ANNALES DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

LADISLAS BÉRÉGI

Hydrogénation catalytique des composés éthyléniques et azotés en présence du nickel de Raney

Annales de l'université de Grenoble, tome 23 (1947-1948), p. 371-450
<http://www.numdam.org/item?id=AUG_1947-1948__23__371_0>

© Annales de l'université de Grenoble, 1947-1948, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la revue « Annales de l'université de Grenoble » implique l'accord avec les conditions générales d'utilisation (http://www.numdam.org/conditions). Toute utilisation commerciale ou impression systématique est constitutive d'une infraction pénale. Toute copie ou impression de ce fichier doit contenir la présente mention de copyright.

NUMDAM
Article numérisé dans le cadre du programme
Numérisation de documents anciens mathématiques
http://www.numdam.org/

HYDROGÉNATION CATALYTIQUE

des composés éthyléniques et azotés en présence du NICKEL de RANEY

par

L. BÉRÉGI
(Grenoble.)

AVANT-PROPOS

Peu de catalyseurs ont connu autant de variantes et de modifications dans leur préparation que le nickel de Raney : les différents expérimentateurs se sont efforcés de simplifier et d'améliorer les techniques tout en conservant leur principe même qui consiste dans le traitement, par une lessive de soude, d'un alliage de nickel avec une matière dépourvue d'activité catalytique. L'élimination de cette substance (aluminium) par corrosion sélective permet d'isoler le catalyseur. Les propriétés de celui-ci sont dominées par la présence de l'hydrogène dans le catalyseur, sous forme d'une hydrure de composition voisine de Ni^2H d'après Bougault [1], fixé simplement comme une solution solide d'insertion, suivant Aubry [2] (1). Le pyrophorisme du catalyseur serait dû à la présence de l'hydrogène, ce dernier paraît même provoquer une distorsion dans le réseau du métal. Le nickel de Raney semble être protégé par l'hydrogène occlus, en effet, chaque grain de métal serait entouré d'un film d'hydrogène actif, ionisé positivement. Sa grande activité est due à son état de division d'une part, et au fait qu'il se comporte comme une électrode réversible. Ainsi que je le montrerai à la fin de ce travail, l'hydrogène contenu dans le catalyseur peut être mis à contribution pour effectuer des hydrogénations en l'absence de l'hydrogène moléculaire.

Mes recherches sur les liaisons non saturées m'incitèrent à étudier certaines anomalies constatées au cours d'hydrogénations dans lesquelles le nickel de Raney ne semble pas se borner à un rôle purement catalytique.

L'exposé du présent travail sera divisé en trois parties :

(1) Observons que le nickel réduit n'occlut pas l'hydrogène même à haute température, alors qu'il absorbe 11 à 18 fois son volume après polarisation cathodique à la pression ordinaire [3].

La première comprend : d'abord, l'examen des différents facteurs influant sur l'activité catalytique et les vitesses d'hydrogénation ; ensuite, l'étude des effets structuraux déterminant la vitesse de fixation de l'hydrogène pour des composés éthyléniques aliphatiques.

La deuxième partie est consacrée à l'hydrogénation des oximes et des azines, à l'étude du mécanisme de la formation des amines secondaires à partir des oximes.

Enfin la troisième a trait à des actions particulières du nickel de Raney.

*
* *

Avant d'entrer dans le vif du sujet, qu'il me soit permis d'adresser ici mes sincères remerciements à mon maître, M. le Professeur R. Heilmann pour l'intérêt constant qu'il a porté à mes recherches et pour son incessante sollicitude durant les années passées au laboratoire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences de Grenoble. Par sa bienveillance inlassable et ses encouragements aux moments les plus difficiles, il a grandement facilité ma tâche. En particulier, grâce à ses critiques averties et à ses suggestions toujours heureuses, il m'a rendu possible une rédaction qui m'était spécialement malaisée.

Je me fais en même temps un devoir d'exprimer ma reconnaissance à M. le Professeur Andrieux, directeur de l'Institut d'Électrochimie et d'Électrométallurgie de Grenoble, pour l'intérêt bienveillant qu'il m'a toujours témoigné et pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant la présidence de cette thèse.

Je remercie vivement M. le Professeur Dodero qui a bien voulu s'intéresser au développement de ces recherches.

Ma reconnaissance va à M. le Professeur Delépine, membre de l'Institut, dont les travaux sur l'hydrogénation catalytique en présence de nickel de Raney activé par des métaux précieux m'ont souvent guidé et qui a bien voulu communiquer les résultats de mes recherches à l'Académie des Sciences.

Il m'est également très agréable de remercier ici M. Freymann, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Rennes, et M. Dubois, Assistant à la Faculté des Sciences de Grenoble, mon ami, qui m'ont fait maintes fois profiter de leur compétence scientifique.

Pendant une grande partie du temps consacré à mes recherches j'ai bénéficié d'une bourse du Centre National de la Recherche

Scientifique à qui je dois exprimer toute ma gratitude pour l'aide qui m'a été ainsi apportée.

Je remercie enfin tous mes camarades de laboratoire, Mlle Barnaud, MM. Blum, Bonnier, Gaudemaris et Weisz, d'avoir contribué à la réussite du présent travail.

Je tiens à faire l'hommage de toute ma gratitude à la France où j'ai toujours trouvé un accueil cordial et sans réserves.

PREMIÈRE PARTIE

VITESSES D'HYDROGÉNATION

CHAPITRE PREMIER

Préparation et activation du catalyseur.

Quand on parcourt la littérature du nickel de Raney, on est frappé de ce que les conditions de la préparation du catalyseur varient d'un expérimentateur à l'autre et qu'elles sont fixées tout à fait arbitrairement. En fait, nous avons remarqué des différences notables dans l'activité de ces catalyseurs, préparés suivant les indications de différents chercheurs.

I. — Influence des conditions de préparation du catalyseur sur son activité.

Il ressort des observations puisées dans de très nombreux travaux que l'activité propre du catalyseur dépend principalement de trois facteurs que nous passerons successivement en revue.

A. — Age du catalyseur.

Au cours de sa conservation, le nickel de Raney perd lentement l'hydrogène en même temps que son activité diminue. Il peut être néanmoins utilisé longtemps après sa préparation s'il est gardé dans un flacon complètement rempli d'alcool absolu et bien bouché.

B. — Durée et conditions du traitement alcalin.

La préparation du catalyseur et, en conséquence, le degré d'élimination de l'aluminium de l'alliage initial sont de toute première

importance dans les hydrogénations à la pression atmosphérique, car la vitesse d'absorption dépend en grande partie de l'état de division du catalyseur. De l'attaque alcaline de l'alliage initial il résulte une structure lacunaire ; celle-ci serait à la base de la grande activité du nickel de Raney [4]. Le catalyseur est déjà actif pour une teneur de 17 pour 100 en aluminium ; le maximum d'activité paraît correspondre à 1-5 pour 100 [5] [6].

Le tableau suivant donne les caractéristiques des différents procédés de préparation indiqués par les principaux auteurs ; on remarque qu'ils diffèrent surtout en ce qui concerne la durée et la température du chauffage.

PROCÉDÉS DE PRÉPARATION						
Nos	1	2	3	4	5	6
Auteurs	Covert-Adkins [7]	Escourrou [8]	Paul-Hilly [6]	Delépine-Horeau [5]	Bougault-Cattelain [1]	Pavlic-Adkins [9]
Alliage Ni-Al	50 pour 100 300 gr.	33 pour 100 250 gr.	52 pour 100 250 gr.	33 pour 100 15 gr.	33 pour 100 30 gr.	50 pour 100 100 gr.
NaOH à froid	20 pour 100 1 230 cc.	30 pour 100	20 pour 100 1 020 cc.	30 pour 100 110 cc.	30 pour 100 200 cc.	20 pour 100 514 cc.
Durée	1-2 heures	12 heures		30 minutes	30 minutes	30 minutes
Température	0°		0°			5.°
NaOH à chaud	20 pour 100 1 230 cc.	30 pour 100	20 pour 100 1 020 cc	30 pour 100 110 cc.	30 pour 100 50 cc.	20 pour 100 514 cc.
Renouvelée 1re fois	19 pour 100 400 cc.	30 pour 100	20 pour 100 1 020 cc.			
Renouvelée 2e fois			20 pour 100 1 020 cc.			
Température	125°	100°	90°-100°	100°	100°	50°
Durée au bain-marie	7 heures	24 heures-48 heures	3 heures	30 minutes	qq. minutes	1 heure
Durée totale	9 heures	36 heures-60 heures	4 heures	1 heure	40 minutes	1 h. 30
Quantité de NaOH ramenée à 1 gr. d'Al				4 grammes	4 grammes	2 gr. 5

Remarque I. — On n'a pas calculé le rapport NaOH/Al pour les procédés nos 1, 2 et 3, où la lessive est renouvelée en cours de préparation.

Remarque II. — Le procédé n° 6 se différencie nettement des

autres, par le maintien rigoureux de la température à 50°. Selon les auteurs, ce catalyseur permet l'hydrogénation des esters en alcools à 25°-50°. Par suite du manque d'indications précises en ce qui concerne les vitesses et la durée de ces hydrogénations, nous ne pouvons affirmer avoir pu reproduire ce catalyseur.

C. — Lavage du catalyseur.

Le lavage est le dernier stade de la préparation du catalyseur. Son importance a été soulignée par les travaux de Delépine et Horeau qui ont montré que des traces de soude restant dans le catalyseur peuvent considérablement augmenter les vitesses du début [5]. Par contre, l'aluminate de soude et l'alumine non éliminés diminuent l'activité du nickel de Raney. Grâce à une méthode de lavage continu à l'abri de l'air, ainsi que par l'abaissement de la température d'attaque et de la diminution de sa durée, Pavlic et Adkins (procédé n° 6) ont réussi à préparer un catalyseur de très grande activité.

Nos essais — sur lesquels nous reviendrons plus loin (cf. p. 15) — ont montré que l'influence des deux derniers facteurs indiqués par ces auteurs sur l'activité catalytique est plus importante que celle de la méthode de lavage.

Partie expérimentale.

Nous avons étudié successivement les différents modes de préparation du nickel de Raney et comparé l'activité des catalyseurs ainsi obtenus sur des corps donnés.

Le dispositif classique d'hydrogénation a été modifié pour permettre de suivre simultanément deux opérations : il comporte deux éprouvettes graduées de 1 000 cc. Les fioles d'hydrogénation sont de grand volume par rapport au liquide mis en jeu, afin qu'il subsiste au-dessus du liquide une réserve d'hydrogène suffisante pour en permettre la diffusion régulière. Ce sont des flacons Pyrex de 500 cc. à deux tubulures supérieures. L'une est reliée par l'intermédiaire d'un tube en T à une éprouvette graduée, dans l'autre est fixé un thermomètre à grande longueur plongeante. L'ouverture inférieure de la fiole sert au remplissage et à la vidange, elle facilite par sa position l'évacuation du catalyseur.

Les expériences ont été effectuées dans des conditions aussi identiques que possible. Pour éliminer le facteur *vitesse d'agitation*, deux essais comparatifs étaient faits simultanément, les fioles d'hydrogé-

nation étant placées sur un appareil à secousses actionné par un moteur électrique. L'agitation était de l'ordre de 120-130 trajets aller et retour par minute.

La comparaison des catalyseurs était ainsi extrêmement simple, puisqu'on pouvait suivre le volume d'hydrogène fixé sur deux récepteurs et en déduire les vitesses respectives d'hydrogénation. Nous avons suivi la marche des expériences en construisant des courbes d'hydrogène absorbé en fonction du temps.

Il nous semble que *seule* la comparaison des vitesses correspondant à *la fixation de la moitié de l'hydrogène théorique permet de tirer des conclusions,* divers facteurs pouvant intervenir vers la fin de la réaction (ex. : variation de la surface active) [10].

A. — Influence de la durée de préparation sur l'activité catalytique.

1. — Comparaison des catalyseurs.

Le nickel de Raney se présente sous forme d'une poudre grise, très fine. Son aspect change selon la finesse de l'alliage de départ et aussi la durée du traitement alcalin (2). Ainsi, le volume apparent de 10 gr. de catalyseur préparé suivant le procédé Adkins-Covert [7] (durée 9 h.) est de 5 cc., alors qu'il est de 9 cc. par la méthode de Delépine-Horeau [5].

1re Série d'essais.

HYDROGÉNATION DE LA PENTÈNONE-3-2

TEMPS EN MINUTES	PROCÉDÉ DE PRÉPARATION DU CATALYSEUR				
	N° 1	N° 2	N° 3	N° 4	N° 5
1.	50 cc.	70 cc.	80 cc.	110 cc.	90 cc.
2.	100 cc.	140 cc.	160 cc.	220 cc.	180 cc.
3.	150 cc.	210 cc.	240 cc.	300 cc.	270 cc.
4.	190 cc.	270 cc.	310 cc.	380 cc.	360 cc.
5.	230 cc.	330 cc.	380 cc.	468 cc.	440 cc.
10.	380 cc.	555 cc.	700 cc.	810 cc.	770 cc.
15.	520 cc.	720 cc.	800 cc.	1030 cc.	1010 cc.

Récepteur : 1/20 mol. — Solvant : éthanol (60 cc.). — Catalyseur : 5 gr.
N° 1 (Covert-Adkins). — N° 2 (Escourrou). — N° 3 (Paul-Hilly).
N° 4 (Delépine-Horeau). — N° 5 (Bougault-Cattelain-Chabrier).

(2) Les alliages $Ni.Al^2$ à 50 pour 100 de Ni ont été aimablement fournis par l'usine « Progil » de Pont-de-Claix, à qui nous sommes heureux d'exprimer ici nos bien vifs remerciements.

Nous n'avons pas cru devoir reproduire le détail de toutes nos expériences. Un très grand nombre d'essais sur des récepteurs différents ont été faits dont les résultats nous autorisent à généraliser les conclusions.

Dans les essais types qui suivent, effectués sur des substances différentes, nous n'avons pas cherché à isoler les produits d'hydrogénation dont la nature ici nous importait peu.

Dans le tableau ci-dessus, nous avons mentionné les volumes d'hydrogène absorbés au fur et à mesure de la réaction, en présence des catalyseurs obtenus d'après les différents procédés de préparation.

2e SÉRIE D'ESSAIS

HYDROGÉNATION DU FURFURAL

Le pouvoir catalytique différent des catalyseurs est nettement consigné dans ces courbes. On constate, en effet, que le nickel de

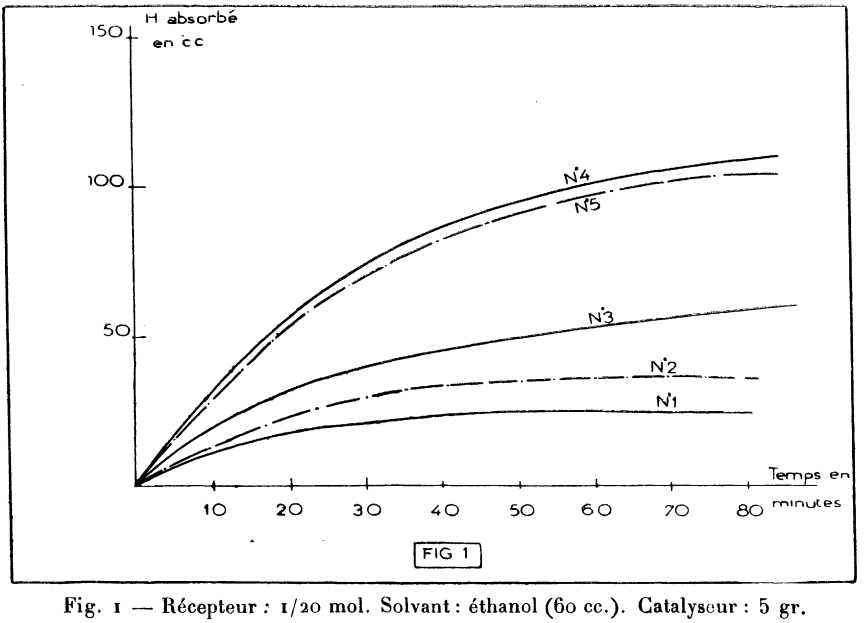


Fig. 1 — Récepteur : 1/20 mol. Solvant : éthanol (60 cc.). Catalyseur : 5 gr.

Raney préparé suivant les procédés nos 4 et 5 hydrogène le furfural bien plus rapidement, que ce même catalyseur de nos 3, 2 ou 1.

Pour contrôler le degré de généralité de ce classement des catalyseurs, nous avons été amené à faire des essais analogues sur

l'oxyde de mésityle, l'aldéhyde benzoïque et la méthyl-éthyl cétone.

Rappelons qu'une étude effectuée en collaboration avec MM. H. Heilmann et J.-E. Dubois sur la préparation et l'activation du nickel de Raney a nettement mis en évidence la supériorité du catalyseur obtenu par la méthode Delépine-Horeau sur celui préparé par le procédé Covert-Adkins dans l'hydrogénation des méthylcétones [11].

2. — Échelle d'activité des catalyseurs.

Il est possible de dresser une échelle d'activité des catalyseurs ; celle-ci est valable pour les composés saturés et non saturés. A cet effet, on peut évaluer comparativement les volumes d'hydrogène absorbé pour une durée déterminée au cours d'opérations réalisées en présence de différents catalyseurs.

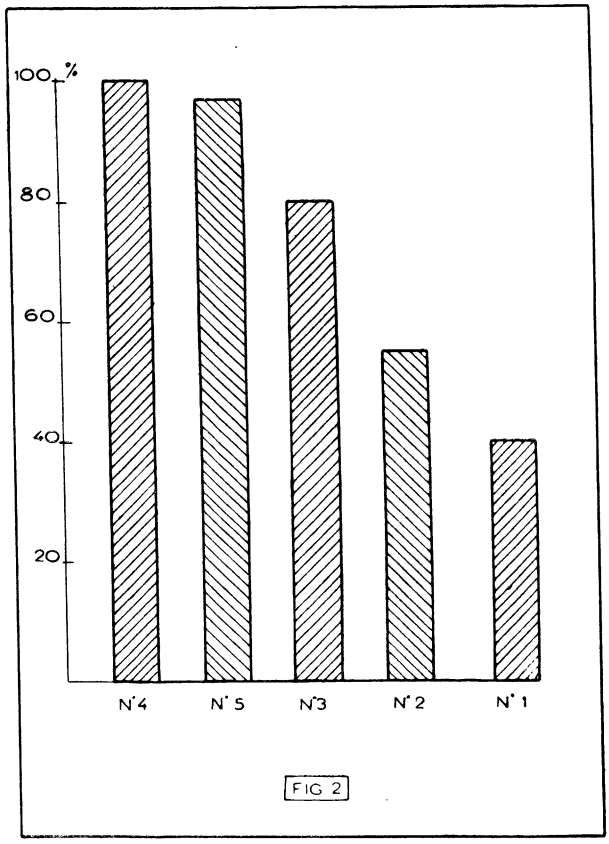


FIG 2

Si l'on donne au volume d'hydrogène maximum, mesuré avec un catalyseur donné, la valeur 100 pour 100, on pourra calculer par rapport à ce dernier les pourcentages correspondant aux autres catalyseurs. D'après la moyenne des cinq hydrogénations indiquées plus haut, l'échelle d'activité serait la suivante :

Les résultats exprimés graphiquement permettent une division des modes de préparation en deux catégories :

I. — Nos 1 et 2. *Durée de préparation longue* (9 h.-60 h.) ;
II. — Nos 4 et 5. *Durée de préparation courte* (40 min.-60 min.).

Le N° 3, avec une durée de 3 h. est intermédiaire entre les deux catégories.

Résumé. — Les essais précédents prouvent l'influence considérable de la durée de préparation sur l'activité propre du catalyseur. Les procédés Delépine-Horeau et Bougault-Cattelain-Chabrier conduisent à des catalyseurs très actifs.

B. — Influence de la température de préparation sur l'activité catalytique.

En possession d'un nombre important de faits expérimentaux concernant l'activité des catalyseurs, il nous a paru nécessaire d'étudier séparément l'influence de la température de la préparation sur l'activité finale d'un catalyseur donné.

Comparant entre eux, des catalyseurs obtenus à des températures différentes, nous avons noté des différences sensibles d'activité. Une température élevée au cours de l'attaque alcaline paraît nuisible aux centres actifs et, de plus, favorise l'oxydation du métal au contact de l'eau. Nous avons donc pensé que le catalyseur préparé uniquement à froid par l'emploi de la soude en grand excès sans chauffage ultérieur au bain-marie, donnerait de meilleurs résultats que le nickel de Raney obtenu sans refroidissement pendant l'addition de l'alliage et porté au bain-marie bouillant pendant 3 heures.

Dans le tableau suivant nous avons rapporté les résultats obtenus.

Essai N° 1.

PROCÉDÉ	RÉCEPTEUR	H ABSORBÉ EN CC.		
		10 minutes	20 minutes	60 minutes
Traitement à 10°. . . . . Durée : 10 heures.	Furfural. 1/20 mol.	10	15	28
Traitement à 90°. . . . . Durée : 4 heures.	Furfural. 1/20 mol.	13	25	45

On voit d'après ce tableau que *le contact prolongé du nickel avec la solution d'aluminate de soude à froid n'est pas favorable à l'activité du catalyseur.*

Essai N° 2.

A. 5 gr. de nickel ont été préparés par addition de l'alliage à la lessive de soude maintenue entre *0° et 10°* pendant 35 minutes. Le milieu était homogénéisé par agitation mécanique. En supprimant la réfrigération, la température monte à *52-54°*. On continue l'agitation pendant *50* autres *minutes,* puis on porte le tout au bain-marie tout en maintenant la température à *50°* (*10 min.*).

B. La même quantité de nickel a été préparée à la température constante de *50°*. La durée totale de la préparation était égale à la précédente.

Voici les résultats obtenus dans la réduction de 1/20 mol. d'acétone.

TEMPS EN MINUTES	CATALYSEUR A (0°-10°)		CATALYSEUR B (50°)	
	H ABS	VITESSE	H ABS.	VITESSE
1.	60	60 cc./min.	50	50 cc./min.
2.	120	60 —	100	50 —
3.	180	60 —	150	50 —
4.	240	60 —	190	40 —
5.	290	50 —	230	40 —
6.	340	50 —	270	40 —
7.	390	50 —	310	40 —

On voit d'après ces expériences qu'une température relativement basse pendant la première phase de la préparation favorise l'activité catalytique. D'ailleurs, les chiffres indiqués par Velluz et Amiard dans l'hydrogénation de l'ortho-cyanobenzoate de méthyle [12] paraissent confirmer nos résultats :

NICKEL DE RANEY	HYDROGÈNE ABSORBÉ EN 45 MINUTES
Préparé à 10°-20°.	550 cc.
Préparé à 50°-60°.	522 cc.

Remarque. — Dans les essais d'hydrogénation de l'acétone nous n'avons pas réussi à retrouver les vitesses observées par Delépine et Horeau [5].

Essai N° 3.

L'hydrogénation comparée de la cyclohexanone (1/20 mol.) purifiée sur le nickel de Raney, a donné les résultats suivants avec les catalyseurs A, B et un nickel préparé à 100° (C) :

TEMPS EN MINUTES	HYDROGÈNE ABSORBÉ EN CC.		
	A (0°-10°)	B (50°)	C (100°)
1	35	30	17
2	65	60	35
3	95	90	50
5	155	145	75
12	355	325	155
22	625	570	230
30	825	750	290

Résumé. — Pour éliminer la plus grande partie de l'aluminium, il est préférable d'employer un excès d'alcali, plutôt que de trop prolonger le chauffage. Ceci d'autant plus, qu'*une courte durée* de contact alcali-alliage paraît favoriser l'attaque en profondeur.

Les tableaux résumant les expériences comparatives faites sur différents récepteurs font ressortir l'importance de la température pendant les deux phases de la préparation du catalyseur.

1° Phase d'introduction de l'alliage dans la lessive de soude.

Il est avantageux de maintenir la température entre 0° et 10°, et utiliser l'agitateur mécanique.

2° Phase de complément de l'attaque alcaline :

La température optima est 50°.

Remarque. — Les expérimentateurs pensaient préparer un catalyseur très divisé par une attaque alcaline prolongée. Or, comme nous l'avons démontré, la durée et la température du chauffage diminuent sensiblement le pouvoir catalytique.

Pour obtenir un nickel de Raney particulièrement divisé et très actif, nous avons donc mis au point la technique suivante :

Dans un bécher de 800 cc. contenant 25 gr. d'alliage couvert par 50 cc. d'eau, on introduit par petites portions 120 cc. d'une solution de soude à 30 pour 100. L'agitateur mécanique fait tomber rapidement la mousse, l'eau glacée entourant le bécher permet de maintenir la température entre 5 et 10°.

Lorsque toute la solution a été ajoutée, on arrête l'agitation et supprime la réfrigération. L'attaque se poursuit et la vive effervescence fait monter la température à 50-52° (30 min.).

On recommence l'agitation. Au bout de 30 minutes on décante la lessive usée pour la remplacer par un égal volume de soude fraîche. On plonge le bécher dans un bain-marie. On maintient la température à 50° (20 min.).

La suspension ainsi obtenue est agitée pendant quelques minutes, le nickel floconneux est lavé jusqu'à la neutralité dans un ballon de 10 litres dans lequel la décantation se fait aisément.

Ce catalyseur est extrêmement actif mais paraît être moins pyrophorique que le nickel de Raney préparé par les autres procédés.

Ces propriétés sont très voisines de celles indiquées par Pavlic et Adkins [9]. D'après ces chercheurs, rappelons-le, le pouvoir catalytique exceptionnel de leur catalyseur serait dû à leur méthode de lavage à l'abri de l'air et à la diminution de la température de l'attaque alcaline. De notre côté, nous attribuons la grande activité — comme l'extrême finesse — du nôtre, à l'attaque uniforme de l'alliage.

II. — Influence des divers facteurs sur la vitesse d'hydrogénation.

Dans le premier paragraphe de ce chapitre, nous avons étudié les conditions de préparation du catalyseur qui influent sur son activité finale. Pour compléter son étude, il était intéressant de connaître les divers facteurs, indépendants du catalyseur, dont est fonction la vitesse d'hydrogénation.

Rappelons que la plupart de nos courbes d'hydrogénation accusent une diminution régulière de la vitesse au fur et à mesure que la réaction progresse et, que dans les autres cas, on observe une chute brutale de la vitesse et l'arrêt de l'hydrogénation. Il est évident pourtant que la masse du catalyseur restant constante pendant l'hydrogénation, la vitesse devrait augmenter au fur et à mesure de la transformation du composé non saturé.

Quels sont les facteurs qui peuvent influer sur *l'activité actuelle* et son expression : la vitesse d'hydrogénation ? Ce sont *l'empoisonnement du catalyseur* et aussi *la température du milieu.*

A. — Empoisonnement du catalyseur.

Le catalyseur peut être empoisonné par des traces d'impuretés contenues dans certains composés soumis à l'hydrogénation mais aussi par des produits d'hydrogénation condensés qui imprègnent le

métal en s'accumulant sur les surfaces actives ([3]). Nous avons constaté que le nickel de Raney laissé au contact des cétones éthyléniques perdait complètement son activité. Calas signale ce même phénomène avec la camphorone [13]. Selon lui l'empoisonnement serait plus accentué avec des cétones préparées depuis un certain temps et donc légèrement oxydées. La formation des produits tendant à diminuer l'activité du catalyseur expliquerait non seulement les vitesses d'hydrogénation faibles des cétones éthyléniques non purifiées, mais également le mauvais rendement de la déshydrogénation au reflux des alcools secondaires sur le nickel de Raney [14].

Comme des traces d'impuretés peuvent complètement fausser les comparaisons des vitesses d'hydrogénation, il nous a paru nécessaire de purifier les récepteurs (cétones éthyléniques, cétones saturées) avec soin. A cet effet nous nous sommes arrêtés à la technique suivante :

1° Contact prolongé de la substance à hydrogéner avec le catalyseur fraîchement préparé, à froid puis au reflux ;

2° Distillation en présence du catalyseur.

Le nickel de Raney, très divisé absorbe les impuretés grâce à sa très grande surface. On effectue ensuite l'hydrogénation en présence d'une nouvelle dose de nickel.

B. — Température du milieu.

On sait que les réactions catalytiques sont relativement faibles à basse température, alors que l'adsorption est très forte. L'augmentation de la température favorise l'hydrogénation par la mise en liberté plus rapide d'hydrogène de l'hydrure de nickel formé intermédiairement.

Nous avons effectué à 45-55° quelques hydrogénations réputées comme lentes à la température ambiante, — exigeant un « niveau thermique » un peu plus élevé. Cette température n'était jamais dépassée, car sous la pression de la tension de vapeur du mélange solvant-récepteur la fiole tendrait progressivement à refouler l'hydro-

([3]) La surface du catalyseur n'est pas homogène, elle est spécialement active en certains points situés sur les parties les plus saillantes appelés « centres actifs ».

L'empoisonnement des centres actifs peut affaiblir la vitesse *d'adsorption* de l'hydrogène de la même manière que celle de la fixation d'hydrogène sur un accepteur étranger.

gène. *Les azines, les cétoximes, les aldéhydes et les cétones éthyléniques s'hydrogènent ainsi d'une façon satisfaisante.*

Ci-dessous figure un tableau d'un essai type sur l'*aldéhyde cinnamique*. Les chiffres mettent en évidence la variation importante de la vitesse en fonction de la température.

TEMPS EN MINUTES	HYDROGÈNE ABSORBÉ EN CC. A		VITESSE PAR MINUTE A	
	15°	45°	15°	45°
1	40	»	40	»
2	90	145	50	80
3	148	225	50	85
4	190	310	50	85
5	240	390	50	85
10	455	740	43	70
16	685	920	35	30

Récepteur: 1/20 mol. — Solvant: dioxane (60 cc.). — Catalyseur: 5 gr.

C. — Quantité du catalyseur.

L'influence de la masse du catalyseur sur la vitesse d'hydrogénation n'a pas été précisée dans la plupart des travaux. Elle intervient surtout dans les hydrogénations difficiles où le catalyseur se fatigue rapidement. Ainsi nous avons observé que l'hydrogénation des aldazines ne peut être menée à bien si la quantité du catalyseur est insuffisante.

Dans le but de préciser l'importance de ce facteur, nous avons effectué une série d'essais, en faisant varier la quantité de catalyseur utilisé. Celle-ci est exprimée en poids à partir de l'alliage initial.

Dans l'expérience qui suit, on a pesé puis soumis simultanément au même traitement quatre portions d'alliage à 50 pour 100 de poids respectifs : 4 gr., 10 gr., 14 et 20 gr.

HYDROGÉNATION DE LA MÉTHYL-3 PENTÈNONE-3-2

On voit d'après ces courbes que *la quantité de catalyseur a peu d'influence sur la vitesse au delà d'une certaine valeur.*

Ces résultats sont comparables à ceux obtenus par Velluz et

Amiard [12] dans l'hydrogénation de l'ortho-cyano-benzoate de méthyle.

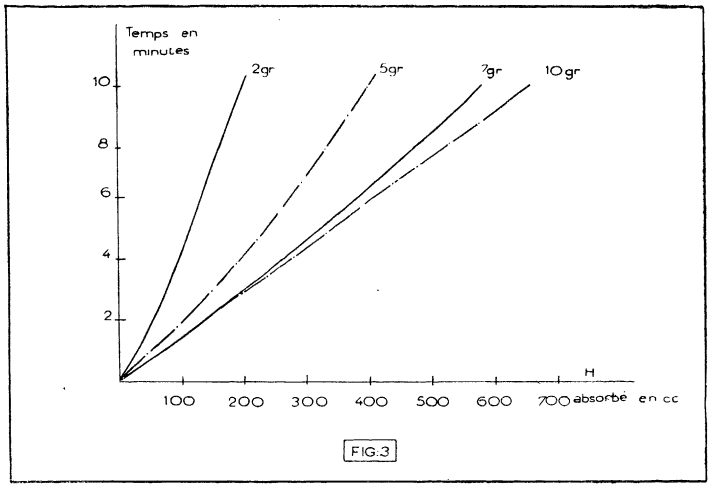


Fig. 3. — Récepteur : 1/20 mol. — Solvant : éthanol (40 cc.).

D. — Nature du solvant.

L'emploi des alcools comme dispersants donne incontestablement les vitesses les plus élevées, tout au moins en ce qui concerne l'hydrogénation des composés à groupement carbonyle.

Les expériences qui suivent ont été effectuées dans des solvants différents, et en présence de la même quantité de catalyseur prélevée dans un même échantillon.

Voici les résultats obtenus dans l'hydrogénation de la *méthyl-3 pentènone-3-2*.

SOLVANT 40 cc.	TEMPS EN MINUTES				
	1	2	3	5	10
Méthanol	60	115	170	270	460
Éthanol	50	100	140	230	405
Dioxane	50	95	130	200	380
Sans solvant	15	25	35	55	95

Récepteur : 1/20 mol. — Catalyseur : 5 gr.

E. — Vitesse d'agitation.

La vitesse d'absorption de l'hydrogène est fonction de l'agitation sans être proportionnelle à celle-ci. En effet, la vitesse d'agitation qui favorise le renouvellement de contact entre le récepteur, l'hydrogène et le catalyseur a une influence considérable sur la marche du phénomène d'absorption ; car l'hydrogénation ne peut se produire que si le milieu est suffisamment chargé d'hydrogène. Ce dernier doit diffuser à travers le liquide protégeant le catalyseur et atteindre les centres actifs. Si la vitesse d'agitation n'est pas suffisante le catalyseur s'agglomère en petites masses et son mauvais contact avec le corps à hydrogéner empêche la réaction de se poursuivre, toutefois dès qu'une dispersion suffisante est atteinte, on ne remarque plus d'augmentation notable de la vitesse d'hydrogénation.

III. — Promoteurs d'hydrogénation.

Les promoteurs sont des substances possédant ou non une activité catalytique propre mais qui, incorporées en faible quantité dans le milieu d'hydrogénation, *sont capables de produire un effet catalytique plus grand que celui qu'on pouvait attendre de l'addition des activités de chaque constituant* [15].

Déjà Brochet [16], puis Faillebin [17] constatèrent le rôle extrêmement important de certaines traces d'impuretés présentes dans le catalyseur, et admirent que le métal chimiquement pur doit être tout à fait inactif. L'action promotrice s'expliquerait par la modification de la structure, l'augmentation de la surface et du pouvoir adsorbant du catalyseur.

En ce qui concerne le nickel de Raney, nous distinguerons l'activation par des métaux et par la soude.

A. — Activation par des métaux.

1. — Les métaux ferreux comme promoteurs.

Comme nous l'avons déjà vu, le nickel de Raney renferme principalement de l'aluminium dont la teneur varie suivant la préparation, mais dépasse rarement 5 pour 100 ; il contient également comme impuretés du fer, du cobalt, du manganèse, du silicium et du

cuivre. Ces métaux ont une certaine influence sur l'activité catalytique, leur participation à la catalyse a été mise en évidence dans l'isomérisation des aldoximes en amides [18] [19].

Selon Paul, l'introduction dans l'alliage binaire aluminium-nickel de certains métaux de la famille du fer, tels que le cobalt, le chrome et le molybdène en petites quantités augmente notablement le pouvoir catalytique [20]. D'après cet auteur, l'activation par ces métaux aurait été signalée par Schroeter [21] dans un travail d'ensemble sur ce catalyseur, mais sans indiquer les références. Notons qu'en fait, I.-B. Rapoport et B. Rapoport ont montré déjà en 1937 tout l'intérêt de l'emploi de ces métaux comme promoteur [22].

2. — Le platine comme promoteur.

Delépine et Horeau furent les premiers à signaler l'action promotrice de toute une série d'éléments de la famille du platine introduits sur le catalyseur sous forme de chlorosel en solution aqueuse [5] [23] [24].

Peu après la publication du premier de ces mémoires, Lieber et Smith en étudiant la question de l'activation essayent l'action promotrice de l'acide chloroplatinique ajouté au milieu d'hydrogénation [25], Par la suite, Smith et ses collaborateurs ont comparé l'influence respective de ces deux modes de platinage dans l'hydrogénation de la nitroguanidine et conclurent à la supériorité de leur méthode [26] (4).

Nous avions constaté au cours d'essais d'hydrogénation *que le nickel préparé et platiné selon les directives de Delépine et Horeau était supérieur au catalyseur obtenu d'après les indications de Lieber et Smith* [11].

L'étude qui avait été effectuée sur la méthyléthylcétone permettait des recoupements avec les travaux précités. Elle a montré que les variations de l'activité catalytique résultant des modes d'introduction du platine sont bien moins importantes que celles inhérentes aux procédés d'attaque de l'alliage.

L'opposition entre les résultats relatifs aux méthylcétones et à la

(4) Le procédé de platinage acide ($PtCl^6H^2$) a été préconisé surtout pour des composés nitrés aromatiques, conduisant à des produits basiques. Le changement du *p*H par l'introduction de la soude au milieu, diminue la vitesse d'hydrogénation [25].

Par contre, l'adjonction de la soude au nickel platiné par la méthode au chlorosel provoque toujours une exaltation de l'absorption [5] [23] [24].

nitroguanidine semblerait confirmer que, si l'allure d'une hydrogénation dépend de l'activité du catalyseur, elle serait liée aussi à la nature du récepteur ([5]).

Dans le présent travail nous comparons l'action des différents promoteurs sur d'autres composés que les dérivés nitrés, discutons les résultats obtenus et étudions l'influence de la quantité de platine introduite sur la vitesse d'hydrogénation.

a) Comparaison des promoteurs.

Avant d'aborder la description de nos expériences, nous allons rapidement dégager la différence essentielle entre les deux procédés de platinage.

Suivant les auteurs américains, la réaction entre l'acide chloroplatinique et le nickel de Raney serait la suivante :

$$_3Ni + PtCl^{6=} + {}_2H^+ \rightarrow Pt + {}_3Ni^{++} + H^2 + {}_6Cl^-.$$

Le liquide séparé du nickel est fortement acide et ne contient pas de platine, le catalyseur même n'est pas plus actif qu'avant d'être platiné. *L'action promotrice ne se manifeste que si l'acide chloroplatinique est ajouté au milieu au moment même de l'hydrogénation.* Il est paradoxal, que l'acide qui seul non seulement ne possède pas d'activité catalytique, mais est poison du nickel de Raney, puisse avoir une influence heureuse sur l'activité de celui-ci. Pour expliquer ce phénomène, il faut admettre une *interaction spéciale du nickel de Raney et de l'acide chloroplatinique*, car ce dernier est sans effet sur les autres catalyseurs au nickel. Signalons encore, que la neutralisation de l'acidité entraîne la diminution de la vitesse d'hydrogénation.

Le procédé de platinage, que Delépine et Horeau ont préconisé, consiste en l'introduction du platine sous forme de chlorosel alcalin à une suspension aqueuse du catalyseur. L'uniformité de la déposition est assurée par agitation. *Le nickel décompose aussitôt le chlorosel et fixe le platine.* Le liquide surnageant, contenant du chlorure de nickel et le chlorure alcalin du chlorosel est décanté, les traces de ses sels sont éliminées par plusieurs lavages. Une partie du catalyseur recouvert de platine par cette méthode paraît former avec le métal précieux un alliage inattaquable à l'acide chlorhydrique dilué (Le nickel de Raney seul se dissout complètement).

([5]) L'hydrogénation n'est pas toujours activée dans la même mesure ; selon Lieber et Smith, l'augmentation de l'activité par l'introduction du promoteur varie de 25-800 pour 100, suivant le cas.

Cette observation confirmerait l'hypothèse de Dupont et Piganiol, suivant laquelle les points actifs de la surface seraient non pas des points de distribution anormale des atomes de métal, mais les points de contact sur cette surface, entre le métal et les impuretés promotrices [27].

*
* *

Si la supériorité du platine incorporé au catalyseur sous forme de chlorosel (méthode Delépine-Horeau) était établie dans notre étude antérieure sur l'hydrogénation des méthylcétones [11], il ne semblait pas *a priori* évident que ces conclusions puissent être étendues aux cétones éthyléniques. Les présentes recherches ont confirmé ce classement, qui peut d'ailleurs être illustré par les expériences suivantes :

1re Série d'essais.

HYDROGÉNATION DE LA PENTÈNONE-3-2

TEMPS EN MINUTES	CATALYSEUR N° 1 + $PtCl^6H^2$		CATALYSEUR N° 1 + $PtCl^4$		CATALYSEUR N° 4 + $PtCl^4$		CATALYSEUR N° 4 $PtCl^6H^2$	
	H ABS.	VIT.	H ABS.	VIT.	H ABS.	VIT.	H ABS.	VIT.
1.	75	75	145	145	140	140	90	90
2.	150	75	290	145	290	150	180	90
3.	220	70	430	140	440	150	270	90
4.	290	70	570	140	580	140	350	80
5.	360	70	688	110	720	140	430	80
10.	710	70	1 065	25	1 200	15	760	60

Catalyseur n° 1 : Covert-Adkins. — Catalyseur n° 4 : Delépine-Horeau.

L'hydrogénation de l'oxyde de mésityle conduit à des résultats semblables.

L'adjonction de doses faibles de cobalt, introduit dans l'alliage aluminium-nickel par la méthode Paul, augmente considérablement l'activité du catalyseur final pour l'hydrogénation du safrol, benzonitrile et du furfural. Nous avons indiqué naguère qu'il en est de même dans la réduction des cétones aliphatiques [11].

Quel était le classement de ce promoteur (Co), par rapport au platine ? Nous avons hydrogéné, pour répondre à cette question, le furfural qui permettait des recoupements avec le travail de Paul [20].

2e Série d'essais.

TEMPS EN MINUTES	HYDROGÈNE ABSORBÉ EN CC.		
	CATALYSEUR N° I + $PtCl^4$	CATALYSEUR Ni — Co (6,9 % Co)	CATALYSEUR Ni — Co + $PtCl^6H^2$
1.	25	10	35
8.	120	90	128
18.	230	128	205
20.	245	145	225

Récepteur: 2 gr. 8. — Solvant: éthanol (15 cc.). — Catalyseur: 1 gr. 5.

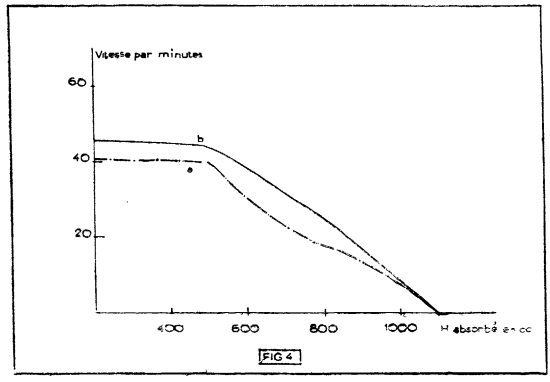
On peut déduire de ces essais que si le cobalt augmente l'activité du catalyseur, celui-ci reste néanmoins inférieur au nickel de Raney platiné.

b) Concentration du promoteur.

Avant d'entreprendre l'étude de l'hydrogénation comparée des cétones α-β éthyléniques, il était nécessaire de connaître la composition « eucoactive » (6) d'un catalyseur activé par le platine suivant les deux procédés énoncés plus haut. Aussi avons-nous commencé notre travail en augmentant les doses de platine pour une hydrogénation donnée (Récepteur : 1/20 mol. méthyl-3 pentènone-3-2 ; solvant : éthanol (50 cc.) ; catalyseur : 5 gr.).

Procédé Lieber-Smith.

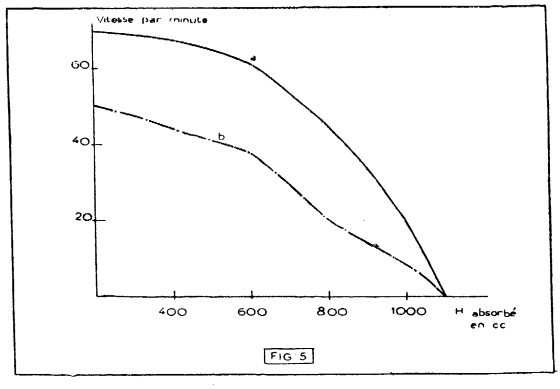
Essais nos 1-2.



Courbe a : Ni sans promoteur. *Courbe b* : Ni + $PtCl^4$ 0gr,02.

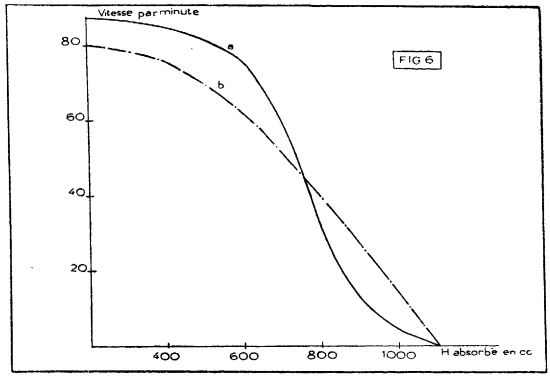
(6) Selon Bun-Hoi [28] l'activité maxima d'un catalyseur pour un réaction donnée correspond à la composition eucoactive.

Essais n°s 3-4.



Courbe a : Ni + $PtCl^4$ $0^{gr},08$.
Courbe b : Ni + $PtCl^4$ $0^{gr},05$.

Essais n°s 5-6.



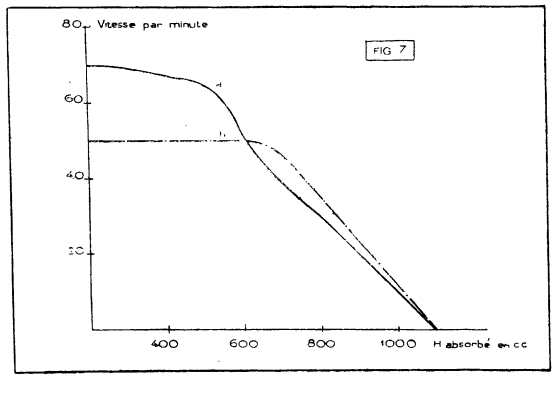
Courbe a : Ni + $PtCl^4$ $0^{gr},2$.
Courbe b : Ni + $PtCl^4$ $0^{gr},1$.

L'allure des courbes de vitesse en fonction du volume d'hydrogène absorbé montre nettement l'importance de la concentration en $PtCl^4$.

Il semble prouvé par ces essais que *la vitesse d'hydrogénation augmente à mesure qu'on fait croître la quantité du promoteur introduit.* L'activation est très sensible pour la dose de $0^{gr},2$ de $PtCl^4$, mais $0^{gr},08$ de $PtCl^4$ donne déjà des vitesses convenables avec une chute peu brusque.

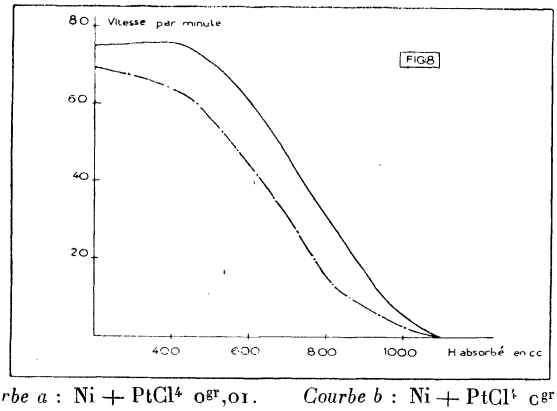
Procédé Delépine-Horeau.

Essais n°s 1-2.



Courbe a : Ni + $PtCl^4$ $0^{gr},02$.
Courbe b : Ni + $PtCl^4$ $0^{gr},05$.

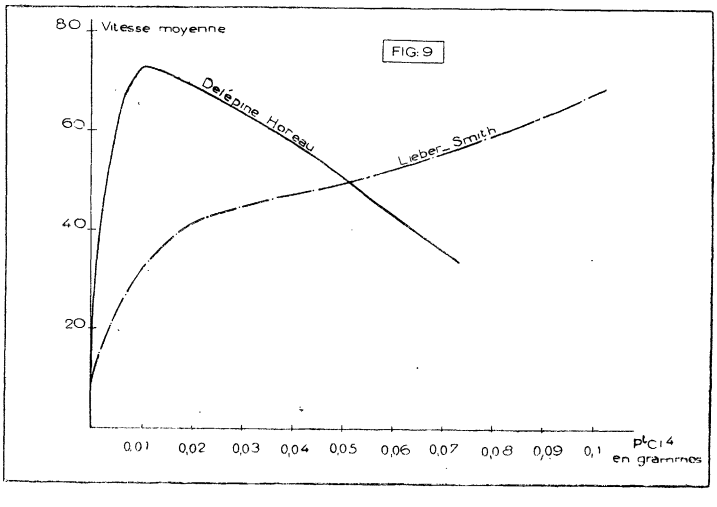
Essais n°s 3-4.



Courbe a : Ni + $PtCl^4$ $0^{gr},01$. *Courbe b* : Ni + $PtCl^4$ $0^{gr},005$.

Il ressort de ces diagrammes relatifs à la saturation de la méthyl-3 pentènone-3-2 que la composition eucoactive est obtenue par addition de $0^{gr},01$ de $PtCl^4$ à 5 gr. de catalyseur.

Étude de la variation comparée de la vitesse moyenne dans les procédés Delépine-Horeau et Lieber-Smith.



B. — Activation par la soude.

L'action favorable d'un alcali a été signalée par Mlle Schwartz dans la réduction des composés carbonylés en présence du nickel réduit [29].

L'emploi de la soude dans le cas du nickel de Raney a été généralisé par Delépine et Horeau [5] [23]. Selon ces auteurs, il semblait logique d'interpréter l'influence heureuse de la soude comme corrélative de l'énolisation ; la fixation de l'hydrogène sur une double liaison $> C = C <$ au lieu de $> C = O$ expliquerait l'augmentation de la vitesse. Le fait qu'on a observé le même phénomène avec des corps non énolisables conduit à penser, que l'alcali réagirait à la fois sur les molécules réceptrices et sur le nickel de Raney (7).

D'après Calas l'action promotrice de la soude dans l'hydrogénation des cétones éthyléniques s'expliquerait par la neutralisation des produits d'oxydation de celles-ci [13].

Nous estimons quant à nous que *l'activation du catalyseur est la conséquence de la corrosion alcaline des parcelles de l'alliage restées inattaquées lors de la préparation.*

*
* *

Nos essais ont démontré que l'augmentation de la vitesse moyenne d'hydrogénation, et par conséquent *le renforcement du pouvoir catalytique* du nickel de Raney par incorporation de la soude *dépend de* :

1° *l'activité initiale du catalyseur,*

2° *la quantité du catalyseur.*

1° Soient deux catalyseurs d'activité inégale A et B, A étant plus actif que B. Hydrogénons une cétone éthylénique, par exemple l'éthyl-3 pentènone-3-2 dans l'alcool méthylique comme solvant.

TEMPS	HYDROGÈNE ABSORBÉ			
	A	A + NaOH	B + NaOH	B
10 minutes.	210 cc.	470 cc.	540 cc.	430 cc.
20 minutes.	315 cc.	620 cc.	780 cc.	555 cc.

Catalyseur A : durée de préparation : 4 heures. Température : 100°-110°.
Catalyseur B : durée de préparation : 2 heures. Température : 50°- 55°.

Par le mot soude nous entendons la lessive de soude 10 . N ($0^{cc},1$).

Il se dégage de cette comparaison qu'*en valeur absolue les vitesses deviennent plus élevées pour un catalyseur initialement actif. L'augmentation de l'activité est relativement plus grande pour un nickel médiocre.*

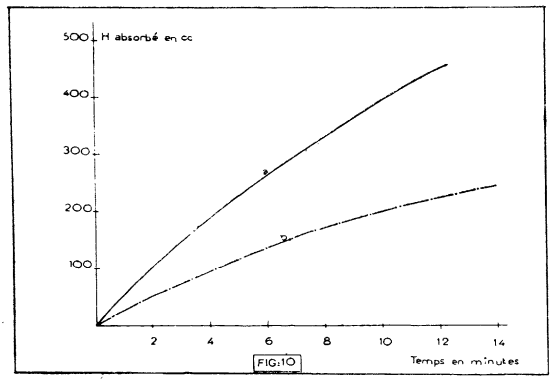
(7) Ce fait distingue l'activation du nickel de Raney et du nickel réduit ; la soude étant sans action sur ce dernier.

Remarque. — Les vitesses d'absorption ne croissent pas proportionnellement aux quantités progressives de soude ajoutées au milieu. Cependant la dose ne doit pas être trop forte, car l'activité du catalyseur pourrait être diminuée par la formation de l'aluminate et même de l'alumine (Voir pages 7, 12) [30]. En outre, la soude présente en trop grande quantité, peut imprégner le catalyseur et s'opposer à son activité régulière.

2° Examinons maintenant la relation entre la quantité du catalyseur et l'élévation de la vitesse d'hydrogénation.

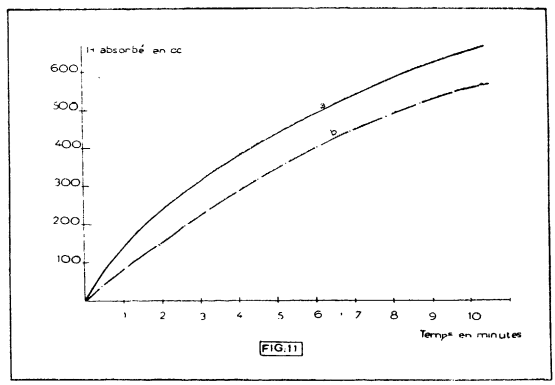
Voici à titre d'exemple deux essais sur le pentènone-3-2. On note les volumes d'hydrogène absorbés en fonction du temps.

Essai N° 1.



Courbe a : Ni 2 gr. + NaOH 0cc,1. *Courbe b* : Ni 2 gr.
Récepteur : 1/20 mol. Solvant : éthanol (60 cc.).

Essai N° 2.



Courbe a : Ni 7 gr. + NaOH 0cc,1. *Courbe b* : Ni 7 gr.
Récepteur : 1/20 mol. Solvant : éthanol (60 cc.).

La comparaison des courbes permet de constater un sérieux accroissement de la vitesse par l'adjonction de la soude dans le cas où la quantité de catalyseur utilisé est nettement insuffisante. L'activation paraît être moins sensible pour une dose de nickel plus élevée.

Remarque. — Le *p*H du milieu peut non seulement influer positivement ou négativement sur la vitesse d'hydrogénation, mais aussi, dans une certaine mesure orienter la réaction. Ainsi, l'alcali est un inhibiteur d'hydrogénation de la plupart des composés nitrés aromatiques, par exemple : nitrobenzène, *o*, *m* et *p*-nitrotoluène, *m*-nitraniline, *o*-nitrophénol et nitroguanidine [26] [31].

CHAPITRE II

Influence de la structure sur la vitesse d'hydrogénation des composés éthyléniques.

Dans ce chapitre nous chercherons à établir une relation entre la structure de la molécule et la vitesse d'absorption d'hydrogène.

Les corps de comparaison choisis sont des cétones α-β-éthyléniques aliphatiques. L'introduction successive des substituants (radicaux homologues) de part et d'autre de la double liaison, toutes choses égales par ailleurs, permet de préciser l'influence qu'ils exercent sur la vitesse d'addition d'hydrogène. Comme on le verra, la position relative d'un substituant par rapport à la liaison éthylénique modifie cette influence.

Au facteur stérique se superpose la réactivité de la double liaison conjuguée. Dans le but d'étudier ce facteur des expériences comparatives ont été faites entre des composés ayant une liaison multiple (— CO —) comme groupement fonctionnel, en α de la double liaison d'une part, en position β ou γ, d'autre part. Par ailleurs, l'effet de la conjugaison peut être éliminé en remplaçant le groupement (— CO —) par (— CHOH —) d'une molécule donnée.

I. — Etude de l'influence de la substitution sur la vitesse d'hydrogénation des cétones α-β éthyléniques.

A. — Choix des corps de comparaison.

Les cétones éthyléniques choisies devaient permettre d'étudier : 1° l'influence de la masse moléculaire dans l'hydrogénation des corps

de structure semblable ; 2° l'importance de la position relative des substituants ; 3° l'effet protecteur et l'encombrement produits par deux radicaux entourant la double liaison ; 4° le ralentissement produit à la suite du remplacement d'un radical simple par un autre, plus compliqué.

Cas étudiés :

$CH^3 - CH = CH - CO - CH^3$
pentènone-3-2
(éthylidène acétone)

$CH^3 - C(CH^3) = CH - CO - CH^3$
méthyl-4 pentènone-3-2
(oxyde de mésityle)

$CH^3 - C(CH^3) = C(CH^3) - CO - CH^3$
diméthyl-3-4 pentènone-3-2

$CH^3 - CH = C(CH^2CH^3) - CO - CH^3$
éthyl-3 pentènone-3-2

$CH^3 - CH^2 - CH = CH - CO - CH^3$
hexènone-3-2
(propylidène-acétone)

$CH^3 - CH = C(CH^3) - CO - CH^3$
méthyl-3 pentènone-3-2

$CH^3 - CH^2 - C(CH^3) = C(CH^3) - CO - CH^3$
diméthyl-3-4 hexènone-3-2

$CH^3 - CH^2 - C(CH^3) = CH - CO - CH^2 - CH^3$
méthyl-5 heptènone-4-3.

B. — Préparation des matières premières.

Avant d'exposer les résultats de nos recherches, nous donnerons sommairement la préparation des matières premières.

Les cétones suivantes : *pentènone-3-2* (Eb. = 120°-122°), *méthyl-3 pentènone-3-2* (Eb. = 138°-141°) et *éthyl-3 pentènone-3-2* (Eb. = 148°-151°) ont été préparées par déshydratation des cétols obtenus en condensant respectivement l'acétone, la méthyl-éthyl cétone et la méthyl-propyl cétone avec l'éthanal. Les conditions optima ont été indiquées par J.-E. Dubois [8] : concentration en catalyseur (KOH méthyl-alcoolique) : $0^{gr},360/100$ du mélange réactionnel, dans lequel on introduit l'éthanal à l'état de vapeur ; concentration molaire cétone/aldéhyde : supérieure à 5,

On obtient, par rapport à l'aldéhyde *75-85 pour 100 de cétol*, lequel se déshydrate au moyen d'acide oxalique avec un rendement de 80-85 pour 100.

L'*hexènone-3-2* (Eb. = 136°) a été obtenue avec un rendement de *50 pour 100* (par rapport au propanal) par la déshydratation de l'hexanolone produite en condensant le propanal avec l'acétone.

[8] Communication privée.

La *méthyl-4 pentènone-3-2* (Eb. = 129°) a été fournie par la condensation en continu de l'acétone par la baryte en diacétone-alcool, puis la déshydratation de celui-ci a été effectuée suivant les indications de Bourdiol et Calcagni [32].

La *diméthyl-3-4 pentènone-3-2* (Eb. = 145°-148°) a été préparée par l'action du chlorure d'acétyle sur le triméthyléthylène (méthyl-2 butène-2) en présence du chlorure stannique comme catalyseur.

$$CH^3-\underset{\underset{CH^3}{|}}{C}=CH-CH^3 + Cl-CO-CH^3 \xrightarrow[SnCl^4]{} CH^3-\underset{\underset{CH^3}{|}}{CCl}-\underset{\underset{CH^3}{|}}{CH}-CO-CH^3$$

La déchlorhydratation au moyen de la diméthylaniline, suivant la technique indiquée par Mostafavi [33], conduit avec un rendement de 50 pour 100 à un mélange de cétones α-β et β-γ éthyléniques.

Pour la *diméthyl-3-4 hexènone-3-2* (Eb. = 155°-158°) la méthode de condensation par le chlorure d'acétyle en présence de chlorure de zinc [33] ne donne que 41 pour 100 de rendement en cétone éthylénique, nous avons préféré utiliser le procédé donné par Colongue [34]. En utilisant l'*acide chlorhydrique* comme *agent condensant* on a la réaction suivante :

$$_2CH^3-CH^2-\underset{\underset{CH^3}{|}}{CO} + HCl \rightarrow CH^3-CH^2-\overset{\overset{Cl}{|}}{\underset{\underset{CH^3}{|}}{C}}-\underset{\underset{CH^3}{|}}{CH}-CO-CH^3 + H^2O.$$

On obtient la cétone éthylénique à partir du dérivé chloré intermédiaire par un traitement à la soude alcoolique. En employant le rapport moléculaire cétone/acide 1,5 le rendement en cétone éthylénique est de l'ordre de 80 pour 100. Le produit brut est, comme la diméthyl-3-4 pentènone-3-2 un mélange des cétones α-β et β-γ éthyléniques.

Méthyl-5 heptènone-4-3 (Eb_{20} = 65°-68°). Pour la préparation de cette cétone nous avons eu recours à la méthode de *condensation par le carbure de calcium* [35].

$$_2CH^3-CO-CH^2-CH^3 \rightarrow CH^3-CH^2-\underset{\underset{CH^3.}{|}}{C}=CH-CO-CH^2-CH^3.$$

C. — Hydrogénation comparée des cétones éthyléniques.

Si de nombreux auteurs se sont occupés de l'hydrogénation des cétones éthyléniques, leurs travaux ne concernent que quelques termes particulièrement faciles à obtenir. En présence du nickel de Raney, — à notre connaissance, — c'est seulement l'oxyde de mésityle qui a été hydrogéné.

1° *Hydrogénation de la pentènone-3-2 et de l'hexènone-3-2.* — La première de ces cétones a été déjà hydrogénée sur nickel kieselguhr sous 120 atm. [36].

2° *Hydrogénation de la diméthyl-3-4 pentènone-3-2 et de la diméthyl-3-4 hexènone-3-2.* — La diméthyl-3-4 hexènone-3-2 a été transformée en cétone saturée par Bodroux et Taboury sur le nickel réduit [37]. Colonge utilisa le noir de platine et a signalé que la vitesse resta constante pendant la durée de l'opération [34].

3° *Hydrogénation de la méthyl-4 pentènone-3-2 et de la méthyl-3 pentènone-3-2.* — La méthyl-4 pentènone-3-2 (oxyde de mésityle) a été souvent utilisée dans les essais d'hydrogénation. En présence de palladium sous 1 atm. Skita et Ritter obtinrent la méthyl-isobutyl cétone ; une pression plus élevée conduit au méthyl-isobutyl-carbinol [38]. Vavon obtint un rendement de 80 pour 100 en cétone saturée au moyen du noir de platine [39]. Adkins employa le nickel kieselguhr à 125° sous 120 atm. pour l'hydrogénation de 0,33 mol. de cétone. Durée : 1 heure [36]. Dupont fut le premier à effectuer cette hydrogénation sur le nickel de Raney. Il obtint un mélange dans lequel domine la cétone saturée [40]. Delépine et Horeau ont employé le nickel de Raney activé par le platine [5].

La méthyl-3 pentènone-3-2 a été hydrogénée en présence du noir de platine par Colonge [34].

4° *Hydrogénation de l'éthyl-3 pentènone-3-2 et de la méthyl-5 heptènone-4-3.* — L'hydrogénation de l'éthyl-3 pentènone-3-2 sur le nickel réduit, de la méthyl-5 heptènone-4-3 en présence de noir de platine a été réalisée par Colonge [34] [41].

Essais préliminaires.

Pour qu'une telle étude comparative fût rigoureuse il importait de démontrer soit que l'absorption de la quantité théorique d'hydrogène correspondait uniquement à la saturation de la double liaison, soit que la quantité d'hydrogène utilisée pour la réduction partielle et simultanée de la fonction carbonyle était du même ordre de grandeur dans tous les cas.

Pour l'évaluation des alcools éventuellement formés au cours d'essais d'hydrogénation et le dosage des groupements fonctionnels, nous avons eu recours à la méthode de l'acétylation pyridinée, tout en n'attribuant aux chiffres obtenus que des valeurs relatives de comparaison [42].

Dosage de la fonction alcool.

Essai N° 1.

Produit d'hydrogénation de l'oxyde de mésityle.

H théorique : 1 120 cc.
H absorbé : 1 000 cc.
0gr,796 de produit d'hydrogénation sont chauffés pendant une heure avec

3 cc. de mélange acétylant (1 partie d'anhydride d'acétique avec 2 parties de pyridine anhydre), on fait un témoin et on titre avec la potasse N/2 ; par différence, on a la proportion d'acétate formé, c'est-à-dire la teneur en fonction d'alcool.

Titrage. — Essai : $45^{cc},07$, KOH N/2 ;
Témoin : $46^{cc},3$, KOH N/2.

Pourcentage d'alcool calculé en méthyl-isobutylcarbinol : *6,93 pour 100.*

Essai N° 2.

Produit d'hydrogénation de la pentènone-3-2.

H théorique : 1 120 cc.
H absorbé : 1 000 cc.
$0^{gr},84$ de produit d'hydrogénation sont traités comme précédemment.
Titrage. — Essai : 46 cc., KOH N/2 ;
Témoin : $46^{cc},4$, KOH N/2.

Pourcentage d'alcool calculé en méthyl-propylcarbinol : *2,1 pour 100.*

Les pourcentages obtenus dans les cas de la méthyl-3 pentènone-3-2 et de l'éthyl-3 pentènone-3-2 sont compris entre *3 pour 100 et 7 pour 100.*

On voit donc que *la quantité d'hydrogène utilisée pour la réduction partielle et simultanée du groupement carbonyle reste dans chaque cas faible et pratiquement du même ordre de grandeur. La comparaison des vitesses d'hydrogénation des cétones α-β éthyléniques étudiées se trouve donc justifiée.*

Conditions d'hydrogénation.

Pour ces expériences, nous avons adopté le catalyseur préparé et platiné suivant le procédé Delépine-Horeau, qui par adjonction de l'alcali s'est montré très satisfaisant pour l'hydrogénation des cétones éthyléniques [43].

Comme nous l'avons vu, le nickel de Raney est difficilement reproduit toujours rigoureusement semblable à lui-même, il importait donc d'employer des quantités de catalyseur identiques et prélevées sur un même échantillon fraîchement préparé.

Dans ce qui suit, il a été procédé simultanément à deux hydrogénations *comparées* de 1/20 mol. de récepteur, avec 60 cc. de solvant (éthanol), 5 gr. de catalyseur additionné de $0^{gr},1$ Pt et $0^{cc},1$ NaOH 10 N.

ESSAIS Nos 1 ET 3	PENTÈNONE-3-2		HEXÈNONE-3-2		MÉTHYL-4 PENTÈNONE-3-2		MÉTHYL-3 PENTÈNONE-3-2	
TEMPS EN MINUTES	H ABSORBÉ EN CC.	VITESSE PAR MINUTE	H ABSORBÉ EN CC.	VITESSE PAR MINUTE	H ABSORBÉ EN CC.	VITESSE PAR MINUTE	H ABSORBÉ EN CC.	VITESSE PAR MINUTE
1.	210	210	155	155	220	220	130	130
2.	360	150	295	140	430	210	280	150
3.	500	140	435	140	620	190	420	140
4.	620	120	570	135	790	170	540	120
5.	720	100	700	130	930	140	650	110
6.	770	50	795	90	970	40	750	100
7.	790	20	825	30	995	25	820	70
8.	815	15	850	25	1 025	20	858	38
9.	830	15	865	15	1 030	15	868	10
10.	840	10	880	15	1 040	10	873	5

ESSAIS Nos 2 ET 4	DIMÉTHYL-3-4 PENTÈNONE-3-2		DIMÉTHYL-3-4 HEXÈNONE-3-2		ÉTHYL-3 PENTÈNONE-3-2		MÉTHYL-5 HEPTÈNONE-4-3	
TEMPS EN MINUTES	H ABSORBÉ EN CC.	VITESSE PAR MINUTE	H ABSORBÉ EN CC.	VITESSE PAR MINUTE	H ABSORBÉ EN CC.	VITESSE PAR MINUTE	H ABSORBÉ EN CC.	VITESSE PAR MINUTE
1.	90	90	80	80	120	120	90	90
2.	145	55	150	70	235	115	180	90
3.	195	50	200	50	345	110	260	80
4.	235	40	245	45	445	100	340	80
5.	270	35	275	30	545	100	420	80
6.	300	30	305	30	620	75	470	50
7.	330	30	335	30	680	60	505	35
8.	355	25	365	30	720	40	535	30
9.	375	20	395	30	755	35	560	25
10.	390	15	420	25	770	15	585	25

D. — Discussion des résultats.

1° Pour mettre en évidence les liens unissant la faculté d'absorption d'hydrogène à la structure de la molécule, nous avons fait varier les radicaux R′ et R″ des cétones éthyléniques répondant à la formule générale :

$$R_1 - C(R') = C(R'') - CO - R_2$$

R′ ou R″ pouvant être égal à H ; R′ pouvant être égal à R″.

Comme on pouvait le prévoir, l'introduction d'un radical méthyle en α par rapport au groupement carbonyle ne diminue pas fortement la vitesse de réaction qui, par contre, est plus affectée par la présence d'un radical éthyle.

Par l'introduction simultanée de *deux radicaux* CH^3 *de part et d'autre de la double liaison* la réactivité fonctionnelle apparaît considérablement affaiblie, rendant *la fixation d'hydrogène plus difficile.*

Ce résultat doit être rapproché d'observations analogues relatives à l'influence défavorable d'une substitution en α ou bien simultanément en α et β sur les vitesses d'hydrogénation des liaisons éthyléniques [44].

Certes, les cétones α-β-éthyléniques auxquelles se rapportent ces dernières conclusions ne sont pas complètement exemptes des formes β-γ correspondantes (9). Cependant, peu de changements nous semblent être apportés dans l'interprétation de nos résultats pour les raisons suivantes :

a) Le déplacement de la double liaison de la position α-β en β-γ pourrait tendre évidemment à diminuer la vitesse d'hydrogénation comme nous le verrons ultérieurement (Cf. page 51). A cette objection, il conviendrait alors de faire remarquer que les résultats ne seraient plus exactement comparables, la double liaison en position β-γ ne se trouvant plus encadrée par deux radicaux méthyle.

b) En outre, dans le cas de la diméthyl-3-4 pentènone-3-2, la forme β-γ comporte une liaison méthénique qui s'hydrogène, en général, plus rapidement qu'une liaison éthylénique ordinaire et, dès lors, compenserait la chute de vitesse que l'éloignement pourrait provoquer.

(9) *Remarque.* — Nous nous attachons actuellement à séparer ces *deux* formes par cristallisation fractionnée de leurs semi-carbazones. L'hydrogénation comparée de ces somères fera partie d'une publication ultérieure.

2° On aurait pu supposer que toutes les cétones examinées se classeraient de la même manière, de la plus simple à la plus compliquée. Or, ce n'est pas le cas, puisque la méthyl-4 pentènone-3-2 s'hydrogène bien plus rapidement que la cétone à chaîne droite (pentènone-3-2). Ceci est conforme aux conceptions sur les effets stériques, suivant lesquelles les radicaux n'agissent pas seulement par l'espace qu'ils occupent mais aussi par leurs positions relatives par rapport à la fonction donnée.

L'adjonction de radicaux en position α par rapport au groupement CO *abaisse la « vitesse moyenne d'hydrogénation »* ([10]) et, comme nous l'avons vu, ce ralentissement est d'autant plus accentué que le radical est plus encombrant. Par contre, l'exemple de la méthyl-4 pentènone-3-2 montre que la substitution en β accélère cette vitesse.

$$CH^3-\underset{\underset{CH^3}{|}}{C}=CH-CO-CH^3 \quad \text{et} \quad CH^3-CH=\underset{\underset{CH^3}{|}}{C}-CO-CH^3$$

substituée en β par rapport au CO (vitesse moyenne : 206 cc./min.) — substituée en α par rapport au CO (vitesse moyenne : 130 cc./min.)

Ce résultat s'accorde avec les observations de Vavon [45] sur *l'hydrogénation par la méthode de partage des acides cinnamiques substitués,* où l'acide portant le radical CH^3 en α par rapport au groupement fonctionnel, a absorbé bien moins d'hydrogène que son isomère substitué en β.

La conclusion précédente relative à l'influence des radicaux suivant leur position paraît en défaut si nous envisageons l'essai n° 4 précité. En effet, la méthyl-5 heptènone-4-3 peut être considérée comme une cétone substituée par un radical éthyl en β par rapport au groupement fonctionnel carbonyle ; sa vitesse d'hydrogénation devrait donc être plus élevée que celle de l'éthyl-3 pentènone-3-2 (cétone substituée en α) :

$$CH^3-\underset{\underset{\underset{CH^3}{|}}{CH^2}}{\overset{|}{C}}=CH-CO-CH^2-CH^3 \qquad CH^3-CH=\underset{\underset{\underset{CH^3}{|}}{CH^2}}{\overset{|}{C}}-CO-CH^3$$

Or, tel n'est pas le cas. Mais, en réalité, la méthyl-5 heptènone-4-3

([10]) Déduite de l'absorption de la première moitié de la quantité d'hydrogène théoriquement nécessaire à la saturation.

est une éthylcétone et, à ce titre, elle n'est donc pas rigoureusement comparable aux méthylcétones. Il est également possible que la différence sensible entre les vitesses d'hydrogénation soit en partie due à la répartition carbonée asymétrique de la méthyl-5 heptènone-4-3.

DIAGRAMME RÉCAPITULATIF.

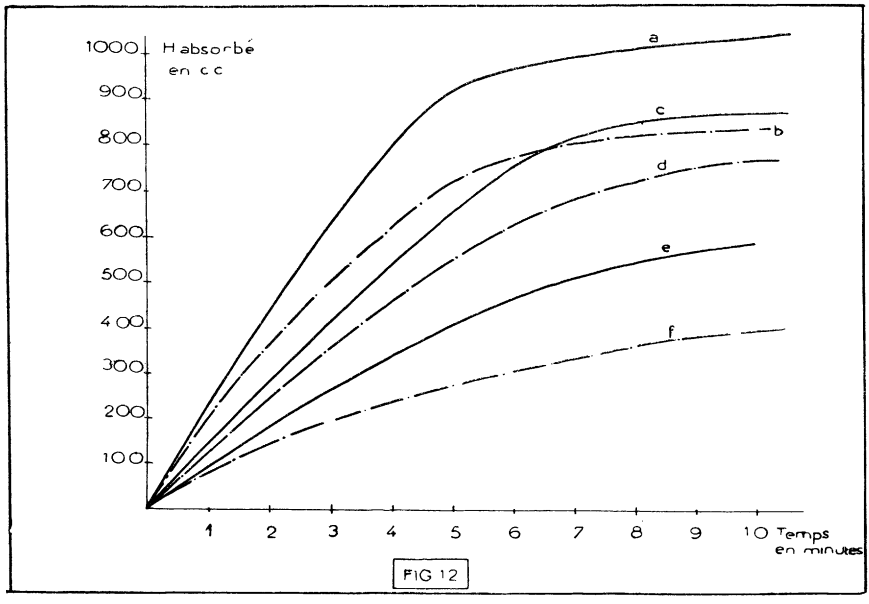


Fig. 12. — *a*) méthyl-4 pentènone-3-2 ; *b*) pentènone-3-2 ; *c*) méthyl-3 pentènone-3-2 ; *d*) éthyl-3 pentènone-3-2 ; *e*) méthyl-5 heptènone-4-3 ; *f*) diméthyl-3-4 pentènone-3-2.

II. — Étude de l'influence de la double liaison conjuguée sur l'hydrogénation.

Le problème du rôle joué par la double liaison conjuguée dans l'hydrogénation des composés éthyléniques fut déjà posé par de nombreux chimistes mais n'a jamais été l'objet d'une étude comparative.

La liaison éthylénique conjuguée au groupement CO se distingue nettement de la liaison éthylénique simple par sa réactivité particulière, ce qui lui a fait donner le nom de « liaison carbonyle-éthylénique » ou « liaison carbonylènique » [46] ([11]).

Rappelons tout d'abord les conclusions que les travaux de Vavno et Jakes [47] sur l'hydrogénation de l'allylacétone et de l'oxyde de mésityle leur permirent d'établir.

$$CH^2 = CH - CH^2 - CH^2 - (C = O) - CH^3$$

et

$$(CH^3)^2C = CH - (C = O) - CH^3.$$

Les corps à doubles liaisons conjuguées sont plus difficiles à hydrogéner que leurs isomères à doubles liaisons non conjuguées ou que les corps n'ayant qu'une double liaison.

L'hydrogénation de l'α et de la β-ionone effectuée sous 150 atm. par Kandel [48] allant jusqu'à la saturation de la double liaison extranucléaire accuse une *vitesse manifestement plus faible* pour la β-ionone, dont la double liaison est conjuguée d'une part avec une liaison éthénique intranucléaire, d'autre part avec la fonction carbonyle.

Gauthier [49] ayant étudié l'hydrogénation des composés à chaîne allylique ([12]) et propénylique, a constaté que ces derniers, possédant une double liaison conjuguée avec celles du noyau, s'hydrogénaient plus lentement.

Dans une étude sur l'hydrogénation catalytique sélective des fonctions éthyléniques par le *nickel de Raney,* Dupont constate que les fonctions aldéhyde et cétone agissent sur la vitesse d'hydrogénation d'une double liaison ordinaire, lorsque celle-ci n'est pas trop éloignée d'elles [40]. *La position α-β par rapport au groupement carbonyle aldéhydique ou cétonique semble (fait inattendu) réduire la vitesse d'hydrogénation.* C'est ainsi que l'aldéhyde cinnamique fixe l'hydrogène bien plus lentement que l'alcool cinnamique. Par contre, ainsi que le montre cet auteur, quand l'un des carbones encadrant la double liaison est « tertiaire », sa vitesse d'hydrogénation est parfois accrue (citral par exemple).

Cependant, dans un travail antérieur sur l'hydrogénation catalytique en présence du *noir de platine*, Lebedev et ses collaborateurs [44] ont conclu à l'*activation de la liaison éthylénique par un carbonyle situé en position conjuguée.* Dans cette étude générale ne figure néanmoins que peu d'essais relatifs aux cétones éthyléniques.

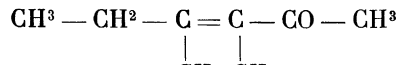
([11]) L'hydrolysabilité par les acides concentrés place les composés carbonylèniques dans une position particulière et les rapproche de différents dérivés azotés, facilement hydrolysables (oximes, hydrazones, etc.).

([12]) Nous avons déjà rappelé que les composés possédant une double liaison en bout de chaîne du type $— CH = CH^2$ se saturent toujours plus rapidement que ceux dont la liaison éthylénique est à l'intérieur de la chaîne.

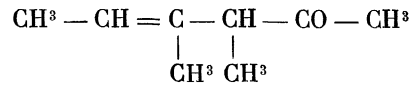
Cherchant à clarifier ces données contradictoires, nous nous sommes proposé de comparer l'hydrogénation des cétones α-β-éthyléniques avec celle des cétones β-γ et γ-δ non saturées, d'une part, et des alcools éthyléniques, d'autre part.

Les corps de comparaison choisis sont les suivants :

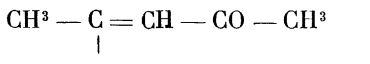
I.



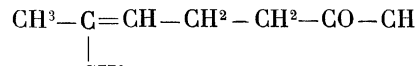
diméthyl-3-4 hexénone-3-2.



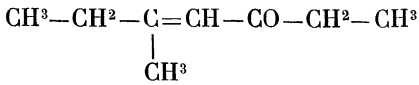
diméthyl-3-4 hexénone-4-2



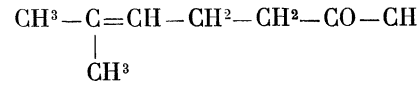
méthyl-4 penténone-3-2



méthyl-6 hepténone-5-2

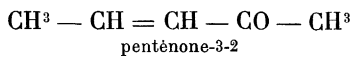


méthyl-5 hepténone-4-3

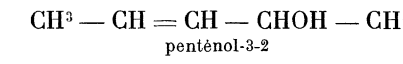


méthyl-6 hepténone-5-2

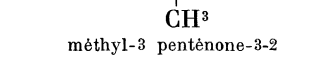
II.



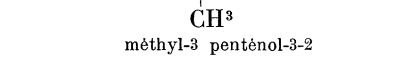
penténone-3-2



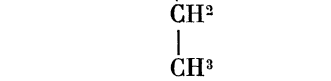
penténol-3-2



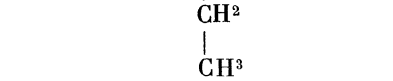
méthyl-3 penténone-3-2



méthyl-3 penténol-3-2



éthyl-3 penténone-3-2



éthyl-3 penténol-3-2

A. — Préparation des alcools éthyléniques secondaires

Pendant très longtemps la préparation des alcools éthyléniques est restée une opération malaisée, le nombre des alcools connus était limité par la difficulté même de leur préparation ([13]).

La découverte presque simultanée par Verley [50] et Ponndorf [51] d'une méthode de *réduction sélective des cétones,* qui consiste en un échange fonctionnel utilisant l'isopropylate d'aluminium, permet

([13]) Nous rappelons que les alcoyl-alcoylényl-carbinols s'obtiennent en condensant un organomagnésien avec un aldéhyde α-β éthylénique.

l'obtention de tous les alcools dont les cétones correspondantes sont connues.

Le passage de la cétone éthylénique à l'alcool éthylénique par intermédiaire de l'alcoolate éthylénique se fait suivant le schéma :

$$\begin{aligned} {}_3R-CH=CH-CO-R' &+ [(CH^3)^2CHO]^3Al \\ &\rightleftarrows {}_3CH^3-CO-CH^3 + (R-CH=CH-\underset{\underset{R'}{|}}{CHO})^3Al. \end{aligned}$$

La difficulté de la préparation de l'isopropylate d'aluminium a amené de nombreux chercheurs, dont Dœuvre [52] et Ferrier [53] à utiliser plutôt le dérivé aluminique du butanol-2. D'autres, comme Kandel [48] ont fait une étude de différents échantillons d'aluminium (poudre, grains, paillettes, etc.) pour déterminer la forme qui convient le mieux à l'attaque par l'alcool isopropylique.

Nous avons constaté, que la seule et indispensable précaution à prendre, est d'éliminer toute trace d'eau. L'aluminium (sous une forme quelconque) doit être préalablement séché à l'étuve ; l'alcool isopropylique est déshydraté par du carbure de calcium et rectifié.

Le procédé initial ([14]) de réduction préconise le déplacement de l'équilibre du milieu réactionnel par une distillation extrêmement lente de l'acétone (18 h.-20 h.). La non-élimination de cette dernière diminue sensiblement le rendement en alcool éthylénique. Cependant, au cours de nos essais, nous avons pu nous rendre compte que le brassage intensif du mélange par un agitateur mécanique et l'emploi d'un grand excès d'alcool isopropylique conduisent à un rendement très acceptable en alcool éthylénique, et ceci malgré la présence de l'acétone.

Signalons que l'isopropylate en trop grand excès peut accentuer la tendance à la déshydratation des alcools formés ; par contre, en quantité insuffisante, il favorise la polymérisation.

Technique de l'opération.

Préparation de l'isopropylate d'aluminium.

On introduit dans un ballon absolument sec :

3 gr. d'aluminium et une trace de bichlorure de mercure ;
50 cc. d'alcool isopropylique goutte à goutte.

([14]) Cette méthode, malgré les nombreuses modifications qu'elle a subies, ne s'est pas montrée avantageuse pour la préparation des alcools aliphatiques. En effet, les rendements dépassent rarement 30 pour 100 [52], [53], [54], [55].

On chauffe jusqu'à ce que la réaction soit amorcée. L'attaque se fait avec un grand dégagement de chaleur. *L'isopropylate obtenu est utilisé comme germe pour les préparations ultérieures*, amorçant instantanément, et sans bichlorure de mercure, la réaction.

Il sera gardé en solution dans l'alcool isopropylique.

Préparation de l'alcool éthylénique.

Le mélange de 3 molécules de cétone éthylénique et de 1,5 molécule d'isopropylate dans 1 000 cc. d'alcool isopropylique est agité pendant 5-6 heures à 60°-70°. Une fois l'opération terminée, l'acétone formée et l'alcool isopropylique non transformé sont chassés sous un léger vide.

La décomposition peut être faite dans la glace avec acide sulfurique ou chlorhydrique dilué, mais dans ces conditions l'alcool éthylénique risque de s'altérer. Par contre l'entraînement à la vapeur d'eau peut provoquer la déshydratation.

Nous avons préféré effectuer la décomposition suivant les indications de Ferrier [53] par l'action, peu brutale, de l'éther aqueux en quantité nécessaire pour libérer le carbinol de sa combinaison aluminique.

Le précipité pulvérulent d'alumine est essoré et lavé à l'éther, le filtrat est desséché au carbonate de potasse, l'eau éliminée, le produit traité de nouveau par du carbonate de potasse, et distillé sous un vide faible.

Le *rendement en alcool éthylénique* atteint facilement *60-65 pour 100*.

*
* *

Préparé par cette méthode l'alcool contient toujours une petite quantité de la cétone éthylénique initiale, non transformée, dont le point d'ébullition est très voisin. Pour séparer l'alcool du mélange on prépare son ester borique, qui, bouillant bien plus haut que la cétone éthylénique, permet la séparation par simple distillation. Par saponification à l'eau chaude de l'ester, on libère l'alcool exempt de toute trace de cétone.

Les alcools éthyléniques sont des liquides incolores, à odeur agréable :

pentènol-3-2.	Eb. = 116°-118° ;
méthyl-3 pentènol-3-2.	Eb. = 139°-140° ;
éthyl-3 pentènol-3-2	Eb. = 145°-147°.

Préparation de l'ester borique.

Nous avons employé la méthode par déplacement au moyen du borate de butyle [56], qui est surtout avantageuse pour les alcools facilement déshydratables.

Le borate de butyle a été préparé à partir de l'alcool butylique

normal et de l'acide borique, suivant les indications de Bean et Johnson [57].

669 gr. (9 mol.) butanol ;
124 gr. (2 mol.) acide borique ;
600 gr. benzène,

sont mélangés dans un ballon à distiller. On élimine l'eau de l'estérification par distillation lente à la pression ordinaire, puis sous vide. Le borate de butyle distille à 114°-115° sous 15 mm. Rendement : 90 pour 100. Il doit être gardé à l'abri de l'air.

*
* *

Pour obtenir l'ester borique on introduit le borate de butyle en excès de 10 pour 100 dans un ballon à distiller et on y ajoute le produit brut de la réduction de la cétone éthylénique. L'alcool butylique déplacé distille dès 65°, suivi de la cétone non réduite.

Le borate de butyle en excès est éliminé par distillation sous pression réduite.

Borates préparés :

pentènol-3-2 ([15]).	$Eb_{15} = 105\text{-}108°$;
méthyl-3 pentènol-3-2.	$Eb_{15} = 132\text{-}136°$;
éthyl-3 pentènol-3-2.	$Eb_{15} = 138\text{-}142°$.

B. — Hydrogénation comparée des cétones α-β et γ-δ éthyléniques.

Tous nos essais ont été effectués sur 1/20 mol. de récepteur avec 60 cc. d'éthanol en présence de 5 gr. de nickel de Raney activé par 0,1 gr. de platine.

Hydrogénation de la méthyl-5 hepténone-4-3, de la méthyl-6 hepténone-5-2 et de la méthyl-4 penténone-3-2.

Ces deux derniers corps ont été hydrogénés par Lebedev et ses collaborateurs sur le noir de platine [54]. Les vitesses respectives

([15]) Ce borate est difficilement séparable du borate de butyle. Nous l'avons, par la suite préparé à partir du borate de propyle dont le point d'ébullition est 75-77° sous 15 mm.

étaient 28 cc. et 11 cc. par minute. Delépine et Horeau [5] furent les premiers à effectuer ces hydrogénations en présence du nickel de Raney et à donner les chiffres obtenus. Les essais ayant été effectués dans des conditions différentes, ils ne permettent pas de tirer des conclusions précises.

ESSAIS N°s 1 ET 2.

TEMPS EN MINUTES	MÉTHYL-5 HEPTÈNONE-4-3		MÉTHYL-6 HEPTÈNONE-5-2 (Naturelle)	
	H ABSORBÉ EN CC.	VITESSE par minute	H ABSORBÉ EN CC.	VITESSE par minute
1.	85	85	60	60
2.	165	80	120	60
3.	240	75	180	60
4.	310	70	235	55
5.	365	55	290	55
6.	405	40	340	50
7.	440	35	390	50
8.	465	25	440	50
9.	480	15	490	50
10.	490	10	535	45

TEMPS EN MINUTES	MÉTHYL-4 PENTÈNONE-3-2		MÉTHYL-6 HEPTÈNONE-5-2 (Naturelle)	
	H ABSORBÉ EN CC.	VITESSE par minute	H ABSORBÉ EN CC.	VITESSE par minute
1.	120	120	80	80
2.	230	110	150	70
3.	335	105	220	70
4.	435	100	280	60
5.	525	90	330	60
6.	615	90	380	50
7.	705	90	430	50
8.	790	85	475	45
9.	875	85	520	45
10.	955	80	560	40

C. — HYDROGÉNATION COMPARÉE DES CÉTONES ET ALCOOLS α-β ÉTHYLÉNIQUES.

Dans les expériences qui suivent, nous avons utilisé 5 gr. de catalyseur pour 1/20 mol. de composé éthylénique dans 60 cc. d'éthanol.

Essai N° 1.

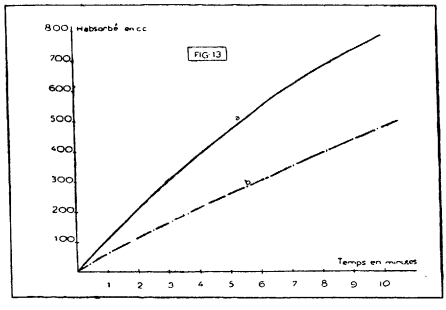


Fig. 13. — *Courbe a* : penténone-3-2. *Courbe b* : pentènol-3-2

Essai N° 2.

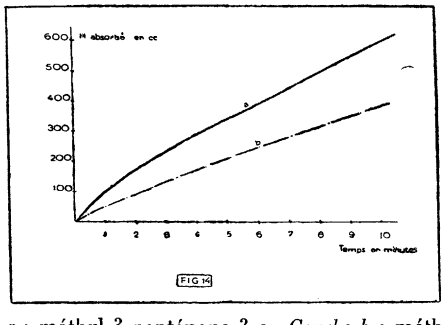


Fig. 14. — *Courbe a* : méthyl-3 penténone-3-2. *Courbe b* : méthyl-3 penténol-3-2.

Essai N° 3.

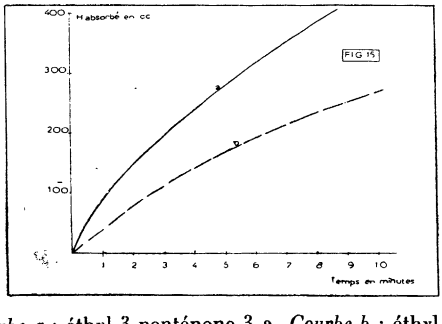


Fig. 15. — *Courbe a* : éthyl-3 penténone-3-2. *Courbe b* : éthyl-3 penténol-3-2.

D. — Discussion des résultats.

L'étude effectuée sur les cétones et alcools α-β éthyléniques met en évidence l'influence très nette de la liaison éthylénique conjuguée sur l'hydrogénation. En effet, nous avons montré que — sous réserve du cas d'une liaison méthénique — l'éloignement de la double liaison par rapport au groupement fonctionnel (carbonyle) ou le remplacement de celui-ci par le groupement oxhydrile fait diminuer la vitesse d'hydrogénation.

1° Il ressort de la comparaison de la méthyl-4 penténone-3-2 (isomère méthénique 5-8 pour 100, d'après Dupont [58], Dœuvre [59]) et de la méthyl-6 hepténone-5-2 (isomère méthénique 15-30 pour 100 selon Dœuvre [60]) que l'effet activant de la liaison conjuguée est supérieur à celui de la liaison méthénique. Pourtant cette dernière devrait avoir un pouvoir récepteur très élevé, donc s'hydrogéner rapidement et en premier lieu.

2° L'essai de comparaison entre la méthyl-5 hepténone-4-3 et la méthyl-6 hepténone-5-2 ne permet pas de tirer une conclusion, car l'allure de l'hydrogénation change en cours d'opération.

3° En comparant les courbes d'hydrogénation des cétones et alcools α-β éthyléniques, on remarque que les premières sont hydrogénées avec une vitesse sensiblement plus élevée que les derniers. Si ces résultats semblent être en contradiction avec les constatations de Dupont, cette opposition n'est qu'apparente. En réalité, nous avons observé un affaiblissement de la vitesse d'hydrogénation quand on remplace le groupement cétonique par un radical oxhydrile. Il n'est donc pas exclu que l'introduction de la fonction alcool en bout de chaîne relève le niveau d'hydrogénation.

DEUXIÈME PARTIE

HYDROGÉNATION DES COMPOSÉS AZOTÉS

CHAPITRE PREMIER

Hydrogénation catalytique des oximes.

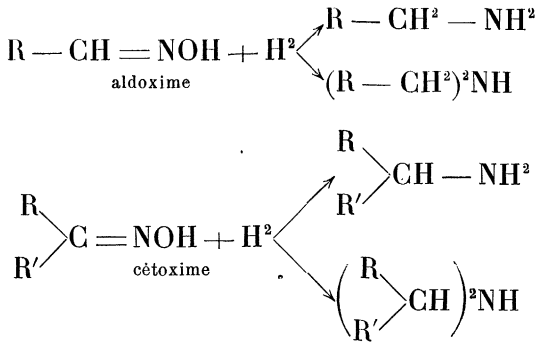
L'idée initiale de ces recherches fut une tentative de confirmation, au moyen d'hydrogénations catalytiques, de quelques analogies mises en évidence par ailleurs, entre certains composés éthyléniques à liaisons conjuguées et les oximes. Nous exposerons les raisons pour lesquelles ces essais furent abandonnés partiellement et orientés par la suite dans un autre esprit.

On connaît en effet cette propriété du nickel de Raney qui, à partir des aldoximes conduit aux amines primaires et secondaires, alors que les cétoximes donnent uniquement des amines primaires.

Ceci nous a incité à étudier le mécanisme de formation de certaines de ces amines en présence du catalyseur. Dans ce domaine nous avons mis au point une technique particulière que nous appelons « hydrogénation fractionnée » et qui permet l'obtention exclusive des amines primaires dérivées des aldoximes.

I. — Etat de la question.

L'hydrogénation catalytique des oximes étudiée par de nombreux auteurs peut être schématisée de la façon suivante :



Cette méthode a été d'ailleurs préconisée pour la préparation pratique des amines primaires et secondaires.

Rappelons, que l'hydrogénation des aldoximes effectuée par Mailhe sur *nickel réduit* en phase gazeuse donne des *mélanges d'amines* où domine l'amine primaire [61]. De même, par hydrogénation des cétoximes il obtient l'amine primaire comme produit principal.

L'hydrogénation des aldoximes par le *palladium colloïdal* en milieu hydroalcoolique conduit selon Paal et Geruch à un *mélange d'amines, d'aldéhyde et d'ammoniaque* [62]. Employant un procédé analogue, Gulevitch ne réussit pas à réduire les cétoximes [63]. Skita et Keil n'ont pu obtenir que des rendements faibles en utilisant le platine et le palladium comme catalyseurs [64].

De son côté, Vassiliev employant le *nickel déposé sur kieselghur* en phase de liquide, ne parvint à réaliser qu'une hydrogénation incomplète drs oximes, même en présence d'un grand excès de nickel [65].

L'étude de l'hydrogénation des oximes en présence de ce dernier catalyseur a été reprise et modifiée par Winans et Adkins [66]. Ces auteurs opèrent à 100° sous 100 atm. et obtiennent les amines primaires avec un rendement de 62-75 pour 100, les amines secondaires respectivement avec 10-27 pour 100 à partir des oximes du valéral, heptanal, phénylpropanal, aldéhyde benzoïque et de l'acétone. Les camphre et benzophénone-oximes conduisent aux amines primaires.

Le *nickel de Raney*, tout en présentant certaines analogies avec les autres catalyseurs employés, en diffère par la *production exclusive d'amine primaire* au cours de l'hydrogénation des cétoximes, comme l'a signalé Paul [67]. Les aldoximes peuvent être également hydro-

génées en un *mélange d'amines*, mais un contact prolongé avec le nickel favorise leurs transpositions en amides.

$$R - CH = NOH \rightarrow R - CO - NH^2.$$

Pour empêcher cette isomérisation, il convient d'employer, — selon Paul, — un grand volume de solvant et éviter toute élévation de température.

Les essais que nous avons effectués à la pression ordinaire en présence d'un catalyseur de grande activité et avec le dioxane comme solvant, ont montré que les aldoximes s'hydrogènent plus rapidement que les cétoximes, mais avec une vitesse qui reste très réduite. Il nous était donc impossible d'effectuer des hydrogénations comparées, comme dans le cas des cétones α-β éthyléniques.

Nos résultats sont en accord avec ceux de Paul ; dans l'hydrogénation des aldoximes, le nickel de Raney ne semble pas être supérieur aux autres catalyseurs : nous résumons nos essais dans le tableau ci-dessous :

OXIMES	DURÉE DE L'OPÉRATION	RENDEMENT EN	
		AMINE PRIMAIRE	AMINE SECONDAIRE
Propanal-oxime	2 h. 50	55 pour 100	22 pour 100
Butanal-oxime	3 h. 10	56 pour 100	19 pour 100
Isobutanal-oxime	3 heures	60 pour 100	20 pour 100
Isovaléral-oxime	4 heures	65 pour 100	17 pour 100
Furfural-oxime	1 h. 50	51 pour 100	30 pour 100
Benzald-oxime	2 h. 40	33 pour 100	60 pour 100
Diméthyl-cétoxime	6 heures	80 pour 100	
Méthyl-éthyl-cétoxime	6 heures	75 pour 100	
Méthyl-propyl-cétoxime	7 h. 20	70 pour 100	

Il ressort de ce tableau que les rendements en amines primaires dérivées des aldoximes étudiées sont bien plus élevés en série aliphatique qu'en série cyclique. *La proportion de l'amine secondaire paraît dépendre — dans une certaine mesure — de la longueur de la chaîne hydrocarbonée.*

II. — Considérations sur le mécanisme de la formation des amines secondaires.

L'hydrogénation des oximes devrait conduire normalement à l'amine primaire en passant par l'imine. Cependant, comme nous l'avons vu, dans la plupart des cas elle ne s'arrête pas au stade prévu ; des réactions secondaires se produisent et on obtient un mélange d'amines.

Le problème de l'évolution du système oxime-imine-amine primaire fut déjà posé par de nombreux chercheurs. Nous passerons en revue et discuterons les différentes hypothèses qui ont été émises pour expliquer l'apparition de l'amine secondaire.

*
* *

Au cours de l'hydrogénation d'une oxime le premier effet de l'hydrogène est de se substituer à l'oxhydrile en donnant une imine. Soit une aldoxime,

$$(a) \qquad R-CH=NOH + H^2 \rightarrow R-CH=NH + H^2O.$$

Le phénomène qui tend alors à se produire le plus facilement est l'hydrogénation directe de l'imine en amine primaire.

$$(b) \qquad R-CH=NH + H^2 \rightarrow R-CH^2-NH^2.$$

A. — Théorie de l'hydrolyse.

L'eau formée dans la première réaction ne peut-elle pas intervenir par la suite et déterminer la formation de produits complexes qu'une hydrogénation ultérieure transformerait en amine secondaire ? En effet, Mignonac a remarqué que l'hydrogénation partielle (arrêtée après l'absorption de la moitié de l'hydrogène théorique) de la benzaldoxime en présence d'alcool absolu, conduit à l'aldéhyde benzoïque [68].

Ce dernier proviendrait de l'hydrolyse de l'imine intermédiairement formée,

$$(c) \qquad R-CH=NH + H^2O \rightarrow R-CHO + NH^3$$

et réagirait à son tour ou bien sur l'ammoniaque [62] pour former l'hydramide ([16]).

$$(d)\quad {}_3R-CHO + {}_3NH^3 \rightarrow {}_3R-CH=NH \rightarrow R-HC\begin{cases} N=CH-R \\ N=CH-R \end{cases}$$

ou bien sur l'amine primaire pour donner une imine substituée (base de Schiff) [63].

$$(e)\quad R-CHO + R-CH^2-NH^2 \rightarrow R-CH^2N=CH-R + H^2O.$$

L'hydrogénation ultérieure de ces produits conduit, on le sait, d'une part à l'amine primaire et secondaire (réaction *f*), d'autre part à l'amine secondaire seule (réaction *g*).

$$(f)\quad R-CH\begin{cases} N=CH-R \\ N=CH-R \end{cases} \xrightarrow{+H^2} R-CH^2-NH^2 + (R-CH^2)^2NH.$$

$$(g)\quad R-CH^2-N=CH-R \xrightarrow{+H^2} R-CH^2-NH-CH^2-R.$$

Il est vrai que ce mécanisme serait en opposition avec les remarques de Grignard, selon lesquelles l'eau formée au cours de l'hydrogénation ne pouvait à elle seule produire une telle hydrolyse [69]. Par contre, d'après Rupe et Hodel, l'emploi d'un solvant renfermant un peu d'eau permet, au cours de l'hydrogénation des nitriles, de mettre en évidence l'aldéhyde et une quantité accrue d'amine secondaire [70]. A ce propos, Mignonac fait remarquer qu'en milieu rigoureusement anhydre la possibilité de la formation d'aldéhyde doit être rejetée, toute hydrolyse étant impossible. Selon lui, il y a une analogie entre les mécanismes des hydrogénations respectives des aldoximes et des nitriles, mais le processus indiqué plus haut est insuffisant pour expliquer la production de la benzalbenzylimine d'une part, la formation d'amine secondaire en proportions importantes, d'autre part.

B. — Théories de Mignonac et de Braun.

Le problème du mécanisme de la formation des amines secondaires se ramène selon Mignonac, à une question de vitesse de condensation et de vitesse d'hydrogénation. En effet, il a remarqué

([16]) Mignonac a montré que la réaction inverse était possible. Sa méthode générale d'obtention d'amine à partir des aldéhydes et des cétones en présence de NH^3 en milieu saturé d'hydrogène, est basée sur cette réaction.

que l'amine secondaire est d'autant plus abondante que l'imine intermédiaire se condense avec plus de facilité pour donner l'hydramide qui, à son tour, se dédouble en amines primaires et secondaires.

$$(h)\quad {}_3R-CH=NH \rightarrow R-CH\begin{cases} N=CH-R \\ N=CH-R \end{cases} + NH^3.$$

L'hypothèse de Braun [71] peut être schématisée de la façon suivante :

$$(i)\ R-CH=NH + H^2N-CH^2-R \rightleftarrows \begin{array}{l} R-CH=N-CH^2-R + NH^3. \\ \text{ou bien} \\ R-CH(NH^2)NH-CH^2-R. \end{array}$$

Ces produits formés intermédiairement se transforment en amine secondaire par hydrogénation ultérieure.

Mais Mignonac rejette la possibilité de l'action de l'imine sur l'amine primaire formée, car la vitesse de formation de l'hydramide est de beaucoup supérieure à sa réactivité sur la base primaire.

C. — Discussion.

La première objection formulée par Mignonac relative à la production de la benzal-benzylimine par hydrolyse de l'imine ne nous paraît pas fondée. En effet, en nous basant sur les expériences de cet auteur, il est clair que l'hydrobenzamide produite par la réaction (*d*) peut s'hydrogéner à son tour avec scission de la molécule et conduire à la benzal-benzylimine.

$$(d')\quad \begin{array}{l} C^6H^5-CH=N \\ C^6H^5-CH=N \end{array}\Big\rangle CH-C^6H^5 + H^2 \rightarrow \begin{array}{l} C^6H^5-CH=N \\ + \\ C^6H^5-CH=NH \end{array}\Big\rangle CH^2-C^6H^5.$$

La benzaldimine résultant de cette réaction se condense en partie avec élimination de NH^3, tandis que l'autre partie est hydrogénée en amine. L'hydrobenzamide produite par la condensation de la benzaldimine (voir réaction *h*) subira à son tour le dédoublement.

Si nous admettons avec Mignonac que l'apparition en proportions importantes de l'amine secondaire ne peut pas être expliquée par la *seule* théorie de l'hydrolyse, par contre, nous ne croyons pas devoir conclure de la similitude de comportement des oximes et des nitriles

à l'analogie complète des phénomènes concourant dans les deux cas à la formation de la base secondaire. Les travaux mêmes de Mignonac ont d'ailleurs montré que par une semi-hydrogénation en milieu anhydre, 1/12 mol. de benzaldoxime conduit à 40 pour 100 de benzal-benzylimine qui se transforme ultérieurement en amine secondaire. Par contre, 1/10 mol. de benzonitrile, — où l'eau de la réduction n'intervient pas, — hydrogéné dans les mêmes conditions en donne 30 pour 100.

Ces résultats sont également confirmés par nos essais comparatifs effectués en présence du nickel de Raney. Tandis que l'hydrogénation du benzonitrile, même avec l'alcool à 96°, ne conduit pas à plus de 35 pour 100 d'amine secondaire, nous avons vu que la benzaldoxime dans les conditions optima donne 60 pour 100 de dibenzylamine ([17]).

Il est donc manifeste que la mise en liberté de l'eau au cours de l'hydrogénation des oximes influe sur la formation de l'amine secondaire, mais n'est certainement pas la cause principale de son apparition.

Pour étudier le processus dont il s'agit, on peut déplacer l'équilibre et orienter la réaction vers la formation de l'amine primaire. On conçoit que la concentration de l'imine ayant réagi deviendra faible si nous augmentons la concentration en ammoniaque, ou bien si nous diminuons celle de l'amine primaire (réaction 8°).

L'introduction de NH^3 dans le milieu n'est pas une preuve exclusive en faveur de ce mécanisme, puisque ce corps peut protéger l'imine en empêchant aussi bien sa combinaison avec l'amine que sa condensation sur elle-même [réactions (*h*) (*i*)]. Par contre l'élimination de l'amine primaire au fur et à mesure de sa formation permettant d'aboutir dans tous les cas examinés à l'amine primaire montre nettement que *c'est l'équation* (*i*) *qui règle l'évolution du système.*

Si la solution du problème est intéressante du point de vue théorique, elle ne l'est pas moins du point de vue pratique, car le procédé que nous appelons « hydrogénation fractionnée » a l'avantage d'être très rapide et de donner des rendements sensiblement théoriques.

([17]) L'emploi de la soude alcoolique dans l'hydrogénation des nitriles sur le nickel de Raney permet de minimiser la formation de l'amine secondaire [72] [73].

Il nous semble, quant à nous, que ce résultat serait dû à la formation intermédiaire d'un sel sodé de l'imine qui paraît diminuer l'aptitude réactionnelle de celle-ci.

III. — Différence de comportement des aldoximes et cétoximes.

Nous avons vu que l'hydrogénation catalytique des aldoximes en milieu liquide, en présence de nickel de Raney, à la température ordinaire, conduit à un mélange d'amines. Par contre, on ne recueille que l'amine primaire à partir des cétoximes, dans les mêmes conditions.

Nous nous sommes rendu compte qu'il était difficile d'expliquer cette anomalie par les théories sur la formation de l'amine secondaire, que nous venons de discuter. En effet, celles-ci s'appliquent aussi bien au nickel réduit, qu'au palladium ou même au platine, qui conduisent toujours à une proportion importante d'amine secondaire à partir des aldoximes et cétoximes.

Le problème de leur comportement différent nous a incité à envisager différentes hypothèses parmi lesquelles nous avons retenu celle qui a trait à la participation effective du catalyseur aux réactions secondaires.

A. — Influence de l'activité du catalyseur.

Paul attribue la formation exclusive des amines primaires à partir des cétoximes à la grande activité du nickel de Raney vis-à-vis des doubles liaisons, et admet que la vitesse d'hydrogénation de la cétimine est très supérieure à sa vitesse de condensation [67].

Cette hypothèse n'est pas générale, car elle n'explique pas le comportement différent des aldoximes. En l'appliquant au présent cas, la formation de l'amine secondaire dépendra du pouvoir catalytique du nickel de Raney : celui-ci limitera au minimum la durée de vie des termes intermédiaires, empêchant ainsi les réactions de condensation.

La grande activité du catalyseur vis-à-vis des doubles liaisons doit être prise en considération non seulement dans le cas des cétoximes, mais également dans celui des aldoximes, En réalité seules ces dernières, dont l'atome de C voisin du groupement fonctionnel est porteur

d'H, — tout en s'hydrogénant plus rapidement que les cétoximes dont la double liaison est plus ou moins encombrée, — donnent lieu à des réactions secondaires.

B. — Hydrogénolyse des amides.

La réaction du nickel de Raney sur les aldoximes (que nous avons déjà signalée) conduisant aux amides correspondantes peut-elle être à la base de la formation des amines secondaires? On sait, en effet, que l'hydrogénation des amides par le dédoublement de l'amine primaire formée produit surtout de l'amine secondaire.

Cette réaction secondaire d'ailleurs peut être évitée en grande partie par l'emploi des pressions élevées (200-300 atm.) [74].

A la suite des essais effectués avec la propanamide et la benzamide, qui s'hydrogènent très difficilement à la pression ordinaire, cette hypothèse (hydrogénolyse des amides) a dû être écartée.

C. — Influence de la température.

Le fait que toute élévation de température tend à augmenter la proportion de l'amine secondaire, a été démontré par de nombreux chercheurs. Winans et Adkins [75] ont même préconisé une température limite (80°-100°) de l'obtention d'amines primaires.

On pourrait penser que la chaleur dégagée au contact du nickel de Raney est bien plus considérable dans le cas des aldoximes que dans celui des cétoximes et déterminerait la formation des amines secondaires. D'après nos expériences, cette différence de température est négligeable si le milieu est suffisamment dilué.

D. — Influence de la durée d'hydrogénation.

Mignonac a constaté qu'en accélérant l'hydrogénation, par exemple par l'emploi de la pression, l'amine primaire devient plus abondante [68]. D'après Adkins, pour réduire au minimum la formation d'amines secondaires, il faut réaliser l'hydrogénation aussi rapidement que possible [76].

Les oximes s'hydrogènent assez lentement, même sous pression. Ce fait pourrait être expliqué : ou bien par la formation de l'eau qui

peut rendre la fixation d'hydrogène difficile et même l'arrêter, ou bien par celle des produits intermédiaires pouvant affaiblir considérablement la vitesse d'hydrogénation. Voici à titre de comparaison les détails expérimentaux et les résultats donnés par Winans et Adkins [75] d'une part, et Paul [67] d'autre part, et se rapportant à l'hydrogénation de la benzaldoxime :

AUTEURS	RÉCEPTEUR	PRESSION	T°	DURÉE	RENDEMENT EN	
					AMINE PRIMAIRE	AMINE SECONDAIRE
Winans-Adkins.	40 grammes	100 atm.	» °	1-2 h.	73 pour 100	20 pour 100
Paul.	11 gr. 5	atm.	amb.	2 h.	20 pour 100	75 pour 100

L'emploi d'une haute pression est probablement l'explication de la grande différence dans les proportions d'amine primaire et secondaire obtenues par ces auteurs.

Il est surprenant toutefois que l'hydrogénation des mêmes aldoximes au moyen du nickel de Raney ait fourni à Paul les mêmes résultats à la pression ordinaire, que sous pression.

D'ailleurs, notre objection est appuyée par les résultats récemment obtenus par Velluz et Amiard dans l'hydrogénation de l'orthocyanobenzoate de méthyle [12]. Ces auteurs ont en effet constaté, en opposition avec les observations de Mignonac et d'Adkins que nous avons exposées plus haut, qu'une grande vitesse d'hydrogénation obtenue sans pression mais avec une forte quantité de nickel de Raney ou un catalyseur très actif, favorise la production d'amine secondaire.

E. — Participation du catalyseur aux réactions secondaires.

Après avoir passé en revue les différents facteurs susceptibles d'entrer en ligne de compte, il était logique d'envisager l'intervention du nickel de Raney dans les phénomènes concourant à la formation de l'amine secondaire. En effet, la grande tendance à la condensation des aldimines est bien connue ; le nickel de Raney par sa grande réactivité peut participer à ces réactions, ou même les favoriser.

L'instabilité des aldimines est bien plus grande que celle des cétimines, aussi toutes les tentatives en vue de les isoler à l'état libre,

ont-elles été vouées à l'échec. Par ailleurs l'aptitude des aldimines à se condenser paraît être augmentée par la présence de groupements électronégatifs (noyau benzénique). Ceci ressort de nos essais préliminaires (cf. p. 58), ainsi que des travaux de Scwœgler et Adkins [77].

La grande affinité du nickel de Raney vis-à-vis des aldimines a été mise en évidence par Delépine lors de l'hydrogénation de la méthyl-2 amino-4 cyano-5 pyrimidine. L'opération fournit en premier lieu l'aldimine qui, par une réaction spéciale sur le nickel, conduit à la formation d'un complexe [78] [79].

Dans le cas de ce nitrile, aussi bien que dans celui de l'hydrogénation des aldoximes, le nickel de Raney, contrairement aux autres catalyseurs ne paraît pas limiter son rôle à une pure catalyse, mais prend aussi part à des réactions chimiques.

IV. — Hydrogénation fractionnée des aldoximes et des cétoximes.

Nous avons hydrogéné les oximes dans un ballon à distiller Vigreux. Après y avoir placé le catalyseur recouvert de solvant, dont le point d'ébullition doit être supérieur à celui de l'amine que l'on se propose d'obtenir, on ajoute l'oxime et au moyen d'un capillaire on fait barboter de l'hydrogène.

La tubulure latérale du ballon récepteur est reliée à une soupape hydraulique, de façon à maintenir une légère surpression dans l'appareil.

Un chauffage lent et régulier est assuré par un bain-marie ou un bain de sable, selon le point d'ébullition de l'amine.

Les amines obtenues ont été dosées sous forme de chlorhydrate, par la soude N/10.

A. — Aldoximes.

Propanaloxime

$$CH^3 - CH^2 - CH = NOH. \qquad Eb. = 130\text{-}132^\circ.$$

Récepteur : 7 gr.
Solvant : méthanol (15 cc.).
Durée : 15 min.

Dosage du chlorhydrate de propylamine :

$CH^3 - CH^2 - CH^2 - NH . HCl$ — calculé : $24^{cc},33$,
substance : $0^{gr},230$ — trouvé : $24^{cc},17$.

Butanaloxime

$$CH^3 - CH^2 - CH^2 - CH = NOH. \quad Eb. = 155\text{-}156^\circ.$$

Récepteur : 8 gr.
Solvant : dioxane (20 cc.).
Durée : 15 min.

Dosage du chlorhydrate de butylamine :

$CH^3 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - NH . HCl$ calculé : $23^{cc},28$,
substance : $0^{gr},2526$ trouvé : $23^{cc},07$.

Isobutanaloxime

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>CH - CH = NOH. \quad Eb. = 139\text{-}140^\circ.$$

Récepteur : 8 gr.
Solvant : dioxane (20 cc.).
Durée : 15 min.

Dosage du chlorhydrate d'isobutylamine :

$(CH^3)^2CH - CH^2 - NH . HCl$ calculé : $21^{cc},35$,
substance : $0^{gr},2317$ trouvé : $21^{cc},23$.

Isovaléraloxime

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>CH - CH^2 - CH = NOH. \quad Eb_{20} = 65\text{-}66^\circ.$$

Récepteur : 7 gr.
Solvant : glycol (10 cc.).
Durée : 10 min.

Dosage du chlorhydrate d'isoamylamine :

$(CH^3)^2CH - CH^2 - CH^2 NH . HCl$ calculé : $20^{cc},18$,
substance : $0^{gr},2473$ trouvé : $20^{cc},01$.

B. — Cétoximes.

Propanone-oxime
(acétone-oximé)

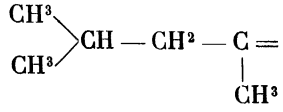
$$CH^3 > C = NOH. \quad F. = 59\text{-}60^\circ. \quad Eb. = 134^\circ.$$

Récepteur : 5 gr.
Solvant : éthanol (10 cc.).
Durée : 12 min.

Dosage du chlorhydrate d'isopropylamine :

$(CH^3)^2CH - NH . HCl$ calculé : $25^{cc},18$.
substance : $0^{gr},238$ trouvé : $25^{cc},15$.

Méthyl-2 pentanone-4 oxime
(méthyl-isobutylcétoxime)



$$(CH^3)^2CH - CH^2 - C(CH^3) = NOH. \qquad Eb_{12} = 75\text{-}77^{\circ}.$$

Récepteur : 5 gr.
Sans solvant.
Durée : 10 min.

Dosage du chlorhydrate d'amino-4 méthyl-2 pentane :

$$(CH^3)^2CH - CH^2 - CH(CH^3) - NH.HCl$$

calculé : $17^{cc},73$,
trouvé : $17^{cc},64$.

substance : $0^{gr},243$

CHAPITRE II

Hydrogénation catalytique des azines.

L'étude de l'hydrogénation catalytique du groupe

$$-CH=N-N=CH-,$$

qui caractérise la famille des azines, a fait l'objet de nombreux travaux, mais à notre connaissance aucun essai n'a été tenté en présence du nickel de Raney.

I. — Phase gazeuse.

On pouvait penser que l'hydrogénation catalytique conduirait à l'hydrazine symétrique : $\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!CH-NH-NH-CH\!<\!\!\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}$. L'emploi du *nickel réduit* a permis à Mailhe d'hydrogéner les azines, mais il n'a jamais pu isoler l'hydrazine, car la molécule se scinde au point d'attache de deux atomes d'azote, même en effectuant la réaction à basse température [80].

$$R-CH=N-N=CH-R+{}_3H^2$$

$$\swarrow$$

$${}_2R-CH^2-NH^2 \xrightarrow[210^\circ]{} (R-CH^2)^2\,NH+NH^3$$

A basse température les cétazines conduisent à l'amine primaire accompagnée de faibles quantités d'amine secondaire et tertiaire. Par contre, à température plus élevée, la proportion de l'amine secondaire devient très importante.

Dans le cas des aldazines, on obtient surtout un mélange d'amines primaire et secondaire.

II. — Phase liquide.

Lochte et Bailey ont réussi à transformer la diméthylcétazine en di-isopropylhydrazine en utilisant le *noir de platine* [81]. Taipale a obtenu la dibenzylhydrazine par l'hydrogénation de la benzaldazine en présence de *sel de palladium* [82].

Le processus de fixation d'hydrogène se déroule en deux phases :

I.

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!C=N-N=C\!<\!\!\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} + H^2 \rightarrow \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!CH-N=N-CH\!<\!\!\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}.$$

II.

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!CH-N=N-CH\!<\!\!\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} + H^2 \rightarrow \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!CH-NH-NH-CH\!<\!\!\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}.$$

Taipale et Usachev ont noté que le nombre et la structure des radicaux attachés à l'atome de C formant le groupement

$$(>C=N-)^2$$

influent sur la vitesse d'hydrogénation [83]. Ils ont également étudié l'influence de la substitution par des radicaux CH^3 et C^2H^5 sur la vitesse de fixation d'hydrogène du groupe aziméthylène

$$>C=N-N=C<$$

et sont arrivés à la conclusion que l'introduction des substituants diminue sensiblement le pouvoir récepteur.

Dans l'hydrogénation à 100° sous 100 atm. de la benzaldazine par le *nickel* déposé sur kieselguhr, Winans et Adkins ont pu mettre en évidence la formation prépondérante de l'amine primaire mélangée à une certaine proportion d'amine secondaire et même tertiaire [66]. L'apparition de cette dernière s'expliquerait par la réaction de l'imine sur l'amine secondaire :

$$R-CH=NH+(R-CH^2)^2NH \rightarrow$$
$$\rightarrow R-CH(NH^2)N(CH^2-R)^2 \xrightarrow[+H^2]{-NH^3} (R-CH^2)^3N.$$

Une expérience comparative entre le nickel kieselguhr (2-3 gr.)

et le nickel de Raney (10 gr.) dans l'hydrogénation de la benzaldoxime a conduit Winans et Adkins à un résultat rigoureusement identique dans les deux cas [75].

Néanmoins, de ce fait isolé, on ne pouvait conclure à un comportement identique de ces deux catalyseurs dans l'hydrogénation des azines.

Le nickel de Raney comme catalyseur.

Connaissant la parenté étroite existant entre les oximes et les azines qui, préparées à partir du même aldéhyde ou de la même cétone, conduisent par hydrogénation au mêmes amines, nous nous sommes proposé d'examiner si l'on retrouve la même différenciation entre les aldazines et cétazines, qu'entre les oximes correspondantes.

En ce qui concerne la saturation de la liaison azinique en présence du nickel de Raney, il était permis de supposer qu'elle serait plus difficile que celle du groupement — CH = CH — CH = CH — des hydrocarbures, et que celle des oximes (> C = N —). En outre, on pouvait s'attendre à la rupture (*hydrogénolyse*) de la liaison = N — N =, par analogie avec l'hydrogénation au moyen du nickel réduit. Cette coupure paraissait à priori plus facile que celle des pyrazolones, qui nécessite 150° sous 150 atm., car pour cette dernière il s'agit d'une scission dans le noyau [75]. En fait, nos premières tentatives d'hydrogénation à la pression ordinaire ont été vouées à l'échec. Nous étions donc amenés à essayer l'hydrogénation avec le platine introduit sous forme de chloroplatinate d'ammonium comme promoteur. Le résultat fut encore négatif.

Au cours d'un essai nous introduisîmes une cétazine dans la fiole d'hydrogénation directement sur le catalyseur, avant l'introduction du solvant. Il se produisit un échauffement au contact du métal. Considérant cet effet thermique comme une manifestation de l'affinité du catalyseur pour les cétazines, nous avons effectué les opérations ultérieures à des températures plus élevées et constaté effectivement que ces conditions étaient plus avantageuses.

Nous avons noté une diminution de la faculté d'hydrogénation en passant de la diméthylcétazine à la méthyléthylcétazine et de cette dernière à la méthylpropylcétazine.

L'augmentation de la température provoquée par le contact de l'aldazine et du nickel est plus importante que celle observée dans le cas des cétazines. Elle semble indiquer une bien plus grande

réactivité vis-à-vis de l'enchaînement aldazinique, et de fait l'hydrogénation se fait plus facilement et même à froid. A côté de l'amine primaire, les aldazines fournissent une petite quantité d'amine secondaire ; par contre, les cétazines se transforment intégralement en amine primaire, tout comme les aldoximes et les cétoximes.

Dans les essais dont nous donnons la description plus loin, nous n'avons pas réussi à fixer le volume théorique d'hydrogène, même en introduisant de nouvelles quantités de catalyseur au cours de l'hydrogénation. Nous avions attribué l'arrêt de la fixation d'hydrogène à l'influence du produit formé qui, en l'absence de solvant, aurait pu agglomérer le catalyseur, et le rendre inactif. En réalité, l'addition d'un solvant après l'absorption de 50 pour 100 de l'hydrogène théorique est restée également sans effet.

Si l'on admet que le nickel est susceptible de catalyser la formation par isomérisation des composés non hydrogénables, on peut alors expliquer pourquoi la quantité d'hydrogène théoriquement nécessaire n'est jamais atteinte. La distillation des produits d'hydrogénation, puis leur caractérisation nous ont permis de nous rendre compte que cette supposition était erronée car dans tous les cas examinés nous n'avons pu identifier que les produits normaux d'hydrogénation : amines primaires et secondaires, suivant le cas.

Un fait qui a orienté dans un autre sens nos investigations fut la constatation que *la quantité de produits hydrogénés formés dépassait toujours celle correspondant au volume d'hydrogène effectivement mesuré*. Or les seules causes susceptibles de fournir un surplus de ce gaz étaient dues soit au catalyseur lui-même, soit à la déshydrogénation de l'alcool. Cette dernière hypothèse fut éliminée par l'emploi du dioxane comme solvant, qui nous a donné sensiblement le même résultat que l'alcool.

Il ne restait donc à envisager que la *saturation* de la double liaison, puis la *scission de la molécule sous l'action de l'*H *occlus dans le catalyseur*. Les résultats de ces recherches, comme nous le montrerons plus loin, ont confirmé cette hypothèse, puisque la seule présence du nickel de Raney nous a permis de réaliser l'hydrogénation des azines, sans apport d'H moléculaire.

Préparation des azines.

On introduit 2 molécules d'hydrate d'hydrazine à 50 pour 100 par petites doses dans 3 molécules d'aldéhyde ou de cétone, tout en refroidissant, surtout

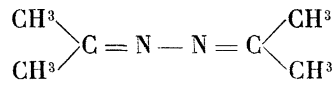
pour les premiers termes. Le mélange est porté à l'ébullition à reflux pendant 1-5 heures, suivant les cas.

Après saturation par CO^3K^2, on épuise à l'éther. La couche azinique est séparée, la distillation de 1/10 de la couche aqueuse permet encore la récupération d'une petite quantité d'azine. Après traitement par CO^3K^2, la distillation fournit 75-80 pour 100 de produit pur.

Dans les essais qui suivent nous avons employé 1/20 mol. de récepteur, à laquelle correspondent théoriquement 3 360 cc. d'hydrogène.

Hydrogénation des azines.

Diméthylcétazine



$Eb_{13} = 32°\text{-}36°$.

Solvant : éthanol (20 cc.).
Température : 40°.
Volume d'H absorbé : 2 820 cc.
Durée : 2 h. 25 min.

Après l'hydrogénation, le contenu de la fiole est refroidi dans un mélange réfrigérant. Pour éviter les pertes qu'occasionnerait la filtration du catalyseur, on décante le liquide et on procède à l'extraction à l'éther. Le liquide décanté, et les solutions éthérées réunis sont distillés en prenant soin de bien refroidir le distillat.

On prépare le chlorhydrate de l'amine ainsi obtenue, en solution éthérée, celui-ci se dépose après concentration suffisante en formant une masse cristalline épaisse. Le sel obtenu est décomposé par de la soude concentrée, en refroidissant. L'amine libérée est rectifiée. On obtient ainsi $9^{gr},8$ d'isopropylamine $(CH^3)^2CH - NH^2$, bouillant entre 32°-35°. *Rendement : 83 pour 100.*

La formation de $9^{gr},8$ d'isopropylamine exige théoriquement 2 940 cc. d'hydrogène, donc environ 100-120 cc. ont été fournis par le catalyseur.

Méthyléthylcétazine

$Eb_{10} = 70\text{-}72°$.

Solvant : dioxane (25 cc.).
Température : 40-45°.
Volume d'H absorbé : 2 700 cc.
Durée : 3 h.

Après la séparation du nickel, la rectification du produit a donné les fractions suivantes :

I.	62-75°	8 gr.
II.	75-90°	3 gr.
III.	90-105°	17 gr.
IV.	105-172°	traces.

Les fractions I et II ont été transformées en chlorhydrate par l'acide chlorhydrique. Après concentration on décompose le sel par la soude. L'AMINO-2 BUTANE obtenu distille entre 62-64°.

Ici encore la quantité de composé hydrogéné

$$CH^3 - CH^2 - \underset{\underset{CH^3}{|}}{CH} - NH^2$$

dépasse celle qu'on pouvait attendre théoriquement du volume de gaz effectivement mesuré. *Rendement : 81 pour 100.*

Méthylpropylcétazine

$$\begin{matrix} CH^3 - CH^2 - CH^2 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>C = N - N = C\!<\!\!\begin{matrix} CH^2 - CH^2 - CH^3. \\ CH^3 \end{matrix} \qquad Eb_{12} = 92\text{-}95°.$$

Solvant : éthanol (30 cc.).
Température ; 45-50°.
Volume d'H absorbé : 2 730 cc.
Durée : 4 h. 30 min.
La distillation du filtrat fournit les fractions suivantes :

I. 78-88°	28 gr.
II. 88-97°	$4^{gr}2$.
III. 98-102°	$0^{gr},8$.

Par la décomposition du chlorhydrate on obtient l'amino-2 pentane

$$CH^3 - CH^2 - CH^2 - \underset{\underset{CH^3}{|}}{CH} - NH^2$$

bouillant à 86-90°. *Rendement : 79 pour 100.*

Propanaldazine

$$CH^3 - CH^2 - CH = N - N = CH - CH^2 - CH^3. \qquad Eb. = 144\text{-}146°.$$

Solvant : dioxane (20 cc.).
Volume d'H absorbé : 3 100 cc.
Durée : 2 h.
A la distillation on a séparé les fractions suivantes :

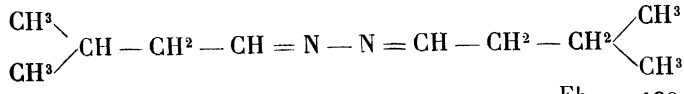
I. 45-51°	6 gr.
II. 51-60°	$0^{gr},8$.
III. 60-115°	17 gr.

Le chlorhydrate décomposé fournit $3^{gr},4$ de propylamine

$$CH^3 - CH^2 - CH^2 - NH^2 \qquad (Eb. = 49\text{-}50°)$$

et 1 gr. de dipropylamine $(CH^3 - CH^2 - CH^2)^2NH$ (Eb. = 110-112°). *Rendement en amine primaire 68 pour 100.*

Isovaléraldazine



$Eb_{12} = 100\text{-}105°$.

Récepteur : 1/40 mol.
Solvant : dioxane (25 cc.).
Volume d'H théorique : 1 680 cc.
Volume d'H absorbé : 1 500 cc.
Durée : 2 h. 30 min.

Nous avons isolé les fractions suivantes :

I.	90-105°	27 gr.
II.	105-110°	$1^{gr},1$.
III.	180-188°	$0^{gr},6$.

L'isoamylamine $(CH^3)^2CH - CH^2 - CH^2 - NH^2$ régénérée du chlorhydrate distille à 95° ($5^{gr},5$). *Rendement : 66 pour 100.* La di-isoamylamine $0^{gr},5$ a été recueillie à 185-186°.

Remarques sur l'hydrogénation fractionnée des azines.

Les azines s'hydrogènent encore plus facilement que les oximes (Cf. Hydrogénation fractionnée des oximes). Les rendements obtenus sont sensiblement quantitatifs. La durée d'hydrogénation pour 1/20 mol. d'azine ne dépasse jamais 10-15 minutes.

Les aldazines, aussi bien que les cétazines ne conduisent qu'aux amines primaires.

TROISIÈME PARTIE

ACTIONS PARTICULIÈRES DU NICKEL DE RANEY

De nombreux auteurs ont observé certaines anomalies au cours de l'hydrogénation des composés non saturés en présence de nickel de Raney. Celui-ci interviendrait non seulement comme catalyseur d'hydrogénation et de déshydrogénation, mais également en tant qu'agent de condensation et de transfert d'hydrogène ou mieux comme « réservoir d'hydrogène » [84] [85].

Dans la présente partie, nous montrerons comment, grâce à l'hydrogène occlus, le nickel de Raney est susceptible, sans apport d'hydrogène moléculaire ([18]), de provoquer, d'une part, des hydrogénations et d'autre part des phénomènes d'hydrogénolyse.

Hydrogénation en l'absence d'hydrogène moléculaire.

L'affinité du catalyseur pour les récepteurs d'hydrogène est considérable ; au contact des composés non saturés elle se manifeste dans la plupart des cas par des phénomènes thermiques. Ceux-ci ont été considérés au début comme corrélatifs des isomérisations ou de déplacements des doubles liaisons.

Bougault et ses collaborateurs ont essayé d'isomériser l'acide phényl α-oxy-crotonique au contact du nickel de Raney

$$C^6H^5 - CH = CH - CHOH - COOH.$$

Au bout d'un certain temps, ils ont constaté la disparition complète de l'acide initial et sa transformation en composé saturé correspondant. « Il y avait donc eu *hydrogénation sans apport d'hydrogène extérieur* » [1].

De la même manière ils ont pu transformer quelques acides éthyléniques en acides saturés, mais d'après ces chercheurs, l'intérêt de ces saturations est purement théorique, le nickel de Raney ne ren-

([18]) Selon Aubry, en supposant que l'hydrogène est réparti uniformément dans la masse du métal (D = 7) et que *60 cc.* d'H occlus correspondraient à *1 gr. de nickel*, l'hydrogène serait *sous une pression de 420 kg.* [2].

fermant que des quantités assez limitées d'hydrogène occlus ou combiné.

Les expériences que nous avons effectuées sur les cétones éthyléniques, les oximes et les azines, ont au contraire démontré que le procédé que nous avons mis au point, peut dans certains cas avantageusement remplacer l'hydrogénation catalytique.

A. — Essais de saturation des doubles liaisons.

1° Agitation avec le catalyseur.

Les essais effectués par agitation de quelques cétones éthyléniques avec le nickel de Raney ne nous ont pas permis d'en transformer plus de 10 pour 100 en cétones saturées.

Voici, à titre d'exemple, un essai type :

A 5 gr. de Ni (lavé à l'alcool absolu et à l'éther anhydre) ont été ajoutés 12 gr. de penténone-3-2. L'échauffement produit a fait monter la température de 15° à 28°.

Après 36 heures d'agitation le catalyseur devient inactif. A la distillation on ne recueille que des traces de méthylpropylcétone.

2° Chauffage à reflux.

Ce procédé ne paraît pas être plus avantageux que le précédent.

Essai N° 1.

Le chauffage à reflux du mélange Ni (5 gr.) et penténone-3-2 (12 gr.) pendant 36 heures, permet d'isoler par distillation $0^{gr},5$ de produit passant entre 95° et 105°. Identifiée par sa dinitrophénylhydrazone (F. = 141°) c'est la méthylpropylcétone. Le nickel a perdu sa pyrophoricité.

Essai N° 2.

Le contact du nickel (7 gr.) et de l'oxyde de mésityle (10 gr.) élève la température de 12° à 29°. 48 heures d'ébullition donnent quelques gouttes de méthylisobutylcétone (Eb. = 116°). Dinitrophénylhydrazone F. = 95°. Le nickel ne peut plus servir à des fins catalytiques.

B. — Distillation hydrogénante.

Le mélange récepteur-catalyseur est placé dans un ballon surmonté d'une colonne. Par un chauffage lent et régulier on élimine

le composé saturé, formé au contact du nickel. Ce procédé que nous appelons « *distillation hydrogénante* » est analogue à « l'hydrogénation fractionnée » (cf. p. 69). La différence essentielle entre ces deux méthodes de saturation est l'absence de l'hydrogène moléculaire dans le cas de la distillation hydrogénante. Les rendements, quoique excellents, sont néanmoins élevés par cette méthode, qui présente aussi l'inconvénient de consommer trop de nickel. En effet ce dernier, jouant le rôle de « réservoir d'hydrogène », devient inactif par la perte du gaz occlus.

1° Distillation hydrogénante des cétones éthyléniques

Essai N° 1.

10 gr. de méthyl-3 penténone-3-2 et 5 gr. de Ni sont introduits dans un ballon. La température monte de 15° à 20°. Par distillation extrêmement lente, puis par rectification, on obtient 7 gr. de méthyl-3 pentanone-2.

Essai N° 2.

Le mélange de 12 gr. d'oxyde de mésityle et de 5 gr. de Ni ayant servi déjà plusieurs fois pour la catalyse, est distillé lentement. On obtient 10 gr. de cétone saturée.

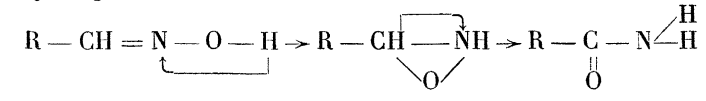
2° Distillation hydrogénante des azines (Hydrogénolyse).

Nous avons déjà signalé (deuxième partie, chapitre II) qu'au cours de l'hydrogénation catalytique des azines, la quantite de produits résultant de l'hydrogénation dépassait toujours celle correspondant au volume d'hydrogène effectivement mesuré. Nous avons conclu que l'hydrogénolyse des azines s'effectue simultanément sous l'action de l'hydrogène moléculaire, et sous celle de l'hydrogène occlus dans le catalyseur.

En fait, *la distillation hydrogénante* des aldazines et des cétazines suivantes : propanaldazine, isobutanaldazine, isovaléraldazine, méthyléthylcétazine et méthylpropylcétazine, conduit aux amines primaires correspondantes, par la scission de la liaison $=N-N=$. Les rendements sont de l'ordre de 80-85 pour 100.

3° Distillation hydrogénante des oximes.

Rappelons que les aldoximes, au contact du nickel de Raney subissent une transposition moléculaire en amides [67]. L'action du catalyseur s'accompagne d'une grande agitation thermique : les liaisons interatomiques se rompent, provoquant une double migration d'hydrogène.



A la base de cette isomérisation en amides, se trouverait une combinaison rouge oxime-nickel formée par la « dissolution partielle » du catalyseur, contenant une petite quantité d'aluminium et de fer.

En exposant nos recherches sur les oximes, nous nous proposons de mettre en relief les différents modes d'action du nickel. En effet, malgré la perspective d'un échec, nous avons tenté de réduire les aldoximes et d'éviter ainsi leur isomérisation. La réussite de ces expériences devait apporter la preuve que *l'effet primaire de l'activité du nickel est sa tendance à fixer l'hydrogène sur les liaisons non saturées.*

En fait, la distillation hydrogénante des aldoximes conduit toujours aux amines primaires. Certes, nous avons observé qu'en absence de solvant, l'hydrogénation peut être accompagnée de la transformation tautomérique en amides, sans que la combinaison rouge, — qui selon Paul serait à la base de cette migration d'hydrogène — intervienne. L'amide ainsi formée, initialement incolore devient rougeâtre au bout d'un certain temps. D'autre part, nous avons constaté dans certains cas, l'apparition de cette coloration rougeâtre au cours même de l'hydrogénation distillante, — bien que nous ayons pu éviter la formation d'amide.

Nous avons utilisé dans tous nos essais du nickel gorgé d'hydrogène, extrêmement pyrophorique. En perdant ce gaz, le catalyseur s'altère en cours de réaction, sa composition chimique change, provoquant la perte de la pyrophoricité, suivie de la diminution progressive de son activité ([19]).

([19]) L'inactivité du catalyseur est également due à la disparition de son film protecteur et à son oxydation par l'eau de la réduction.

a) *Aldoximes.*

Le dégagement de chaleur provoqué par le contact oxime-nickel est tel que le peu d'éther couvrant le catalyseur s'évapore instantanément pouvant entraîner l'inflammation du mélange.

Éthanaloxime. F. = 47°.

Essai N° 1.

La distillation sans solvant ne permet de recueillir que l'acétamide, qui cristallise dans la colonne.

Essai N° 2.

Par l'emploi de 10 cc. d'alcool on obtient l'éthylamine (Eb. = 18°), à partir de 10 gr. d'éthanaloxime. L'amine est isolée sous forme de chlorhydrate. Le rendement est faible.

Isobutanaloxime.

10 gr. d'oxime sont distillés lentement (20 min.) sur 4 gr. de nickel. L'eau provenant de la réduction apparaît immédiatement sur les parois. Le produit distille entre 63°-70°. On obtient 9 gr. d'isobutylamine.

Chlorhydrate F. = 159°.

Chloroplatinate F. = 222° (déc.).

Furfuraloxime. F. = 89°. Eb. = 201°-208°.

Paul a remarqué que la transposition de cette oxime en amide s'effectue très facilement ; la proximité du radical furyl rend en effet mobiles les atomes qu'intéresse le réarrangement.

En effet, la transformation intégrale de cette oxime en amine primaire n'a jamais pu être réalisée, car nous avons toujours observé l'apparition de la pyromucamide (F. = 142) en proportions assez importantes (35-45 pour 100).

Les essais ont été effectués avec du glycol (Eb. = 197°) comme solvant. La furfurylamine isolée distille entre 145°-146°.

Cinnamaldoxime. F. = 138°. Eb. = 221°.
(phénylpropénaloxime)

Cet essai ne présentait qu'un intérêt purement théorique, car le point d'ébullition élevé de l'amine (221°) devait rendre malaisée la distillation à la pression ordinaire. En fait, nous avons constaté que

la distillation lente en présence de l'éthanol permettait l'obtention de la phénylpropylamine, le solvant entraînant une proportion importante de l'amine formée. L'emploi du pétrole (purifié sur sodium) ou du glycol comme solvant est très avantageux.

A partir de 8 gr. d'oxyme nous avons obtenu 6gr,5 d'amine primaire ([20]).
Chlorhydrate : F. = 218°.

b) *Cétoximes.*

Les cétoximes ne se transposant pas en amides, il était permis de penser que leur distillation hydrogénante donnerait les résultats escomptés.

Méthyléthylcétoxime. Eb. = 152°-153°.

A la distillation, l'oxime fournit l'amine primaire (l'amino-2 butane). Eb. = 61°-63°.
Chlorhydrate : déliquescent.
Chloroplatinate : F. = 204°-206°.

Méthylisobutylcétoxime.

L'amino-4 méthyl-2 pentane obtenu par distillation lente a été caractérisé sous forme de chloroplatinate. F. = 203°-205°.

Remarque. — Nous déduisons de nombreuses expériences effectuées sur des quantités croissantes de cétoxime qu'*un gramme de nickel de Raney contient approximativement 300 cc. d'hydrogène.* Rappelons à ce propos les expériences d'Aubry qui a essayé de mesurer le volume d'hydrogène contenu dans le nickel, en chauffant celui-ci dans un liquide organique à point d'ébullition élevé, de façon à déplacer le gaz. Il s'est heurté dans ses expériences à la déshydrogénation des corps organiques examinés (glycérine, huile de vaseline) [2].

Suivant Bougault, un gramme de nickel fraîchement préparé dégage environ 140 cc. d'hydrogène sous l'action de la chaleur [1].

([20]) L'hydrogénation catalytique sur du nickel réduit à 100° et sous 100 atm. donne un rendement de 42 pour 100 en amine primaire [86].

La méthode d'attaque à l'acide chlorhydrique a donné à ces auteurs les chiffres suivants :

AUTEURS	VOLUME D'H DÉGAGÉ par 1 gr. de Ni	VOLUME THÉORIQUE	VOLUME D'H OCCLUS
Bougault.	630 cc.	386 cc.	244 cc.
Aubry.	458 cc.	»	72 cc.

La différence entre les chiffres obtenus montre que :

1° l'hydrogène occlus ne peut être complètement chassé par chauffage ;

2° le volume de gaz adsorbé ou absorbé varie suivant les conditions de préparation du catalyseur et dépend en majeure partie de la grosseur du grain d'alliage initial. Ainsi, il est naturel qu'un alliage réduit au tour en fins copeaux (Aubry) donne des chiffres inférieurs à ceux obtenus à partir d'un alliage pulvérisé et passé au tamis n° 90 (Bougault).

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Les points principaux du présent travail peuvent être résumés de la manière suivante :

I. *Préparation et activation du catalyseur.* — Les essais effectués ont prouvé l'influence considérable de la durée de préparation ainsi que de la température du milieu sur l'activité propre du catalyseur. J'ai donné la technique de l'obtention d'un catalyseur d'une extrême finesse et de très grande activité, produit par l'attaque uniforme de l'alliage.

L'activation du catalyseur au moyen du platine incorporé sous forme de chlorosel alcalin au nickel de Raney avant l'emploi du catalyseur est supérieure à l'activation par l'acide chloroplatinique introduit dans le milieu même de l'hydrogénation.

Dans la saturation de la méthyl-3 penténone-3-2, l'activation passe par un maximum lorsqu'on emploie la première méthode ; au contraire, si on fait appel au platinage par l'acide chloroplatinique, les vitesses d'hydrogénation augmentent et tendent lentement vers une limite à mesure qu'on fait croître la quantité de promoteur introduit.

L'action promotrice du platine dépend de l'activité initiale du catalyseur. En valeur absolue, les vitesses deviennent plus élevées pour un catalyseur déjà actif, mais l'augmentation du pouvoir catalytique est plus sensible pour un nickel médiocre et en quantité nettement insuffisante.

II. *Influence de la structure sur la vitesse d'hydrogénation des cétones α-β-éthyléniques.* — *a*) En faisant varier le radical R′ des cétones éthyléniques répondant à la formule générale

$$R_1 - C(R') = C(R'') - CO - R_2$$

(R′ ou R″ pouvant être égal à H, R′ pouvant être égal à R″) j'ai démontré que le radical C^2H^5 diminue sensiblement la vitesse de réaction par rapport au radical CH^3, mais la réactivité fonctionnelle n'est véritablement affaiblie que par l'introduction simultanée de deux radicaux CH^3 de part et d'autre de la double liaison.

Il faut noter aussi que l'adjonction d'un radical CH^3 en position β par rapport au groupement carbonyle, toutes choses égales d'ailleurs, relève la vitesse de fixation de l'hydrogène.

b) L'influence de la double liaison conjuguée a été également étudiée en comparant l'hydrogénation des cétones α-β éthyléniques avec celle des β-γ non saturées d'une part, et celle des alcools éthyléniques, d'autre part. Il ressort de ces expériences, que l'éloignement de la double liaison par rapport au groupement carbonyle ou la transformation de celui-ci en groupement alcool affaiblit la vitesse d'hydrogénation.

c) A cette occasion, utilisant la méthode de réduction des cétones éthyléniques au moyen d'isopropylate d'aluminium, j'ai simplifié la technique de préparation des alcools éthyléniques et sensiblement amélioré les rendements obtenus.

III. *Hydrogénation catalytique des oximes.* — Les essais que j'ai effectués sur les aldoximes, ont montré que la proportion de l'amine secondaire formée dépend, dans une certaine mesure, de la longueur de la chaîne hydrocarbonée. J'ai démontré qu'il était possible d'orienter la réaction vers la formation exclusive de l'amine primaire, par la méthode que j'ai appelée « *hydrogénation fractionnée* ». Cette méthode, par soustraction continue de l'amine primaire formée du milieu réactionnel, prouve que le système oxime-imine-amine primaire évolue dans le sens préconisé naguère par Braun :

1) $$R-CH=NOH+H^2 \rightarrow R-CH=NH+H^2O$$

2)

a. $$R-CH=NH+H^2 \rightarrow R-CH^2-NH^2$$

b. $$R-CH=NH+H^2N-CH^2-R \rightleftarrows R-CH^2-N=CH-R+NH^3$$

3) $$R-CH^2-N=CH-R+H^2 \rightarrow (R-CH^2)^2NH.$$

Pour expliquer le comportement différent des aldoximes et des cétoximes en présence du nickel de Raney, — ces dernières se transformant intégralement en amines primaires, — j'ai étudié les diffé-

rentes hypothèses émises et ai conclu à la participation effective du catalyseur aux réactions secondaires.

IV. *Réduction et hydrogénation catalytique des azines.* — J'ai réussi à réaliser la coupure de la liaison $=N-N=$ des aldazines et des cétazines en présence du nickel de Raney, à la pression ordinaire.

Ces hydrogénations réputées difficiles, ont pu être également effectuées, et bien plus rapidement par la méthode d'hydrogénation fractionnée.

V. *Actions particulières du nickel de Raney.* — J'ai utilisé le nickel de Raney, en l'absence d'hydrogène moléculaire, pour réaliser la saturation des cétones éthyléniques et la transformation des azines en amines primaires. Le procédé employé, — que j'ai appelé « *distillation hydrogénante* », — m'a également permis d'effectuer la réduction des aldoximes en amines primaires sans que la transformation tautomérique en amides intervienne. Ces essais ont démontré que le rôle d'agent de transfert d'hydrogène joué dans certains cas par le nickel de Raney dépend essentiellement des conditions de l'opération ; l'activité dominante du catalyseur paraît être, dans les expériences que j'ai effectuées, sa tendance à fixer l'hydrogène sur les liaisons non saturées.

(Parvenu aux annales le 15 décembre 1948.)

BIBLIOGRAPHIE

[1] Bougault, Cattelain et Chabrier, *Bull. Soc. Chim.*, 1938-5-1699.
[2] Aubry, *Thèse de Grenoble*, 1941.
[3] Thiel et Hammerschmidt, *Z. anorg. allg. ch.*, 1924-132-15.
[4] Taylor et Weiss, *Nature*, London, 1938-141-1055.
[5] Delépine et Horeau, *Bull. Soc. Chim.*, 1937-4-31.
[6] Paul et Hilly, *Bull. Soc. Chim.*, 1936-3-2330.
[7] Covert et Adkins, *J. Am. Chem. Soc.*, 1932-54-4116.
[8] Escourrou. *Bull. Soc. Chim.*, 1938-5-1184.
[9] Pavlic et Adkins, *J. Am. Chem. Soc.*, 1946-68-1471.
[10] Schmidt, *Z. phys. chem.*, 1936-176-237.
[11] Heilmann, Dubois et Beregi, *C. R.*, 1946-223-737.
[12] Velluz et Amiard, *Bull. Soc. Chim.*, 1946-690.
[13] Calas, *Bull. Soc. Chim.*, 1939-6-1399.
[14] Paul, *C. R.*, 1939-208-1319.
[15] Pease et Taylor, *J. Phys. Chem.*, 1920-24-241.
[16] Brochet, *Bull. Soc. Chim.*, 1914-15-557.
[17] Faillebin, *C. R.*, 1922-175-1077.
[18] Paul, *C. R.*, 1937-204-363.
[19] Paul, *Bull. Soc. Chim.*, 1937-4-1115.
[20] Paul, *Bull. Soc. Chim.*, 1946- -208.
[21] Schroeter, *Angew. Chem.*, 1941-54-229.
[22] Rapoport, *J. A. Chem. U. S. S. R.*, 1937-101-1427.
[23] Delépine et Horeau, *C. R.*, 1935-201-1301.
[24] Delépine et Horeau, *C. R.*, 1936-202-995.
[25] Lieber et Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 1936-58-1417.
[26] Reasenberg, Lieber et Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 1939-61-384.
[27] Dupont et Piganiol, *Bull. Soc. Chim.*, 1939-6-322.
[28] Buu-Hoi, *Bull. Soc. Chim.*, 1946- -115.
[29] L. Schwartz, *Thèse Strasbourg*, 1930.
[30] Paty, *Bull. Soc. Chim.*, 1945-12-771.
[31] Scholnik, Reasenberg, Lieber et Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 1941-63-1192.
[32] Bourdiol et Calcagni, *Bull. Soc. Chim.*, 1941-8-375.
[33] Mostafavi, *Thèse Lyon*, 1939.
[34] Colonge, *Thèse Lyon*, 1930.
[35] Bodroux et Taboury, *Bull. Soc. Chim.*, 1908-3-829.
[36] Adkins, *J. Am. Chem. Soc.*, 1932-54-1651.
[37] Bodroux et Taboury, *Bull. Soc. Chim.*, 1909-5-950.
[38] Skita et Ritter, *Ber. D. ch. Ges.*, 1910-43-3393.

[39] Vavon, *Ann. de Ch.*, 1914-1-144.
[40] Dupont, *Bull. Soc. Chim.*, 1936-3-1030.
[41] Colonge, *Bull. Soc. Chim.*, 1927-42-327.
[42] Delaby et Sabetay, *Bull. Soc. Chim.*, 1935-2-1716.
[43] Heilmann et Beregi, *C. R.*, 1946-223-904.
[44] Lebedev, Kobliansky et Yakubchik, *J. Chem. Soc.*, 1925-127-417.
[45] Vavon, *C. R.*, 1923-176-989.
[46] Tschelinzeff, *Bull. Soc. Chim.*, 1936-3-1035.
[47] Vavon et Jakes, *Bull. Soc. Chim.*, 1927-42-81.
[48] Kandel, *Thèse Paris*, 1938.
[49] Gauthier, *Ann de Ch.*, 1945-20-581.
[50] Verley, *Bull. Soc. Chim.*, 1925-37-537.
[51] Ponndorf, *Z. angew. chem.*, 1925-39-138.
[52] Doeuvre, *Bull. Soc. Chim.*, 1943-10-371.
[53] Ferrier, *C. R.*, 1945-220-460.
[54] Lund, *Ber. D. ch. Ges.*, 1937-70-1520.
[55] Arkus et Kenyon, *J. Chem. Soc.*, 1938-140-698.
[56] Kaufmann, *Br. Fr.* 702154.
[57] Bear et Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1932-54-4416
[58] Dupont et Menut, *Bull. Soc. Chim.*, 1939-6-1215.
[59] Doeuvre, *Bull. Soc. Chim.*, 1943-10-372.
[60] Doeuvre, *Thèse Lyon*, 1928.
[61] Mailhe, *Bull. Soc. Chim.*, 1905-33-963.
[62] Paal et Gerum, *Ber. D. ch. Ges.*, 1909-42-1559.
[63] Gulevitch, *Ber. D. ch. Ges.*, 1924-57-1645.
[64] Skita et Keil, *Ber. D. ch. Ges.*, 1932-65-428.
[65] Vassiliev, *Ber. D. ch. Ges.*, 1927-60-1120.
[66] Winans et Adkins, *J. Am. Chem. Soc.*, 1933-55-2051.
[67] Paul, *Bull. Soc. Chim.*, 1937-4-1121.
[68] Mignonac, *Ann. de Ch.*, 1934-2-225.
[69] Grignard, *Bull. Soc. Chim.*, 1928-43-473.
[70] Rupe et Hodel, *Helv. Ch. Acta*, 1923-5-866.
[71] Braun, *Ber. D. ch. Ges.*, 1923-56-1988.
[72] Fluchaire et Chambret, *Bull. Soc. Chim.*, 1944-11-26.
[73] Duhamel, *Bull. Soc. Chim.*, 1947- -192.
[74] Wojcik et Adkins, *J. Am. Chem. Soc.*, 1934-56-2419.
[75] Winans et Adkins, *J. Am. Chem. Soc.*, 1933-55-4169.
[76] Adkins, *Reactions of Hydrogen, Univ. of Wisconsin Press*, 1937.
[77] Scwoegler et Adkins, *J. Am. Chem. Soc.*, 1939-2-2350.
[78] Delépine, *Bull. Soc. Chim.*, 1938-5-1539.
[79] Delépine et Jensen, *Bull. Soc. Chim.*, 1939-6-1663.
[80] Mailhe, *Bull. Soc. Chim.*, 1920-27-541, 1921-29-219.
[81] Lochte et Bailey, *J. Am. Chem. Soc.*, 1922-44-2256.
[82] Taipale, *J. Soc. Ch. Russe*, 1923-54-638.
[83] Taipale et Usachev, *J. Russ. Phys. Ch. Soc.*, 1930-62-1241.
[84] Delépine et Horeau, *Bull. Soc. Chim.*, 1938-5-339, 350.
[85] Paul, *C. R.*, 1938-206-1592.
[86] Winans et Adkins, *J. Am. Chem. Soc.*, 1932-54-306.

TABLE DES MATIÈRES

Pages.

AVANT-PROPOS. 373

PREMIÈRE PARTIE

Vitesses d'hydrogénation.

CHAPITRE PREMIER.

Préparation et activation du catalyseur. 377

I. Influence des conditions de préparation du catalysur sur son activité. 377

II. Influence des divers facteurs sur la vitesse d'hydrogénation. . 386

III. Promoteurs d'hydrogénation. 390

CHAPITRE II.

Influence de la structure sur la vitesse d'hydrogénation des composés éthyléniques. 400

I. Étude de l'influence de la substitution sur la vitesse d'hydrogénation des cétones α-β éthyléniques. 400

II. Étude de l'influence de la double liaison conjuguée sur l'hydrogénation. 408

DEUXIÈME PARTIE

Hydrogénation des composés azotés.

CHAPITRE PREMIER.

Hydrogénation catalytique des oximes.. 417

I. État de la question. 417

II. Considérations sur le mécanisme de la formation des amines secondaires. 420
III. Différence de comportement des aldoximes et cétoximes. . . 424
IV. Hydrogénation fractionnée des aldoximes et des cétoximes. . 427

Chapitre II.

Hydrogénation catalytique des azines. 430
I. Phase gazeuse.. 430
II. Phase liquide. 431

TROISIÈME PARTIE

Actions particulières du nickel de Raney. . . . 437

Conclusions générales. 444

Bibliographie. 447