi que la législation en vigueur, notamment en matière de propriété intellectuelle. En cas de non respect de ces dispositions, il est notamment passible d'une amende prévue par la loi du 17 juillet 1978.

7/ Pour obtenir un document de Gallica en haute définition, contacter reutilisation@bnf.fr.

N° 233. — Hydrogénation des éthers des acides bibasiques ;
par MM. L. BOUVEAULT et G. BLANC.

Nous avons appliqué aux éthers neutres des acides bibasiques notre méthode d'hydrogénation des acides monobasiques; nous avons constaté que les deux groupes CO^2R étaient réduits et qu'il se forme un glycol biprimaire.

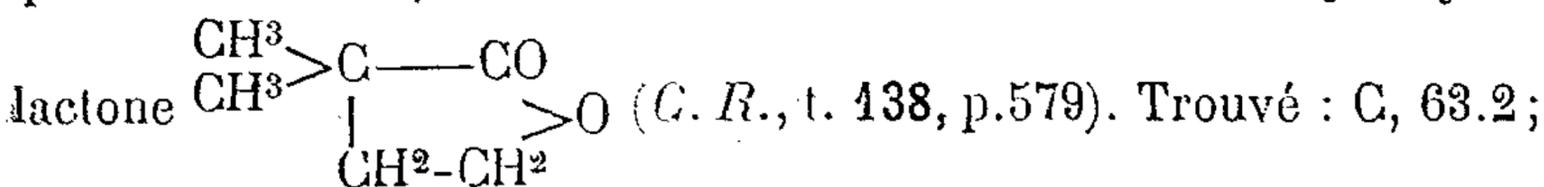
Les conditions opératoires sont très différentes suivant les espèces et les rendements très variables; de plus la solubilité dans l'eau et l'insolubilité dans l'éther des glycols qui prennent naissance rendent assez laborieuse leur séparation d'avec les matières minérales.

Nous avons de plus constaté que les éthers capables de se condenser sous l'influence du sodium ou de son éthylate pour donner des dérivés cycliques, se réduisent très mal. C'est ce qui arrive pour les éthers des acides des séries succinique et adipique, susceptibles de se condenser en éthers succinylsucciniques ou cyclopentanonecarboniques. Ces produits de condensation sont des éthers β -cétoniques fournissant des dérivés sodés à peu près insolubles dans la solution alcoolique d'éthylate de sodium et échappant par cela même à la réduction. Quand on traite ensuite par l'eau, les dérivés β -cétoniques sont détruits et régénèrent les sels de sodium des acides correspondant aux éthers employés.

Les éthers des acides substitués se réduisent mieux, sans doute parce qu'ils se condensent moins facilement; de plus leurs glycols possèdent une certaine solubilité dans l'éther qui rend leur extraction plus aisée.

L'hydrogénation de l' $\alpha\alpha$ -diméthylsuccinate d'éthyle nous a donné avec un rendement passable le 2.2-diméthylbutanediol-1.4, liquide incolore et visqueux bouillant à 123° sous 10 mm. Trouvé : C, 59.7; H, 11.6 — calculé pour $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$: C, 61.0; H, 11.8, $d_4^{20} = 0,996$.

Il se fait en même temps une très petite quantité d'une lactone que l'un de nous, M. Blanc, a reconnu être l' $\alpha\alpha$ -diméthylbutyrolactone

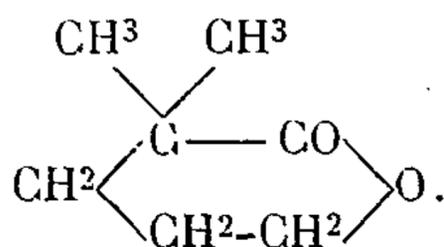


H, 8.9 — calculé pour $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$: C, 63.2; H, 8.8.

L' $\alpha\alpha$ -diméthylglutarate d'éthyle se réduit assez bien, on obtient le 2.2-diméthylpentanediol-1.5, liquide incolore bouillant à 130°

sous 12 mm. Trouvé : C, 70.6; H, 13.6 — calculé pour $C^7H^{16}O^2$: C, 70.6; H, 13.7.

On obtient en même temps une certaine quantité d'une lactone nouvelle la 2-diméthylpentanolide-5



dont l'un de nous a déterminé la constitution (G. Blanc, *C. R.*, t. 138, p. 580).

La réduction de l'adipate d'éthyle est particulièrement difficile. Il faut, après avoir chassé l'alcool, saturer la solution alcaline par de l'acide carbonique ou de l'acide sulfurique, essorer le sel minéral, précipiter les eaux-mères par l'alcool, essorer à nouveau et distiller à sec les eaux-mères dans le vide. On reprend ensuite le résidu par l'alcool absolu et l'on précipite par l'éther la solution alcoolique. C'est dans la solution éthéro-alcoolique que se trouve le glycol; on l'en extrait par la distillation d'abord à l'air puis dans le vide.

66 gr. d'adipate de méthyle ont fourni 2 grammes d'un glycol, l'*hexanediol-1.6* bouillant à 151° sous 12 mm. et fondant à 40°; il est identique au produit récemment décrit par M. l'abbé Hamonet (*C. R.*, t. 136, p. 245).

La réduction du β -méthyladipate d'éthyle fournit un produit qu'il faut soumettre à cette même méthode d'extraction compliquée; le rendement est cependant un peu meilleur. Le *3-méthylhexanediol-1.6* est un liquide visqueux bouillant à 160-165° sous 15 mm. Trouvé : C, 63.2; H, 11.8 — calculé pour $C^4H^{16}O^2$: C, 63.6; H, 12.1.

La réduction du subérate de méthyle donne un résultat bien plus avantageux. Le glycol, qui prend naissance, l'*octane-diol-1.8* est sensiblement soluble dans l'éther aqueux, on peut donc l'enlever à la solution alcaline débarrassée d'alcool, mais il faut une vingtaine d'épuisements au moins. Le résidu de l'évaporation de l'éther distillé dans le vide fournit ce glycol à l'état de pureté. Il passe à 172° sous 20 mm., sous forme d'un liquide incolore qui cristallise aussitôt. En le faisant recristalliser dans un mélange bouillant de benzène et d'alcool, on obtient de magnifiques cristaux prismatiques, fondant à 63°. Le rendement est d'environ 40 0/0. Trouvé : C, 65.33; H, 12.07 — calculé pour $C^8H^{18}O^2$: C, 65.25; H, 12.04.

Pendant que nous accomplissions ces recherches, le même glycol a été obtenu par M. E. Loebel dans l'action de l'acide nitreux

sur l'octométhylène-diamine (*Mon. f. Ch.*, t. 24, p. 403); il lui donna le point de fusion de 58°5.

Le sébate de méthyle est très facile à hydrogéner; le rendement en décanediol-1.10 atteint 60 0/0. Comme il est notablement soluble dans l'éther le nombre des épuisements est bien réduit. Ce curieux glycol bout à 179° sous 11 mm.; il cristallise aussitôt et après recristallisation dans le benzène bouillant, il forme de beaux cristaux incolores et d'odeur caractéristique, fondant à 71°5.

Ce décanediol a été décrit tout récemment, postérieurement à la publication de notre méthode d'hydrogénation des éthers, par M. R. Scheuble et E. Loebel qui le préparent en réduisant la diamide de l'acide sébacique au moyen du sodium et de l'alcool amylique (*Mon. f. Ch.*, t. 25, p. 344). Trouvé : C, 69.04; H, 12.61 — calculé pour $C^{10}H^{22}O^2$: C, 68.9; H, 12.6.

Nous avons également tenté de réduire le camphorate de méthyle, mais le résultat est peu encourageant; nous n'avons obtenu qu'une très petite quantité de glycol cristallisant difficilement. Presque tout le produit est retrouvé à l'état d'allocamphorate de méthyle.

Hydrogénation du diisobutylmalonate d'éthyle. — Nous n'avons pas tenté la réduction du malonate d'éthyle, parce que cet éther se condense sous l'influence de l'éthylate de sodium; de plus il eût été à peu près impossible d'extraire le triméthylèneglycol de la masse saline à laquelle il aurait été mélangé. Nous avons soumis à l'hydrogénation un éther malonique disubstitué, par conséquent sans action sur l'éthylate de sodium, et nous avons choisi un radical substituant de poids moléculaire assez élevé, le radical isobutyle, afin d'obtenir un glycol peu soluble dans l'eau et très soluble dans l'éther.

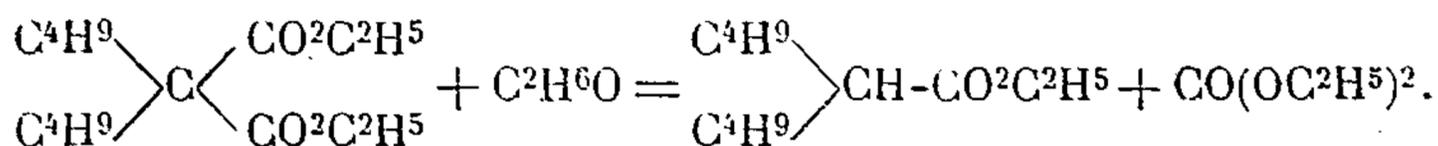
Nous avons hydrogéné 96 gr. du diisobutylmalonate d'éthyle; l'opération s'effectue sans difficulté, mais elle donne naissance à plusieurs produits. La portion principale (35 gr.) reste en dissolution dans la lessive de soude et est constituée par de l'acide diisobuty-lacétique bouillant à 165° sous 20 mm. La portion neutre se sépare à la distillation en deux fractions :

La première (15 gr.) est formée par de l'alcool diisobutyléthylque, liquide incolore, bouillant à 204° à la pression ordinaire. $d_0^4 = 0,846$ Trouvé : C, 75.4; H, 14.0 — calculé pour $C^{10}H^{22}O^2$: C, 76.0; H, 13.9.

La seconde (10 gr.) constitue le glycol cherché, le diisobutyltriméthylèneglycol ou 2.4.4.6-tétraméthylheptanediol-4'4', liquide insoluble dans l'eau et assez visqueux, bouillant à 155-160° sous

20 mm. Trouvé : C, 70.5; H, 12.3 — calculé pour $C^{14}H^{24}O^2$: C, 70.2; H, 12.8.

A côté de la réaction normale et attendue, il s'en passe une seconde qui est due à une rupture préalable de la molécule due à l'éthylate de sodium.



Le diisobutylacétate naissant est aussitôt réduit partiellement, c'est pourquoi on obtient une notable quantité de l'alcool correspondant.

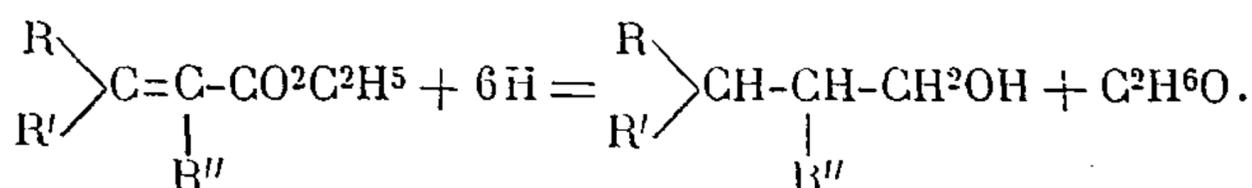
(Laboratoire de chimie organique de la Sorbonne.)

N° 234. — Sur l'hydrogénation des éthers-sels des acides non saturés; par MM. L. BOUVEAULT et G. BLANC.

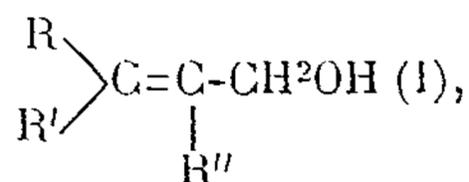
L'hydrogénation, au moyen du sodium et de l'alcool absolu, des éthers-sels des acides saturés, donne, comme nous l'avons indiqué dans de précédents mémoires [*Bull.* (3), t. 31, p. 666, 672 et 748], les alcools primaires correspondants. Il était intéressant de soumettre au même traitement les éthers des acides non saturés, dans le but d'obtenir des alcools primaires non saturés. On ne dispose actuellement pour la préparation de ce genre de composés d'aucune méthode générale vraiment pratique.

Les méthodes magnésiennes ne semblent pas en effet donner de bons résultats avec les éthers halogénés des alcools non saturés. Quant à hydrogéner les aldéhydes correspondantes, outre que cela se fait généralement assez mal, il faut au préalable se procurer les dites aldéhydes, ce qui n'est possible que dans un petit nombre de cas particuliers.

On peut dire, d'une manière générale que l'hydrogénation des éthers des acides non saturés se fait très aisément et donne naissance sans difficultés aux alcools non saturés cherchés, sauf dans un cas, celui où la double liaison se trouve en $\alpha\beta$ par rapport au carboxyle. Dans ce cas particulier, nous avons constaté que l'hydrogénation va jusqu'à la double liaison elle-même, on obtient alors un alcool saturé :

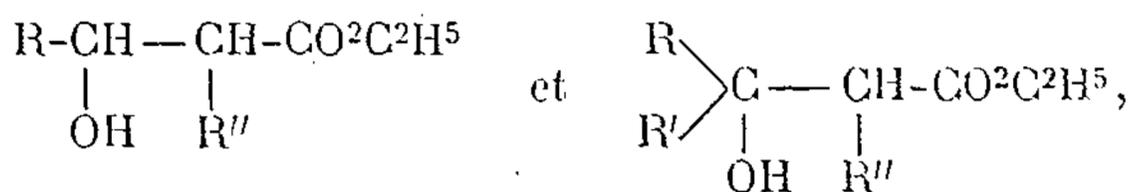


Cet échec est regrettable, en ce sens qu'il faut renoncer à préparer par ce procédé si commode les alcools primaires de formule générale :

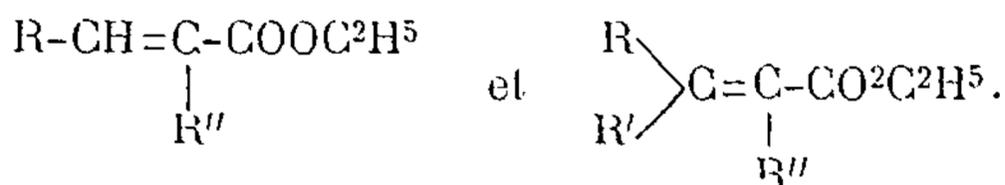


comme compensation cette hydrogénation fournit le principe d'une méthode très importante de synthèse pour des alcools primaires arborescents et compliqués.

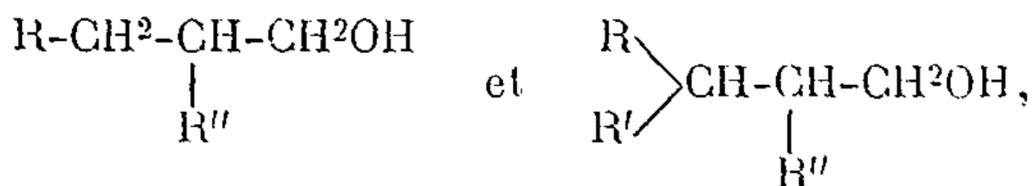
La méthode de Réformatsky permet de condenser les aldéhydes et les acétones avec les éthers des acides α -halogénés; nous avons constaté qu'on obtient des résultats encore meilleurs en remplaçant le zinc par le magnésium et en opérant en solution étherée. On obtient ainsi, en condensant les aldéhydes $\text{R}-\text{CHO}$ et les acétones $\begin{array}{c} \text{R}' \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array} > \text{CO}$ avec les halogéno-acétates d'éthyle et leurs homologues $\text{R}''-\text{CHX}-\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$ les éthers des acides β hydroxylés :



qui, par déshydratation donnent les éthers $\alpha\beta$ non saturés :



Par l'application de notre méthode on obtiendra finalement les alcools saturés



en employant comme matières premières une acétone ou une aldéhyde et un éther halogéné.

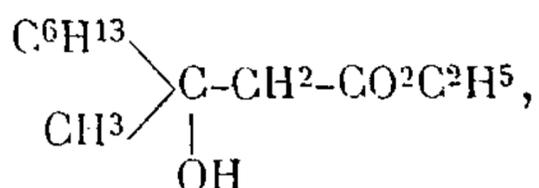
Réduction des éthers $\alpha\beta$ non saturés. — Nous avons soumis à

(1) Il n'existe qu'une seule méthode qui permette d'obtenir un certain nombre d'alcools α - β non saturés. Elle est due à MM. Lieben et Zeisel (*Mon. f. Ch.*, t. 4, p. 818; t. 4, p. 10; t. 7, p. 53; et *Bull.* t. 36, p. 343; t. 40, p. 49; t. 46, p. 669) et consiste à réduire par le fer et l'acide acétique les aldéhydes correspondantes. La purification de l'alcool y est des plus difficiles à cause de l'aldéhyde et de l'alcool saturé qui prennent naissance simultanément.

l'hydrogénation le diméthylacrylate d'éthyle et nous avons obtenu sans difficulté un alcool $C^5H^{12}O$ que nous avons pu identifier avec l'alcool isopropyléthylique $\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > CH-CH^2-CH^2OH$. Nous l'avons pour cela fait réagir avec l'isocyanate de phényle; nous avons obtenu une phényluréthane cristallisée fondant à 52° , moins pure évidemment que celle préparée par M. Locquin à l'aide de l'alcool isoamylique de synthèse [*Bull.* (3), t. 31, p. 600], mais dont la composition ne fait aucun doute. Trouvé : C, 69.58 et 69.83; H, 7.95 et 8.31 — calculé pour $C^{12}H^{17}NO^2$: C, 69.56; H, 8.21.

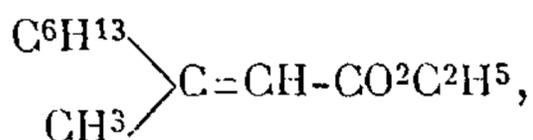
La phényluréthane de l'alcool non saturé $C^{12}H^{15}NO^2$ exigerait : C, 70.2; H, 7.3.

3-Méthylnonanol. — La condensation de la méthylhexylcétone avec l'iodacétate d'éthyle en présence de zinc ou de magnésium fournit le $\beta\beta$ -méthylhexyl- β -oxypropionate d'éthyle



liquide incolore et légèrement visqueux, bouillant à 138° sous 17 mm. L'ébullition le décompose déjà un peu, comme le font les déshydratants; son analyse en donne la preuve. Trouvé : C, 67.50; H, 11.25 — calculé pour $C^{12}H^{24}O^3$: C, 66.66; H, 11.11.

Traité à l'ébullition par le chlorure de zinc en solution dans l'acide acétique cristallisable, cet éther se transforme en $\beta\beta$ -méthylhexylacrylate d'éthyle ou β -hexylcrotonate d'éthyle



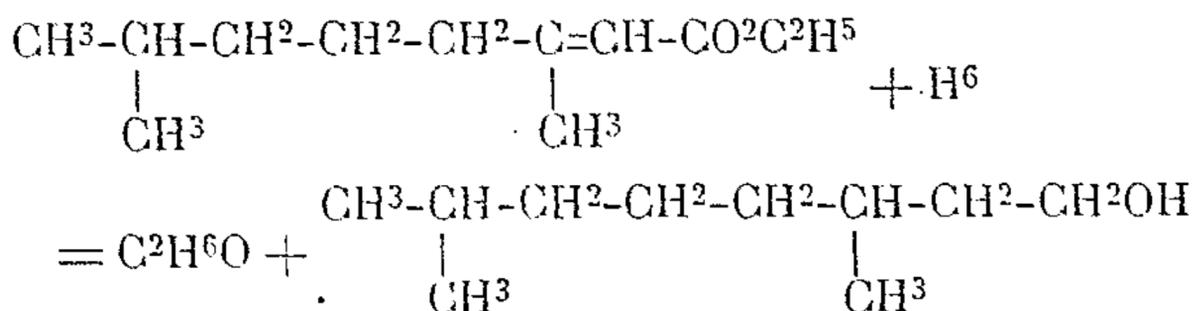
liquide incolore, d'odeur faible, bouillant à $119-120^\circ$ sous 14 mm. $d_0^4 = 0,907$. Trouvé : C, 71.91; H, 11.34 — calculé pour $C^{12}H^{22}O^2$: C, 72.72; H, 11.11.

La réduction de l'hexylcrotonate d'éthyle au moyen du sodium et de l'alcool fournit le *3-méthylnonanol* $\begin{matrix} C^6H^{13} \\ CH^3 \end{matrix} > CH-CH^2-CH^2OH$.

Cet alcool est assez mobile, d'odeur grasseuse; il bout à $111-116^\circ$ sous 14 mm.; $d_0^4 = 0,856$. Trouvé : C, 75.48; H, 13.62 — calculé pour $C^{10}H^{20}O$: C, 75.96; H, 13.92.

Dihydrorhodinol. — Le même cycle de réactions a été répété en employant comme matière première la méthylheptanone ou isoamylacétone, obtenue dans l'action de l'acide sulfurique étendu

sur l'isoamylacétylacétate d'éthyle. Nous avons obtenu sans difficulté le β -méthylisohexyl- β -oxypropionate d'éthyle et le β -isohexylcrotonate d'éthyle dont nous avons négligé l'étude particulière. Le dernier corps, soumis à l'hydrogénation par la méthode habituelle, a donné le 2.7-diméthyl-octanol-9.



Le 2.7-diméthyl-octanol est l'alcool saturé correspondant au rhodinol, au citronnellol et au géraniol; on pourrait l'appeler à volonté *dihydorhodinol*, *dihydrocitronnellol* ou *tétrahydrogéraniol*. Il constitue un liquide incolore d'odeur assez agréable, mais peu distincte, bouillant à 118° sous 15 mm.: $d_4^0 = 0,849$. Trouvé : C, 75.9; H, 13.4 — calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{22}\text{O}$: C, 75.96, H, 13.92.

Chauffé avec de l'acide pyruvique à 130-140°, il donne de l'eau et l'éther pyruvique correspondant bouillant à 140-145° sous 13 mm. et se combinant avec la semicarbazide pour donner une *semicarbazone* caractéristique, qui se dépose de sa solution dans l'éther de pétrole bouillant, en belles aiguilles blanches fondant à 124° (L. Bouveault, *C. R.*, t. 138, p. 984).

β -Phénylpropanol. — L'acide cinnamique est un acide aromatique, mais par sa chaîne latérale, il se rattache à la série grasse; aussi ses éthers, hydrogénés par le sodium et l'alcool absolu sont-ils transformés dans l'alcool primaire saturé correspondant $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CH}^2\text{-CH}^2\text{-CH}^2\text{OH}$.

L'opération se fait avec un rendement médiocre, l'éthylate de sodium semblant se combiner avec le cinnamate d'éthyle pour donner un produit solide, qui rend le mélange très pâteux et échappe pour la plupart à la réaction. Il est remarquable que tout ce qui n'est pas transformé en alcool phénylpropylique se retrouve dans la liqueur alcaline à l'état de cinnamate et non pas de dihydrocinnamate ou β -phénylpropionate de sodium.

L'alcool phénylpropylique constitue un liquide incolore un peu visqueux, bouillant à 235°. Trouvé : C, 78.41; H, 8.56 — calculé pour $\text{C}^9\text{H}^{12}\text{O}$: C, 79.41; H, 8.82.

L'échantillon analysé était humide. Cette analyse laisserait soupçonner dans cet alcool la présence de l'alcool cinnamylique

$C^9H^{10}O$; il n'en est rien cependant, car transformé en pyruvate, il a donné naissance à une seule semicarbazone de pyruvate, dont tous les dépôts cristallisés ont fondu indistinctement à 143° .

Préparations d'alcools primaires non saturés. — La double liaison de l'acide oléique est très éloignée du carboxyle, comme l'a démontré l'étude de ses produits d'oxydation. Aussi la réduction de l'oléate d'éthyle a-t-elle donné naissance à l'alcool oléique, liquide incolore, assez épais, bouillant sans décomposition à 200° sous 13 mm.; $d_4^0 = 0,862$. Trouvé : C, 81.0 et 80.6; H, 13.5 et 13.4 — calculé pour $C^{18}H^{36}O$: C, 80.59; H, 13.43.

Afin de caractériser plus complètement cet alcool, nous avons préparé sa phényluréthane. Nous avons obtenu un produit gras-seux d'où nous avons pu avec peine extraire des cristaux mal définis fondant à 38° . Trouvé : C, 77.9; H, 10.6 — calculé pour $C^{25}H^{41}NO^2$: C, 77.52; H, 10.64. Le manque de netteté des propriétés physiques de cette phényluréthane laisse supposer qu'elle n'est pas homogène; il est donc vraisemblable que l'alcool oléique est mélangé de son stéréoisomère l'alcool élaïdique.

L'acide undécylénique a sa double liaison tout à fait à l'extrémité de sa chaîne, entre les atomes de carbone 10 et 11; contrairement à l'acide oléique, il ne peut pas exister sur deux formes stéréoisomériques, aussi la réduction de son éther éthylique nous a-t-elle fourni un alcool unique.

L'alcool undécylénique $CH^2=CH-(CH^2)^8-CH^2OH$ est un liquide incolore et assez mobile, d'odeur peu distincte, bouillant à $132-133^\circ$ sous 15 mm. $d_0^4 = 0.860$. Trouvé : C, 77.3; H, 13.0 — calculé pour $C^{11}H^{22}O$: C, 77.6; H, 12.9.

Sa phényluréthane est constituée par de beaux cristaux, très solubles dans les dissolvants organiques et fondant à 55° . Trouvé : C, 75.16; H, 9.55 — calculé pour $C^{18}H^{27}NO^2$: C, 74.7; H, 9.3.

N° 235. — Hydrogénation des éthers des acides possédant en outre les fonctions éther-oxyde ou acétal; par MM. L. BOUVEAULT et G. BLANC.

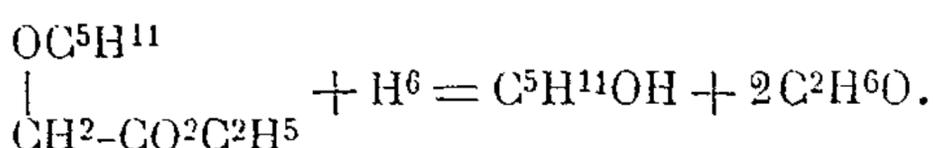
Si les éthers des acides-alcools pouvaient s'hydrogéner comme ceux des acides à fonction simple, on aurait à sa disposition une méthode des plus pratiques pour l'obtention des glycols les plus variés. Malheureusement les tentatives que nous avons faites dans ce sens n'ont pas abouti. M. Locquin a bien voulu, à notre prière, soumettre à la même hydrogénation l' α -aminoisobutylacétate d'é-

thyle et n'a pas été plus heureux. Il n'a pu obtenir que quelques gouttes d'un liquide alcalin sans point d'ébullition déterminé.

Si les éthers des acides-alcools et des acides-amines ne se prêtent pas à la transformation en alcools par hydrogénation au moyen du sodium et de l'alcool, cela doit tenir à ce que l'éthylate se combine avec ces éthers ou les modifie profondément.

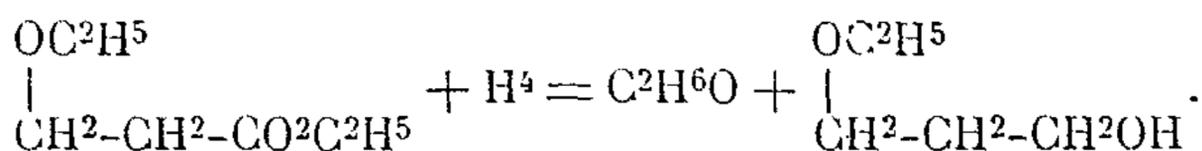
Ceci nous a conduits à faire porter nos recherches sur des composés de même espèce, dans lesquels la fonction oxhydrile serait bloquée, de manière à ce qu'ils n'aient aucune action sur l'éthylate de sodium; c'est pourquoi nous avons cherché à hydrogéner par notre méthode les éthers des acides-éthers-oxydes. Les composés de ce genre sont assez délicats à préparer et sont d'une extrême variété. Nous n'avons fait d'expériences que sur un petit nombre d'entre eux, mais appartenant à des types bien tranchés. Nous apportons des faits en nombre trop restreint pour pouvoir les généraliser, sans imprudence, mais ils sont assez nets pour avoir au moins l'intérêt d'une indication.

La position du groupe OR par rapport au groupe carboxyalcoylé semble influencer fortement sur le sens de la réaction. En particulier, quand le groupe OR se trouve dans la position α , comme dans l'éthoxy ou l'amyloxyacétate d'éthyle, il est simplement remplacé par un atome d'hydrogène; on obtient un alcool simple.



Le résultat est plus intéressant quand le groupe OR se trouve en position β ; l'éther se réduit normalement en donnant un glycol monoalcoylé.

Nous avons préparé le β -éthoxypropionate d'éthyle, en traitant le β -chloropropionate par l'éthylate de sodium. Cet éther complexe, hydrogéné par le sodium et l'alcool subit la transformation suivante :



La monoéthylène du triméthylèneglycol constitue un liquide incolore, assez soluble dans l'eau, bouillant à 160° , $d_0^4 = 0,936$. Trouvé : C, 57.3; H, 11.6 — calculé pour $\text{C}^5\text{H}^{12}\text{O}^2$: C, 57.7; H, 11.5.

La semicarbazone de son éther pyruvique est en beaux cristaux fondant à $127\text{-}128^\circ$.

Nous avons expérimenté également un éther contenant le groupe OC^2H^5 en β et en même temps une double liaison, à savoir le

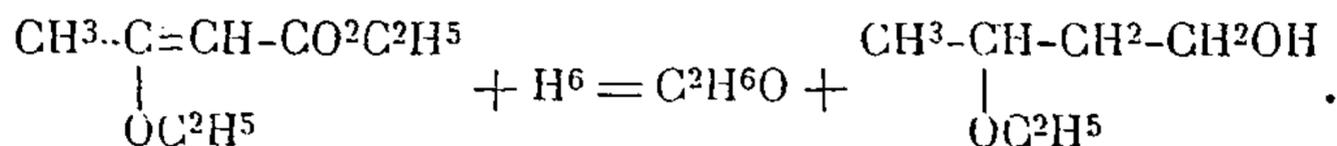
β -éthoxycrotonate d'éthyle $\text{CH}^3 - \text{C} = \underset{\text{OC}^2\text{H}^5}{\text{CH}} - \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$, que nous avons

préparé suivant les indications de MM. L. Claisen et P. Haase (*D. ch. G.*, t. 33, p. 3778).

Cette hydrogénation a donné naissance à un produit acide soluble dans l'eau que nous avons reconnu être l'acide butyrique. Il bout à $160-165^\circ$ à la pression ordinaire. Nous l'avons caractérisé par son sel de calcium moins soluble à chaud qu'à froid.

Il se fait en même temps un produit neutre, assez soluble dans l'eau, bouillant à 168° et dont la composition répond à la formule $\text{C}^6\text{H}^{14}\text{O}^2$. Trouvé : C, 60.26 ; H, 11.8 — calculé pour $\text{C}^6\text{H}^{14}\text{O}^2$: C, 61.00 ; H, 11.8.

Ces deux composés, acide et corps neutre, sont tous les deux saturés, ce qui montre que la double liaison en $\alpha\beta$ a même ici disparu, comme dans le cas des éthers non saturés à fonction simple. Quant au composé neutre, il provient tout à la fois de l'hydrogénation de la double liaison et de celle du groupe carboxéthyle.



Ces quelques expériences laissent prévoir que l'on pourrait par cette méthode d'hydrogénation obtenir des alcools primaires possédant en même temps la fonction éther-oxyde, sauf dans le cas où ces deux fonctions sont en position α .

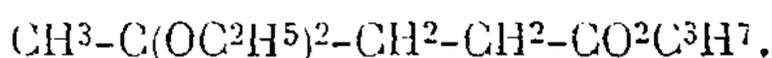
Nous avons voulu poursuivre nos essais sur des éthers-sels possédant d'autres fonctions sur lesquelles le sodium et l'alcool avaient des chances d'être sans action ; nous nous sommes adressés aux éthers-acétals.

On dispose maintenant d'une nouvelle méthode (L. Claisen) pour la préparation de ce genre de composés, qui consiste à traiter les éthers des acides cétoniques (peut-être aussi aldéhydiques) par l'orthoformite d'éthyle en nature ou naissant. Il venait aussitôt à l'esprit de tenter l'hydrogénation du $\beta\beta$ -diéthoxybutyrate d'éthyle $\text{CH}^3 - \text{C}(\text{OC}^2\text{H}^5)_2 - \text{CH}^2 - \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$ qu'on peut obtenir facilement au moyen de l'éther acétylacétique. Mais cet éther se transformant facilement en β -éthoxycrotonate d'éthyle dont nous venons d'étudier l'hydrogénation, nous avons préféré nous adresser à un corps

dans lequel les deux fonctions sont encore plus éloignées l'une de l'autre.

Nous avons employé le lévulate de propyle dont nous avons une certaine quantité (éb. 110° sous 13 mm.) à notre disposition et nous l'avons traité à froid par le chlorhydrate d'imidoformiate d'éthyle en présence d'alcool absolu. On abandonne le mélange à lui-même pendant 48 heures, puis on se débarrasse de l'alcool en excès par distillation dans le vide et l'on traite le résidu par l'eau. La couche huileuse est ensuite soigneusement rectifiée dans le vide. On réussit à extraire avec quelque peine du lévulate inaltéré le nouvel éther qui bout seulement quelques degrés plus haut. C'est un liquide incolore bouillant à 115-120° sur 15 mm. Trouvé: C, 63.50; H, 9.86 — calculé par le lévulate de propyle : $C^8H^{14}O^3$; C, 60.8; H, 8.8 — calculé pour l'acétal $C^{12}H^{24}O^4$: C, 63.9; H, 9.8.

Ce γ -diéthoxyvalérate de propyle



soumis à l'hydrogénation n'a fourni qu'une faible quantité de produit neutre qui bouillait sans point fixe de 140 à 170° et dont la composition, tout en se rapprochant de celle du produit attendu, ne permet de tirer aucune conclusion, Trouvé: C, 59.78; H, 11.06 — calculé pour l'alcool-acétal $C^9H^{20}O^3$: C, 61.3; H, 11.3.

Il résulte de ces expériences que la fonction acétal qui résiste parfaitement aux éthylates alcalins quand elle est seule, est assez profondément attaquée quand elle est associée à la fonction éther-sel.

N° 236. — Hydrogénation des éthers des acides-alcools et des acides cétoniques; par MM. L. BOUVEAULT et G. BLANC.

Acides-alcools. — L'hydrogénation des éthers des acides α -hydroxylés ne nous ayant pas donné de résultats nets, nous avons tenté la même opération sur des éthers d'acides β -hydroxylés. On obtient aisément ces composés en condensant les acétones ou les aldéhydes, en présence de zinc (ou de magnésium), avec les éthers des acides α -halogénés (Reformatsky).

Nous avons traité ainsi un éther qui nous a déjà servi de matière première dans un des mémoires précédents, le $\beta\beta$ -méthylhexyl- β -oxypropionate d'éthyle. On obtient une portion acide faible et une portion huileuse neutre assez abondante que la distillation sépare nettement en deux fractions. La première bout à