

Essigsäure zugesetzt und erneut 30 Min. erhitzt. Durch Absaugen der heissen Lösung wird vom ungelösten Zn befreit und das gelbliche Filtrat in 100 cm<sup>3</sup> 2-n.HCl eingerührt. Den weissen Niederschlag sammelt man auf einem Faltenfilter, wäscht mit heisser, verdünnter HCl sowie Wasser aus und trocknet bei 70°. Die weisse, pulverisierte Masse (100 mg) wird aus 10 cm<sup>3</sup> Toluol über Kohle umkristallisiert. Ausbeute 80 mg (61,5%) fast farblose Blättchen oder Nadeln vom Smp. 298—300°, die mit dem katalytisch erhaltenen Produkt keine Smp.-Depression zeigen.

#### Zusammenfassung.

1. Es wird ein Verfahren zum doppelten Ringschluss des 3,6-Diphenyl-phtalsäureanhydrids zum Keto-indeno-(2',1':1,2)-fluorenon und dessen Reduktion zum Indeno-(2',1':1,2)-fluoren (endo-cis-Fluorenaphen VII) angegeben.

2. Die Synthese des Indeno-(1',2':2,3)-fluorens (trans-Fluorenapen XIII), ausgehend von p-Xylol und Cyclohexen, wird mitgeteilt.

3. Ein Dehydrierungsapparat mit innerem Kreislauf für hochschmelzende Substanzen wird beschrieben.

4. Das in der Anthrachinon-Reihe bekannte Ringschlussverfahren der Chlorierung bei erhöhter Temperatur von o-Methyl-benzophenon-Systemen wird auf die Fluoren-Reihe für o-Methyl-diphenyl-Systeme übertragen und am 1,4-Dimethyl-2,5-diphenyl-benzol (XXVII) erfolgreich durchgeführt. Zur praktischen Ausführung der Chlorierung bei erhöhter Temperatur wird eine Umlaufapparatur vorgeschlagen.

Chemisches Institut der Universität Freiburg (Schweiz).

---

### 293. Recherches sur quelques éthylnylcarbinols et la réactivité du méthyl-2-butyne-3-ol-2

par Fr. Moulin.

(6 X 51).

De nombreuses méthodes de synthèse d'éthylnylcarbinols ont déjà été décrites. Elles sont presque toutes basées sur une condensation d'acétylène avec un composé carbonylé, sous l'action d'un agent de condensation alcalin. L'utilisation de ces méthodes s'accompagne souvent de quelques difficultés, telles que l'emploi d'ammoniac liquide comme solvant ou d'amidure de sodium comme réactif. Pourtant l'une d'elles, préconisée pour la première fois par *Faworski*<sup>1)</sup> en 1934, et mise au point récemment par *Vavon, Dulou & Lozac'h*<sup>2)</sup>, peut être facilement réalisée et se révèle particulièrement apte à des synthèses de laboratoire. L'agent de condensation est la potasse caustique

<sup>1)</sup> Brevet russe 31017; C. 1934 I, 2488.

<sup>2)</sup> *Vavon, Dulou & Lozac'h*, «Manipulations de chimie organique» 1946, page 56.

solide finement pulvérisée. Le méthylal, utilisé comme solvant, dissout particulièrement bien l'acétylène<sup>1</sup>).

Tableau I.

Aldéhyde ou cétone	Produits obtenus par éthynylation	Rendement
Acétone	Méthyl-2-butyne-3-ol-2 <sup>2</sup> ) (Eb. <sub>730</sub> 102,4°, D <sub>4</sub> <sup>20,2</sup> 0,8612, n <sub>D</sub> <sup>20,3</sup> 1,4210, F. 2,2°) Diméthyl-2,5-hexyne-3-diol-2,5 (F. 94—95°) Oxyde de mésityle Diméthyl-3,5-hexène-4-yne-1-ol-3 <sup>3</sup> )	56% 5%
Méthyl-éthyl-cétone	Méthyl-3-pentyne-1-ol-3 (Eb. <sub>720</sub> 118—119°, D <sub>4</sub> <sup>19</sup> 0,869, n <sub>D</sub> <sup>19</sup> 1,4320)	50%
Heptanal	Nonyne-1-ol-3 (Eb. <sub>1,75</sub> 73°, D <sub>4</sub> <sup>19</sup> 0,864, n <sub>D</sub> <sup>19</sup> 1,4442)	27%
Ethyl-2-hexanal	Ethyl-4-octyne-1-ol-3 (Eb. <sub>10</sub> 91°, D <sub>4</sub> <sup>20</sup> 0,873, n <sub>D</sub> <sup>18</sup> 1,4510) résidus indistillables	55,5% 30%
Ethyl-2-hexène-2-al	Ethyl-4-octène-4-yne-1-ol-3 (Eb. <sub>8</sub> 90°, D <sub>4</sub> <sup>18</sup> 0,896, n <sub>D</sub> <sup>18</sup> 1,4710) résines visqueuses	29% 60%
Cyclohexanone	Ethynyl-1-cyclohexanol (Eb. <sub>8</sub> 66°, F. 30—31°) bis [hydroxy-1-cyclohexyl]-acétylène (F. 108°)	65% 2%
Acétophénone	Pas de réaction	
Oxyde de mésityle	Produit initial non transformé liquide visqueux pas de diméthyl-3,5-hexène-4-yne-1-ol-3 <sup>4</sup> ) mais petites quantités de tétraméthyl-2,4,7,9-décadiène-2,8-yne-5-diol-4,7 (F. 73—74°) <sup>5</sup> )	20% 60%

<sup>1</sup>) L'emploi d'un acétal comme solvant était déjà proposé dans un brevet français antérieur (N° 860185; *Chimie et Industrie* 1941, 503).

<sup>2</sup>) Ce composé sera appelé par la suite «méthylbutynol».

<sup>3</sup>) Il n'a été isolé dans cet essai ni isophorone, ni isophorone-acétylène, ni diacétone-alcool, produits que *Hess et Munderloh* (B. 51, 317 (1918)) avaient obtenus dans la synthèse du méthylbutynol par la méthode à l'acétylure de sodium.

<sup>4</sup>) Le diméthyl-3,5-hexène-4-yne-1-ol-3 a été obtenu comme produit secondaire dans nos synthèses de méthylbutynol. Il a en outre été synthétisé par *Cymeran, Heilbron & Jones* (Soc. 1945, 93) par condensation d'acétylène et d'oxyde de mésityle dans l'ammoniac liquide, en présence de sodium. Par contre, *Petrov & Mitrofanowa* (Chem. Abstr. 44, 6388 (1950)) qui ont essayé de réaliser la même condensation dans l'éther en présence de KOH à température initiale de -45°, n'ont pas obtenu le carbinol attendu, mais un mélange visqueux dont ils ont pu isoler un peu d'isophorone et un solide qui serait le glycol provenant de la condensation de 2 molécules d'isophorone avec une d'acétylène.

<sup>5</sup>) Ce glycol a déjà été décrit par *Jozitsch (Beilstein, Ier suppl. 1, 266)* qui lui attribue F. 102°. La différence entre cette valeur et celle de notre produit s'explique peut-être par une isomérisie spéculaire.

Une condition essentielle pour obtenir les éthynylcarbinols avec de bons rendements est de réaliser une très vive agitation du mélange réactionnel, en particulier lorsqu'il devient pâteux. Les rendements cités ci-dessous, qui correspondent à des essais effectués dans des appareils de verre, pourraient être améliorés en opérant dans des appareils techniquement mieux adaptés à cette condition.

D'autre part, la potasse utilisée contient toujours environ 6% d'eau. L'emploi d'un alcali moins hydraté serait probablement plus favorable, en diminuant la tendance à la formation d'une masse pâteuse en cours de réaction.

Les résultats de l'éthynylation de divers aldéhydes et cétones sont groupés dans le tableau I. Le but de ces opérations était l'obtention d'éthynylcarbinols devant servir à des opérations ultérieures: d'une part l'étude, résumée dans le présent article, de propriétés peu connues du méthyl-2-butyne-3-ol-2 et de quelques-uns de ses dérivés, et d'autre part la synthèse de triazoles diversement substitués (mémoire à paraître). C'est pourquoi nous nous sommes contenté de préparer des éthynylcarbinols déjà connus. Toutefois, certaines de leurs constantes sont indiquées pour la première fois.

Il ressort de nos recherches que la méthode de *Vavon, Dulou & Lozac'h* pour la synthèse des éthynylcarbinols est inutilisable dans le cas des cétones arylaliphatiques, et peu recommandable dans celui des aldéhydes non saturés, où une partie importante de l'aldéhyde est altérée par l'alcalinité du milieu réactionnel. Cette méthode, par contre, est très avantageuse dans le cas des aldéhydes et cétones aliphatiques et cyclaniques, grâce à sa rapidité et à sa grande simplicité de réalisation.

### 1. Propriétés du méthyl-2-butyne-3-ol-2.

a) *Stabilité du méthylbutynol vis-à-vis des alcalis et des acides.* L'instabilité du méthylbutynol vis-à-vis des alcalis caustiques est connue<sup>1)</sup>. Il est scindé en acétylène et acétone.

Ce fait a été vérifié par titrage<sup>2)</sup> de l'acétone libérée par le chauffage d'une solution alcaline de méthylbutynol. Un traitement analogue par HCl n'altère pas du tout le carbinol.

La distillation d'un éthynylcarbinol provoque très souvent la décomposition d'une partie de celui-ci. Cette décomposition est évitée par addition à l'alcool de petites quantités d'acide tartrique.

b) *Azéotrope méthylbutynol-eau.* Cet azéotrope à minimum a été étudié par un groupe d'auteurs américains<sup>3)</sup> qui ont déterminé sa composition par dosage de l'eau (méthode de *K. Fischer*) et par étude de l'indice de réfraction. Leurs résultats se sont trouvés confirmés par nos essais.

c) *Sels du méthylbutynol.* *Babajan*<sup>4)</sup> a établi que l'acétone réagit sur le méthylbutynol en présence de potasse caustique solide pour

<sup>1)</sup> *Vaughn*, U.S.P. 2175581; C. 1940 I, 2383.

<sup>2)</sup> L'acétone peut être titrée en présence de méthylbutynol par oximation (méthode indirecte) à température ordinaire, en respectant des durées de réaction de 2 à 3 h.

<sup>3)</sup> *Conner, Elving, Benischeck, Tobias & Steingiser*, Ind. Eng. Chem. 42, 106 (1950).

<sup>4)</sup> C. 1940 II, 1568 et C. 1941 II, 182.

donner l'alcoolate du glycol acétylénique correspondant. Ce même alcoolate est obtenu lors de la synthèse du méthylbutynol si les conditions de basse température ne sont pas respectées. Il apparaît dès lors que le sel du méthylbutynol se formant dans la condensation acétone + acétylène, et qui libère le carbinol par hydrolyse, est un terme intermédiaire de la synthèse de l'alcoolate du glycol. Ce sel du méthylbutynol est donc en tous cas un alcoolate, mais il est possible que sa fonction acétylénique soit également salifiée.

D'après nos essais, la synthèse de l'acétylure du méthylbutynol ne peut pas être réalisée directement: le méthylbutynol dissous dans du méthylal peut être salifié par la potasse caustique anhydre; par évaporation du solvant, il cristallise un sel qui, par titrage acidimétrique, se révèle être un sel monopotassique du méthylbutynol. Les conditions de cet essai étant voisines de celles réalisées au cours de la synthèse du méthylbutynol, on peut déduire que ce sel est l'alcoolate.

La salification par le sodium métallique ne permet également d'obtenir que l'alcoolate (un seul atome-gramme de Na réagit par mole de carbinol), que l'opération soit conduite dans l'éther (où l'alcoolate est soluble), dans le benzène ou dans le dibutyl-éther à 140°.

Cet alcoolate en solution étherée, chauffé en autoclave avec du bromure d'éthyle, fournit l'éther éthylique du méthylbutynol, soit le méthyl-3-éthoxy-3-butyne-1.

Le sel disodique du méthylbutynol n'a pu être obtenu qu'indirectement par action de sodium sur l' $\omega$ -bromo-méthylbutynol. (Voir ci-dessous, chap. 3, § B.)

## 2. Chloruration et bromuration du méthyl-2-butyne-3-ol-2.

### a) Chloruration par le gaz chlorhydrique.

Par action d'acide chlorhydrique concentré sur le méthylbutynol (I) en présence de  $\text{CuCl}_2$  et  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , *Faworski & Faworskaja*<sup>1)</sup> ont obtenu le chloro-3-méthyl-3-butyne-1 (II) ainsi qu'un composé dichloré (III) et des produits plus ou moins polymérisés. Une action prolongée des catalyseurs provoque l'isomérisation de II. Le traitement du méthylbutynol (I) par HCl concentré en absence de catalyseur donne, selon *Hurd & McPhee*<sup>2)</sup> exclusivement du chloro-2-méthyl-3-butadiène-1,3 ou chlorisoprène (IV). Le même produit serait également obtenu par saturation du méthylbutynol par HCl gazeux. Ces derniers résultats ont été infirmés par *Hennion, Scheeman & Maloney*<sup>3)</sup> qui, par action de HCl concentré sur le méthylbutynol, n'ont obtenu que des traces de chlorisoprène (IV), mais des quantités importantes de chloro-3-méthyl-3-butyne-1 (II).

En halogénant le méthylbutynol par la quantité environ stoechiométrique de HCl gazeux, nous avons également obtenu le chloro-3-méthyl-3-butyne-1 (II) comme produit principal de réaction. Il était accompagné d'un composé dichloré qui, selon la règle admise pour la saturation des triples liaisons<sup>4)</sup>, doit être le dichloro-2,3-méthyl-3-

<sup>1)</sup> C. 1940 I, 526.

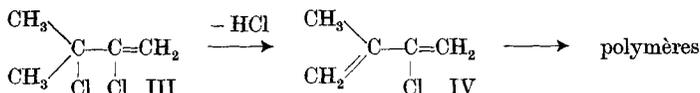
<sup>2)</sup> Am. Soc. 71, 399 (1949).

<sup>3)</sup> Am. Soc. 72, 3542 (1950).

<sup>4)</sup> L'halogène se fixe sur celui des atomes de carbone qui ne porte pas d'hydrogène.

butène-1 (III), et de produits résineux. Si l'halogénéation est incomplète (0,6 mole HCl par mole de méthylbutynol), II est obtenu presque exclusivement, accompagné seulement de faibles quantités de résines.

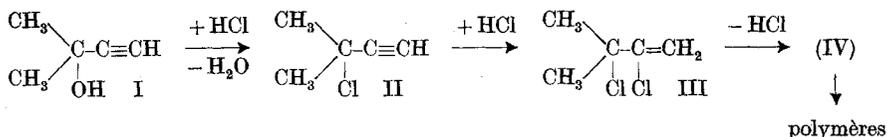
Le composé monochloré II est peu stable et s'altère rapidement à l'air. Le dichloré III est notablement plus stable, mais se polymérise après quelques jours en dégageant HCl et donnant une résine noire et poreuse dont la teneur en Cl est environ la moitié de celle du dichloré initial. Cette transformation s'explique aisément si l'on suppose la formation intermédiaire de chlorisoprène (IV) dont la tendance à la polymérisation est bien connue.



La présence de chlorisoprène (IV) dans les mélanges résultant de nos essais de chloruration du méthylbutynol n'a pas pu être établie de façon certaine. Elle est cependant très probable et explique la formation des résidus résineux qui ont été obtenus.

*Hurd & Mc.Phee* interprètent la formation de chlorisoprène (IV) à partir du méthylbutynol (I) en milieu chlorhydrique aqueux par une déshydratation préalable de I avec formation d'isopropényl-acétylène (IX) suivie de la saturation partielle de la triple liaison de celui-ci. *Hennion* et coll. se rallient également à ce mécanisme après avoir observé que le traitement du chloro-3-méthyl-3-butyn-1 (II) par HCl conc. ne conduit pas à la formation du dichloro-2,3-méthyl-3-butène-1 (III).

Il résulte de nos essais que l'halogénéation par HCl gazeux en milieu anhydre donne des résultats différents de l'halogénéation par HCl aqueux, et la nature des produits formés conduit à proposer le mécanisme suivant pour cette chloruration:



Ce mécanisme explique en particulier le fait qu'une chloruration peu poussée permet d'obtenir le composé monochloré presque exclusivement.

*Chloruration par le trichlorure de phosphore:* Par action directe de trichlorure de phosphore sur le méthylbutynol à 0°, il s'est formé du chlorométhylbutyne (II) (rendement 23,4%) et du dichlorométhylbutène (III) (rendement 11,5%).

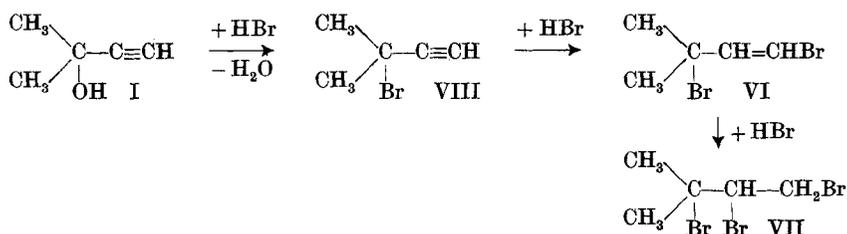
#### b) Bromuration par le gaz bromhydrique.

La bromuration du méthylbutynol par HBr n'a jusqu'ici été réalisée que par *Faworskaja*<sup>1)</sup> en milieu aqueux et en présence de divers catalyseurs. Un seul produit a été obtenu:

<sup>1)</sup> C. 1940 II, 1568.

le bromo-1-méthyl-3-butadiène-1,3 (V). La bromuration par HBr gazeux n'a pas encore été décrite. Elle présente cependant un intérêt certain, car son mécanisme doit être différent de celui de la chloruration, par suite de la probable manifestation dans ce cas de l'effet *Kharasch*.

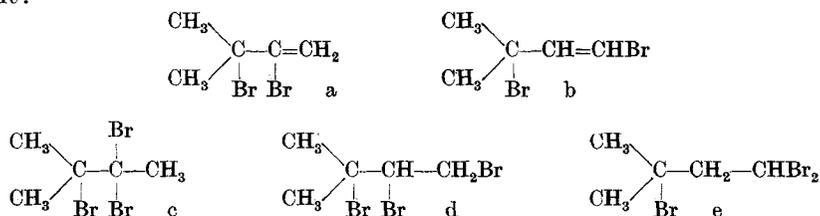
En effet, par action de HBr gazeux sur le méthylbutynol (I), on peut attendre vraisemblablement tout d'abord la formation de bromo-3-méthyl-3-butyne-1 (VIII), qui d'après sa structure (non saturé et portant un atome d'halogène) doit être particulièrement apte à former des peroxydes déjà par simple contact avec l'air<sup>1</sup>). Il en résulte que la suite de la bromuration sera régie par la règle de *Kharasch*<sup>2</sup>), c'est-à-dire que les atomes de Br se fixeront sur l'autre carbone de la liaison multiple que celui désigné par la règle habituelle. Dès lors le mécanisme de la bromuration pourra se schématiser :



L'expérience a confirmé ces hypothèses. La bromuration du méthylbutynol (I) par un grand excès de HBr gazeux (plus de 2 moles de HBr par mole de carbinol) sans catalyseur, à  $-10^\circ$ , nous a permis d'isoler deux produits polybromés: le dérivé dibromé VI,  $\text{C}_5\text{H}_2\text{Br}_2$ , et le dérivé tribromé VII,  $\text{C}_5\text{H}_0\text{Br}_3$ .

Comme conséquence des concentrations élevées de gaz bromhydrique, on n'a pas trouvé de bromo-3-méthyl-3-butyne-1 (VIII).

*Structure de VI et VII.* Les structures possibles pour ces dérivés sont :



c) est exclu; c'est un solide décrit par *Schmidt & Leiprard*<sup>3</sup>). Il aurait dû se former si la règle habituelle avait été respectée.

e) est peu probable; la saturation par HBr d'une triple liaison acétylénique vraie n'a jamais donné de dérivé ayant les 2 Br en bout de chaîne<sup>4</sup>).

<sup>1</sup>) *Kharasch*, Am. Soc. **61**, 1711 (1939) et **55**, 2469 (1933).

<sup>2</sup>) Am. Soc. **57**, 2463 (1935) et J. org. Chem. **2**, 288 (1937).

<sup>3</sup>) B. **37**, 548 (1904).

<sup>4</sup>) *Kharasch*, Am. Soc. **57**, 2463 (1935).

d) est donc vraisemblablement la formule de VII, résultat conforme à la règle de *Kharasch*<sup>1)</sup>. VII est donc le tribromo-1,2,3-méthyl-3-butane.

a) et b) sont inconnus jusqu'ici. Par analogie avec ce qui se passe dans d'autres cas de bromuration de triples liaisons (acide undécynoïque<sup>2)</sup>), il est probable que VI a la formule b), ce qui est conforme à la règle de *Kharasch*. De plus, on observe que le composé dibromé VI est notablement plus stable que le dérivé dichloré III obtenu lors de la chloruration. En effet, VI est susceptible de fixer encore HBr, tandis que III tend à perdre HCl. Cette différence de comportement doit refléter une différence de structure: localisation du 2<sup>e</sup> me halogène en 2 chez III et en 1 chez VI qui est donc le dibromo-1,3-méthyl-3-butène-1.

*Bromuration par le tribromure de phosphore.* Par action directe de PBr<sub>3</sub> sur le méthylbutynol à -5°, en atmosphère de CO<sub>2</sub>, il se forme un liquide très instable se décomposant rapidement et distillant déjà partiellement décomposé. Il s'agit probablement de bromo-3-méthyl-3-butyne-1 (VIII) impur.

### 3. Propriétés réactionnelles de deux dérivés halogénés du méthyl-2-butyne-3-ol-2.

#### A) Réactivité du chloro-3-méthyl-3-butyne-1 (II).

##### a) Déshalogénéation par la pipéridine.

Les deux substances dissoutes dans le benzène anhydre ne commencent à réagir qu'à une température supérieure à 50°. Du mélange, nous n'avons pu retirer que du chlorhydrate de pipéridine (64% de la théorie), une résine visqueuse brune, soluble dans les acides, et une poudre rouge qui charbonne aux environs de 60°.

La réaction est complexe. La substitution de Cl par un reste pipéridyle ne semble pas être la réaction dominante: il peut se produire, par exemple, l'arrachement de HCl au chlorométhylbutyne, ou l'addition de pipéridine sur sa triple liaison<sup>3)</sup>.

b) *Déshalogénéation par la pyridine.* La pyridine arrache HCl au chlorométhylbutyne (II) avec formation d'isopropényl-acétylène (IX) et de résines, lorsqu'on chauffe les deux produits initiaux à 150° en tube scellé. Après 56 h. de réaction, 77,5% de l'halogène est fixé sous forme de chlorhydrate de pyridine.

c) *Chlorométhylbutyne + magnésium ou magnésium amalgamé.* Le chlorométhylbutyne (II) ne donne pas d'organomagnésien par chauffage avec du magnésium en milieu étheré.

Par contre, il réagit avec le magnésium amalgamé par HgBr<sub>2</sub>. La solution étherée obtenue contient de faibles quantités (4%) d'organomagnésien. Après hydrolyse du mélange, il ne peut être isolé que des traces du produit initial, le reste de la matière organique étant

<sup>1)</sup> *Kronstein* (B. 54, 9 (1921)) a bien décrit un produit ayant la formule d), mais *Mereshkowski* (Bl. [4] 37, 861 (1925)) a démontré qu'il s'agissait d'une erreur.

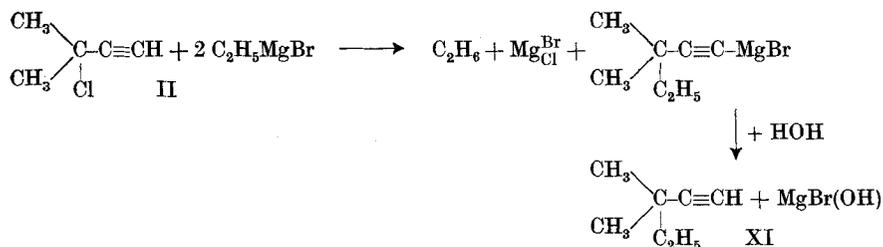
<sup>2)</sup> *Harris & Smith*, Soc. 1935, 1572.

<sup>3)</sup> L'addition d'amines aliphatiques et aromatiques sur les triples liaisons est bien connue (*Loritsch & Vogt*, Am. Soc. 61, 1462 (1939); *I.G. Farben*, D.R.P. 636 213 et C. 1937 I, 431). Une réaction analogue nous conduirait dans le cas particulier à l'obtention de dipipéridyl-2,3-méthyl-3-butène-1.

résinifié. La formation d'organomagnésien ne semble donc pas être la réaction principale se produisant entre le chlorométhylbutyne et le magnésium amalgamé. Parmi les autres réactions à envisager, il y a en particulier l'arrachement, par le magnésium, de Cl aux molécules de chlorométhylbutyne, suivi de la soudure des radicaux carbonés ainsi formés.

d) *Chlorométhylbutyne + brome en solution alcaline.* Le chlorométhylbutyne (II) se comporte vis-à-vis des hypobromites suivant le schéma général de réaction des acétyléniques vrais<sup>1</sup>). L'hydrogène acétylénique est substitué par Br et il se forme le bromo-1-chloro-3-méthyl-3-butyne-1 (X). La présence de Cl en  $\alpha$  par rapport à la triple liaison chez II ne modifie donc pas la réactivité de la fonction acétylénique.

e) *Chlorométhylbutyne + organomagnésiens.* Le chlorométhylbutyne (II) réagit avec le bromure d'éthylmagnésium avec un vif dégagement gazeux. Après hydrolyse, on peut isoler, à côté de produits aromatiques, un produit acétylénique dont les constantes, très voisines de celles du diméthyl-4,4-pentyne-1<sup>2</sup>), confirment qu'il s'agit de diméthyl-3,3-pentyne-1 (XI) provenant de la réaction normale du bromure d'éthylmagnésium à la fois sur le Cl et sur l'hydrogène acétylénique du chlorométhylbutyne (II).



La quantité de Cl<sup>-</sup> présente dans les eaux d'hydrolyse, ainsi que le volume de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> dégagé, indiquent que la participation de Cl à la réaction est sensiblement égale à celle de la fonction acétylénique, soit 90%.

Avec le bromure de butylmagnésium, la réaction est moins vive que dans le cas précédent et se porte inégalement sur Cl (82,5%) et sur la fonction acétylénique (59%). Il n'a pas été possible d'isoler le diméthyl-3,3-heptyne attendu. Les diverses fractions obtenues contiennent des produits aromatiques provenant de la trimérisation des acétyléniques.

Avec le bromure de phénylmagnésium, les essais, effectués tant dans l'éther que dans l'oxyde de butyle à 70°, n'ont donné aucun produit défini. 80% du Cl du chlorométhylbutyne (II) initial se retrouvent dans les eaux d'hydrolyse.

<sup>1</sup>) Voir ci-dessous § B.

<sup>2</sup>) Ozanne & Marvel, Am. Soc. 52, 5269 (1930).

Ces résultats montrent que chez le chloro-3-méthyl-3-butyne-1 (II), la fonction acétylénique conserve sa réactivité spécifique malgré le voisinage de l'atome de chlore. L'halogène, par contre, est rendu particulièrement mobile par la présence de la triple liaison en  $\alpha$ . Divers agents sont susceptibles de l'éliminer, mais ces réactions aboutissent le plus souvent à des polymères mal définis.

B) *Réactivité du bromo-4-méthyl-2-butyne-3-ol-2* (XII).

Le bromo-4-méthyl-2-butyne-3-ol-2 ou « $\omega$ -bromo-méthylbutynol» (XII) est synthétisé facilement par la méthode de *Straus, Kollek & Heyn*<sup>1)</sup>, c'est-à-dire par action d'une solution alcaline d'hypobromite de potassium sur le méthylbutynol (I).

a) *Estérification*. Par action de l'anhydride acétique sur l' $\omega$ -bromo-méthylbutynol (XII) à température ordinaire, en présence de traces d'acide sulfurique concentré, on obtient un mélange non fractionnable contenant environ 85% d'acétate d' $\omega$ -bromo-méthylbutynol (XIII) à côté de produit initial non estérifié.

*Remarques*: XIII ne peut pas être synthétisé par bromuration en  $\omega$  de l'acétate de méthylbutynol (XIV), car celui-ci est saponifié par l'alcalinité du milieu réactionnel d'halogénéation.

L'anhydride acétique, déjà à froid, mais surtout à chaud, deshalogène partiellement l' $\omega$ -bromo-méthylbutynol par une réaction complexe aboutissant à une résinification de la matière.

b) *Halogénéation*. La présence de Br en  $\omega$  stabilise suffisamment la triple liaison<sup>2)</sup> pour qu'il soit possible d'halogéner la fonction alcool de l' $\omega$ -bromo-méthylbutynol (XII) sans altérer le reste de la molécule<sup>3)</sup>. Ainsi, l'halogénéation par HCl concentré (D 1, 19) à température ordinaire conduit, avec un rendement de 63,5%, au bromo-1-chloro-3-méthyl-3-butyne-1 (X), composé déjà obtenu par bromuration en  $\omega$  du chlorométhylbutyne II.

La présence de Br en  $\omega$  chez X a une action stabilisatrice non seulement sur la triple liaison, mais encore sur la liaison de l'atome de chlore. Il en résulte que X s'altère moins rapidement à l'air que son homologue non bromé II<sup>4)</sup>.

c) *Désalogénéation par la pipéridine*. *Truchet*<sup>5)</sup> a montré que l'atome d'halogène des acétyléniques  $\omega$ -halogénés peut être arraché

1) B. 63, 1880 (1930).

2) *Truchet* (Ann. chim. [10] 16, 348 (1931)) a déjà observé un fait analogue: Les hydrocarbures acétyléniques  $\omega$ -chlorés fixent très difficilement les halogènes. La présence de CH<sub>3</sub> en  $\omega$  stabilise également la triple liaison (*Zakharova*, Chem. Abstr. 43, 6153 (1949)).

3) Dans les mêmes conditions, le méthylbutynol (I) est fortement altéré, par suite des réactions portant sur la triple liaison.

4) L'influence d'un groupe méthyle en  $\omega$  (à la place de Br) est toute différente. *Zakharova* (loc. cit.) a montré que le chloro-4-méthyl-4-hexyne-2 est moins stable que son homologue acétylénique vrai, et tend à perdre HCl déjà au cours de l'halogénéation de l'alcool correspondant.

5) Ann. Chim. [10] 16, 349 (1931).

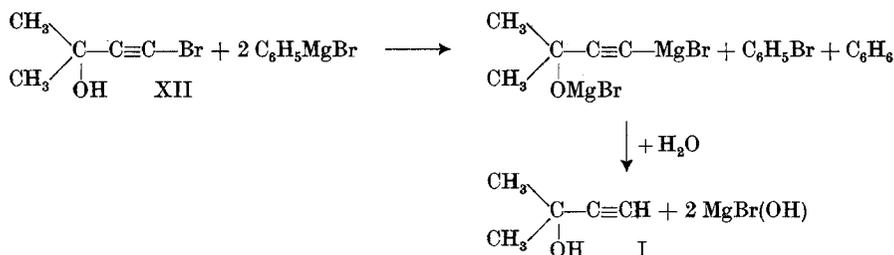
par des métaux tels que le sodium et le zinc. La pipéridine présente la même propriété. En 8 jours, à température ordinaire, on retrouve 70 % du brome sous forme de bromhydrate de pipéridine. Il a été isolé, avec un rendement de 0,5 %, un solide dont la teneur en azote semble confirmer qu'il s'agit d' $\omega$ -pipéridyl-méthylbutynol (XV).

d) *Action du sodium métallique.* Truchet<sup>1)</sup> indique que le sodium est susceptible de se substituer à l'halogène chez les acétyléniques  $\omega$ -halogénés. Comme d'autre part les éthylnylcarbinols donnent volontiers des alcoolates, on peut prévoir la formation du sel disodique du méthylbutynol par action de sodium sur l' $\omega$ -bromo-méthylbutynol (XII), ce que l'expérience confirme pleinement.

La réactivité de OH vis-à-vis du sodium n'est pas modifiée par la présence de Br en  $\omega$ . De plus, la liaison C—Br de la fonction acétylénique bromée est plus facilement rompue par le sodium que la liaison C—H de la fonction acétylénique vraie.

Ce procédé est le seul moyen commode d'obtention du sel disodique du méthylbutynol.

e) *Action du bromure de phénylmagnésium.* Le bromure de phénylmagnésium déshalogène la fonction acétylénique bromée de l' $\omega$ -bromo-méthylbutynol (XII) avec formation de bromobenzène et de méthylbutynol (I). Le benzène présent dans le mélange réactionnel provient en outre de la réaction de l'organomagnésien sur OH et de l'hydrolyse de l'excès de réactif de Grignard.



f) *Hydratation.* L'hydratation du méthylbutynol, en présence de sels de mercure conduit à la méthyl-2-butanol-2-one-3, avec un rendement de 76,5 %. Dans les mêmes conditions, l' $\omega$ -bromo-méthylbutynol (XII) ne donne la bromo-4-méthyl-2-butanol-2-one-3 qu'avec un rendement de 4 %<sup>2)</sup>. Il se forme en outre des résines abondantes et des produits lacrymogènes. 4,3 % du brome se retrouvent dans les eaux-mères, et une partie du produit initial peut être récupérée.

Le mauvais résultat de cette réaction est une conséquence de l'action stabilisatrice de Br sur la triple liaison.

<sup>1)</sup> Truchet, Ann. Chim. [10] 16, 349 (1931).

<sup>2)</sup> Truchet (Ann. chim. [10] 16, 316 (1931)) signale que la triple liaison des acétyléniques  $\omega$ -bromés peut être hydratée, mais avec de très mauvais rendements.

D'après les divers résultats obtenus, la réactivité de l' $\omega$ -bromo-méthylbutynol (XII) peut être résumée comme suit:

1. Réactivité normale de la fonction alcool (estérification, halogénéation, salification); tout au plus un léger affaiblissement<sup>1)</sup>.
2. Stabilité particulière de la triple liaison (résistance à l'halogénéation et difficultés d'hydratation).
3. Possibilité de déshalogénéation: arrachement de Br par l'anhydride acétique, substitution par le sodium ou par un radical pipéridyle, ou encore par un atome d'hydrogène (action d'organomagnésien).

Nous remercions M. le professeur *A. Perret* de ses conseils et de l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

### Partie expérimentale.

*Méthylal.* Dans un ballon à 3 tubulures de 5 l, muni d'un agitateur et d'une colonne à perles de 50 cm, on place 1500 g de méthanol et 1000 g de formol à 35%. On ajoute 500 g de NaCl technique, puis lentement 80 g de HCl (D 1,19). Par distillation on recueille 1040 cm<sup>3</sup> de méthylal brut passant de 41° à 49°. En ajoutant au mélange réactionnel encore 2 fois 200 g de formol et 100 g de NaCl, on peut porter le rendement à 1440 cm<sup>3</sup> de méthylal brut. Par rectification on isole l'azéotrope méthylal-méthanol Eb.<sub>720</sub> 40,5°—41,5°, D<sub>4</sub><sup>21</sup> 0,8592, n<sub>D</sub><sup>21</sup> 1,3543<sup>2)</sup>. Cet azéotrope peut être utilisé comme solvant pour l'éthynylation des aldéhydes et cétones.

*Synthèse de quelques éthylnylcarbinols.* Le mode opératoire que nous avons utilisé est celui préconisé par *Vavon* et coll.<sup>3)</sup>. Des condensations ont été réalisées entre acétylène d'une part et acétone, méthyl-éthyl-cétone, heptanal, éthyl-2-hexanal, éthyl-2-hexène-2-al, cyclohexanone, acétophénone et oxyde de mésityle d'autre part.

*Remarques.* En même temps que le méthylbutynol, se forment de petites quantités d'autres produits. A partir de 200 g de résidus de distillation de méthylbutynol (formés pendant la synthèse de 900 g de carbinol pur), il a été isolé: 5 g d'oxyde de mésityle, Eb.<sub>12</sub> 31—34°, D<sub>4</sub><sup>25</sup> 0,850, n<sub>D</sub><sup>22</sup> 1,4470, dinitro-2,4-phénylhydrazone F. 192°; 20 g de diméthyl-3,5-hexène-4-yne-1-ol-3, Eb.<sub>10</sub> 57—61°, D<sub>4</sub><sup>23</sup> 0,900, n<sub>D</sub><sup>23</sup> 1,4600<sup>4)</sup>; 8 g de diméthylhexynediol, Eb.<sub>10</sub> 102—103°, F. 94°. — Le mélange avait été préalablement surchauffé pour décomposer la plus grande partie possible de glycol en acétone et méthylbutynol qui ont été récupérés en tête de distillation.

Dans la condensation acétylène + oxyde de mésityle, il a été obtenu un solide F. 73—74° qui cristallise dans la fraction distillant à 115—125° sous 10 mm. Poids moléculaire: par cryoscopie dans le benzène: 202; par indice de brome: 195 (pour 8 Br fixés par la molécule). Contient 10,07% H et 72,7% C. Présence de fonctions carbonyles libérées en cours d'oximation. Produit supposé: [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=CH—C(CH<sub>3</sub>)(OH)—C≡]<sub>2</sub> soit C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> (222), 2 |<sup>≡</sup> et 1 |<sup>≡</sup> fixent 8 Br, 75,7% C et 9,9% H.

*Coupure du méthylbutynol par NaOH.* 0,3295 g de méthylbutynol sont chauffés 1 h. à l'ébullition avec 20 cm<sup>3</sup> NaOH 0,2-n. Poids d'acétone libérée: 0,0335 g correspondant à la coupure de 14,75% du méthylbutynol.

<sup>1)</sup> L'influence d'un groupe méthyle en  $\omega$  est de nouveau toute différente. *Zakharova* (Chem. Abstr. 43, 6153 (1949)) observe que la fonction alcool du méthyl-4-hexyne-2-ol-4 est beaucoup plus réactive vis-à-vis de HCl que celle du méthyl-3-pentyne-1-ol-3.

<sup>2)</sup> Selon *Ghysels* (Bl. Soc. chim. Belg. 33, 60 (1924), C. 1924 I, 224) cet azéotrope contient 7,85% de méthanol et distille à 41,82°.

<sup>3)</sup> Loc. cit.

<sup>4)</sup> Selon *Cymeran, Heilbron & Jones* (Soc. 1945, 93) les constantes de ce composé sont: Eb.<sub>70</sub> 92,5—93,5°, Eb.<sub>22</sub> 67—67,5°, n<sub>D</sub><sup>22</sup> 1,4619.

*Azéotrope méthylbutynol-eau.* Distillation sur colonne *Widmer* de 16 cm, d'un mélange de 20 g de méthylbutynol et 50 g d'eau. Constantes de l'azéotrope isolé:  $E_{b.725}$  89,2°,  $D_4^{20,2}$  0,9119,  $n_D^{20,3}$  1,4074.

Densités de mélanges eau-méthylbutynol de composition connue:

% eau	22	26	30	34,1
$D_4^{20,2}$	0,9003	0,9070	0,9132	0,9195

L'interpolation graphique indique pour l'azéotrope une teneur en eau de 29,1%.

Moyenne des dosages argentométriques de méthylbutynol dans l'azéotrope: 71,0%.

*Sels du méthylbutynol.* 12 g de potasse caustique pulvérisée sont maintenus en suspension à l'aide d'un vibreur dans 50 cm<sup>3</sup> de méthylal (KOH est très peu soluble dans le méthylal). Ajouté 8,75 g de méthylbutynol: léger échauffement. Chauffé à reflux pendant 8 h. Filtré l'excès de KOH. Après 48 h. de repos, la solution laisse déposer 0,7 g de cristaux. 0,2623 g de ces cristaux dissous dans l'eau consomment 2,09 cm<sup>3</sup> de HCl-n. au lieu de 2,15 calculés pour le sel monopotassique du méthylbutynol.

9,4 g de sodium coupé en petits morceaux sont dispersés à l'aide d'un vibreur dans 50 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre. L'addition de 17,5 g de méthylbutynol (0,208 moles) produit un fort échauffement et un dégagement d'hydrogène. Après 150 min. de chauffage, décanté le sodium en excès. Poids de Na ayant réagi: 4,8 g (0,208 at. g.) Le mélange réactionnel est limpide.

Opéré de façon analogue dans le benzène à 80° et dans l'oxyde de butyle à 142°: les résultats sont identiques.

*Méthyl-3-éthoxy-3-butyne-1.* Une solution de méthylbutynolate de sodium dans l'éther, préparée comme ci-dessus à partir de 35 g de méthylbutynol, est chauffée avec 50 g de bromure d'éthyle 6 h. à 95° en autoclave. Hydrolysé puis extrait à l'éther. Par distillation, isolé 13 g de liquide  $E_{b.85-95}$  à côté de résidus non distillables. Traité le liquide brut au sodium avec vibreur, puis rectifié. Obtenue 1,5 g d'éther éthylique du méthylbutynol,  $E_{b.725}$  89,5–90,5°,  $D_4^{22}$  0,8007,  $n_D^{21}$  1,4086. Rendement en produit brut (avant traitement au sodium) 28%. Ce rendement est susceptible d'amélioration.

*Dosage argentométrique du méthylbutynol.* Il est basé sur le fait que les acétyléniques vrais forment avec le nitrate d'argent ammoniacal des sels peu solubles contenant exactement 1 Ag par fonction acétylénique. Pour obtenir des résultats exacts dans le cas du méthylbutynol, il faut observer les proportions suivantes entre les réactifs: pour 1 mole de méthylbutynol, le mélange doit contenir 1,4–1,8 moles AgNO<sub>3</sub> et 5 à 7 moles de NH<sub>3</sub>. Préparer le mélange de AgNO<sub>3</sub> 0,1-n. (volume connu) et NH<sub>3</sub> env. 0,5-n. + quelques cm<sup>3</sup> de NO<sub>3</sub>K n. comme coagulant. Ajouter l'échantillon à titrer, puis laisser reposer 15 min. Filtrer l'acétylure d'argent qui doit être jaunâtre et aggloméré. Titrer l'excès d'Ag<sup>+</sup> dans le filtrat après acidification par NO<sub>3</sub>H. Précision de la méthode: ± 1,5%.

#### *Chloruration du méthylbutynol (I).*

L'opération est conduite à 20° dans un *Keller* muni d'un agitateur mécanique. Le courant de HCl gazeux (3 l/h environ) barbote dans le méthylbutynol agité. L'appareil est pesé régulièrement pour contrôler l'absorption. A la fin de l'opération, le mélange est lavé à l'eau puis avec une solution diluée de carbonate. Après séchage sur sulfate de sodium, la fraction organique est distillée<sup>1)</sup> sous pression réduite (400 mm environ) sur colonne *Widmer* de 10 cm. Dans les eaux de lavage Cl<sup>-</sup> et le méthylbutynol en excès sont dosés argentométriquement. La quantité de HCl fixée par le méthylbutynol est la différence entre HCl mis en jeu et celui qui est dosé dans les eaux de lavage.

a) Exemple de chloruration avec quantités équimoléculaires de HCl et de méthylbutynol. Dans 63 g de méthylbutynol on introduit en 6 h., à 20°, 38 g de HCl dont seuls

<sup>1)</sup> La distillation provoque une décomposition partielle du produit, de l'ordre de 5 à 10%.

25 g (0,685 moles) réagissent, le reste se retrouvant dans les eaux de lavage. Quantité de méthylbutynol ayant réagi: 62 g (0,738 moles). Taux de chloruration (moles HCl ayant réagi/moles méthylbutynol initial) = 0,915. Produits obtenus: chloro-3-méthyl-3-butyn-1 (II), 16 g (0,156 moles), rendement 21,1%; dichloro-2,3-méthyl-3-butène-1 (III), 10 g; résidu résineux 18 g.

b) Exemple de chloruration avec défaut d'HCl. Méthylbutynol initial 100 g dont 53 g ont réagi. HCl introduit 39 g dont 22,9 g (0,628 moles) ont réagi. Durée de réaction 8 h ½. Température 20°. Taux de chloruration 0,527. Produits obtenus: II 31,1 g (0,303 moles), rendement 48%; III, 0 g; Résidus, 4,5 g.

*Chloro-3-méthyl-3-butyn-1* (II)  $C_5H_7Cl$  (102,5) Eb.<sub>413</sub> 56°,  $D_4^{18}$  0,913,  $n_D^{18}$  1,4240  $R_M$  tables 28,1  $R_M$  obs. 28,6.

*Dichloro-2,3-méthyl-3-butène-1* (III)  $C_5H_8Cl_2$  (139) Eb.<sub>183</sub> 83—85°,  $D_4^{18}$  1,092,  $n_D^{18}$  1,4657<sup>1)</sup>  $R_M$  tables 34,5  $R_M$  obs. 34,6 Calculé Cl 51,5% Trouvé Cl 50,5%. (constantes mesurées immédiatement après la distillation.)

*Remarque:* Parmi les entrecoulants de distillation accompagnant II et III, il a été possible d'isoler une fraction dont les constantes (Eb.<sub>725</sub> 51°,  $D_4^{18}$  0,925,  $n_D^{16}$  1,4441) correspondent à celles qu'on peut attendre d'un mélange contenant 40% de méthylbutynol (I) et 60% de chlorisoprène (IV). C'est le seul indice que nous ayons de la formation éventuelle de IV dans la chloruration.

*Chloruration par le trichlorure de phosphore.* 42 g de méthylbutynol refroidis à 0° sont additionnés goutte à goutte, sous agitation, de 32 g de  $PCl_3$ . Après 14 h. de repos, on reprend à l'eau, puis lave avec une solution de carbonate. La distillation fournit 12 g de II et 8 g de III.

#### Bromuration du méthylbutynol (I).

Appareillage comme pour la chloruration. 168 g (2 moles) de méthylbutynol (I) sont saturés de HBr gazeux (débit 11 l/h) pendant 4 ½ h. à -10°, puis pendant 5 h ½ à 20°. Le mélange se sépare en deux couches: couche supérieure aqueuse à odeur d'HBr: 164 g; couche inférieure organique lacrymogène: 600 g. Cette dernière est lavée à l'eau, au carbonate, puis séchée. Poids après séchage: 512 g. Si l'on admet que la totalité du méthylbutynol a été halogénée, on déduit que 380 g (4,68 moles) de HBr ont été fixés. Distillation du mélange sous pression réduite avec colonne *Vigreux* de 35 cm: 1) Eb.<sub>8</sub> 25—35° vapeurs non condensées colorant le réfrigérant en vert-bleu; 2) Eb.<sub>8</sub> 35—65° 100 g tête infractionnable; contient probablement de la bromacétone (Eb.<sub>13</sub> 38—40°), lacrymogène; 3) Eb.<sub>8</sub> 70—71°, 70 g, dibromé VI; 4) Eb.<sub>10</sub> 72—89°, 90 g, mélange VI et VII; 5) Eb.<sub>8</sub> 89,5—90°, 90 g, tribromé VII.

*Dibromo-1,3-méthyl-3-butène-1* (VI)  $C_5H_8Br_2$  (228).  $D_4^{17}$  1,779,  $n_D^{18}$  1,5481,  $R_M$  tables 40,3,  $R_M$  obs. 40,6. Calculé Br 70,2% Trouvé Br 70,4%. Dosage de la non-saturation par l'ac. thioglycolique: 98% de VI.

*Tribromo-1,2,3-méthyl-3-butane* (VII)  $C_5H_9Br_3$  (309).  $D_4^{17}$  2,022,  $n_D^{18}$  1,5479,  $R_M$  tables 48,6,  $R_M$  obs. 48,3. Calculé Br 77,7% Trouvé Br 77,5%.

*Bromuration par le tribromure de phosphore.* A 42 g de méthylbutynol refroidi à -5°, ajouté en 1 h ½ 64 g de  $PBr_3$  en agitant (atmosphère de  $CO_2$ ). Après 14 h. de repos, hydrolysé sur la glace. Lavé et séché la couche organique. Distillé et rectifié en atmosphère de  $CO_2$ . Obtenu une fraction Eb. 88—89°,  $D_4^{18}$  1,297,  $n_D^{19}$  1,4800, limpide mais se décomposant rapidement. Teneur en Br: 46,7%. Pour le bromo-3-méthyl-3-butyn-1 (VIII), on calcule: Br 54,4%.

<sup>1)</sup> *Faworski* (C. 1940 I, 526) indique pour le dichloré qu'il a obtenu, les constantes: Eb.<sub>6</sub> 31—31,5°,  $D_{20}^{20}$  1,0939.

## Réactivité du chlorométhylbutyne (II).

*Deshalogenation.* Par chauffage 2 h. à reflux de 1,6 g de chlorométhylbutyne et de 2,8 g de pipéridine dans 50 cm<sup>3</sup> de benzène sec, il se forme 1,2 g de chlorhydrate de pipéridine. Quantité d'halogène de II fixée par la pipéridine: 64%. Le résidu d'évaporation du benzène est rouge, visqueux et soluble dans HCl 2-n. Par dissolution dans l'alcool il se sépare une poudre rougeâtre qui charbonne à environ 60°. A une température inférieure à 50°, la réaction ci-dessus ne se produit pas.

1,1442 g de chlorométhylbutyne (0,011 moles) et 1,7370 g (0,022 moles) de pyridine sont chauffés 56 h. à 150° dans un tube scellé où il a été fait un vide de 1 mm de Hg. Le mélange devient solide. Le tube contient 0,03 moles de gaz (recueilli dans une burette à gaz) qui se liquéfie à 24° sous une pression d'environ 370 mm de Hg. Le gaz donne lentement avec le réactif d'*Illosway* un précipité jaune olive. Ces caractéristiques correspondent à l'isopropénylacétylène (IX) qui est formé avec un rendement de 26%. Le solide restant dans le tube est formé de résines et d'un sel soluble dans l'eau et qui contient une quantité de Cl égale au 77,5% du Cl présent initialement dans II.

*Action du magnésium.* Dans l'éther, même après 24 h. de chauffage et addition de traces de J<sub>2</sub> ou d'un Grignard en activité, aucune réaction ne se déclenche.

Avec le magnésium amalgamé: 7 g de chlorométhylbutyne, 2 g de Mg amalgamé par HgBr<sub>2</sub> et 40 cm<sup>3</sup> d'éther sont secoués pendant 15 jours en tube scellé. La réaction est amorcée par chauffage à l'aide d'une lampe à infra-rouge. La plus grande partie du magnésium se dissout avec formation d'un précipité gris. Des dosages d'organomagnésiens dans le mélange donnent: par I<sub>2</sub> dans le benzène: 11% de la quantité maximum possible; par HCl: 3,8%; par AgNO<sub>3</sub>: 4,1%. (Une partie de I<sub>2</sub> utilisé dans le premier dosage a été consommée par des liaisons multiples.)

*Halogénéation en ω.* 5 g de chlorométhylbutyne (II) sont introduits lentement en agitant dans 110 cm<sup>3</sup> de solution contenant 9,9 g de brome et 23,2 g de KOH. Après ½ h., l'extraction à l'éther donne un liquide distillant avec décomposition partielle à 138–139°. Ce même dérivé X a été obtenu par chloruration de l'*ω*-bromo-méthylbutynol.

*Action des organomagnésiens.* 6,7 g (0,065 moles) de chlorométhylbutyne (II) sont introduits en 1 h. dans une solution à ébullition de bromure d'éthylmagnésium préparée à partir de 5 g de Mg et 22 g de bromure d'éthyle dans 40 cm<sup>3</sup> d'éther. Il se dégage 1280 cm<sup>3</sup> (0,057 moles) de gaz au cours de la réaction, soit le 92% de la quantité attendue. Après hydrolyse et extraction à l'éther, on obtient 0,5 g (rendement 8%) de diméthyl-3,3-pentyne-1 (XI) (Eb.<sub>720</sub> 71°, D<sub>4</sub><sup>18</sup> 0,729, n<sub>D</sub><sup>16,5</sup> 1,4025, P. M. par dosage argentométrique approximatif de la fonction acétylénique: 115 au lieu de 96). Cet hydrocarbure est accompagné de dérivés aromatiques (Eb.<sub>0,3</sub> 60–180°) décelés par nitration, réduction, diazotation et copulation. Les eaux-mères contiennent 0,260 ions-g d'halogène (dosage argentométrique) qui se répartissent: 0,202 moles de Br provenant de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br et 0,065 moles de Cl provenant de II, soit le 90% du Cl disponible.

Avec le bromure de butylmagnésium, une opération analogue effectuée avec 7 g (0,068 moles) de chlorométhylbutyne (II) fournit 900 cm<sup>3</sup> (0,04 moles) de gaz. Dosage de Cl<sup>-</sup> dans les eaux: 82,5% du Cl de II. Les fractions obtenues par distillation du mélange réactionnel contiennent à la fois Cl et des substances aromatiques. Aucun produit défini n'a été isolé.

La réaction avec le bromure de phénylmagnésium, dans l'oxyde de butyle à 70° pendant 4 h., n'a fourni après hydrolyse que du diphenyle et du terphenyle; le reste du mélange réactionnel n'est pas fractionnable par distillation. Les eaux d'hydrolyse contiennent le 80% du Cl de II.

Réactivité de l'*ω*-bromo-méthylbutynol (XII).

L'*ω*-bromo-méthylbutynol a été synthétisé selon le mode opératoire de Straus, Kollek & Heym<sup>1)</sup>. Contrairement aux indications de ces auteurs, le rendement n'a jamais dépassé 60%, sauf lors de l'emploi de liqueurs-mères déjà saturées en XII.

<sup>1)</sup> B. 63, 1880 (1930).

*Acétate de l' $\omega$ -bromo-méthylbutynol (XIII).* La méthode préconisée par Scheibler & Fischer<sup>1)</sup> pour l'estérification du méthylbutynol (chauffage en présence d'anhydride acétique et d'acétate de sodium sec) n'est pas applicable ici, car elle conduit à la formation de résines. Le 74% de la quantité initiale de XII est déshalogéné.

L'acétate peut être obtenu par estérification à température ordinaire. Un mélange de 10 g d' $\omega$ -bromo-méthylbutynol (XII), 20 g d'anhydride acétique et 40 mg d'acide sulfurique concentré est abandonné 4 jours à température ordinaire. Après hydrolyse, distillation et rectification, on isole une fraction de 2,5 g Eb.<sub>9</sub> 70,5—71°, D<sub>4</sub><sup>19</sup> 1,3745, n<sub>D</sub><sup>19</sup> 1,4716, Br. 40,4%. Calculé pour XIII, Br 39%; pour XII, Br 49%. D'après sa teneur en Br, la fraction obtenue est probablement un mélange à 85% de XIII et 15% de XII.

Les eaux-mères ne contiennent que le 17,7% du brome initialement présent dans XII.

*Bromo-1-chloro-3-méthyl-3-butyne-1 (X).* 30 g d' $\omega$ -bromo-méthylbutynol (XII) sont secoués avec 45 g HCl (D 1,19) pendant 5 h. Après extraction à l'éther et lavage, la distillation fournit 21,3 g de X. C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>ClBr (181,5) Eb.<sub>105</sub> 88°, D<sub>4</sub><sup>19</sup> 1,4474, n<sub>D</sub><sup>18,5</sup> 1,4907. Dosage d'halogène: échantillon 0,2121 g; AgCl + AgBr 0,3889 g. Pour X, calculé AgCl + AgBr 0,3874 g.

*$\omega$ -Pipéridyl-méthylbutynol (XV).* 6 g d' $\omega$ -bromo-méthylbutynol (XII) et 6,4 g de pipéridine sont abandonnés 8 jours à température ordinaire en tube scellé. Après reprise à l'eau et extraction à l'éther, on obtient, à côté de matières visqueuses, un solide qui, après recristallisation dans le méthanol, pèse 30 mg et se décompose à 167—175°.

C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>ON (167) Calculé N 8,4%. Trouvé N 8,1% env.

Les eaux-mères contiennent le 70% du brome initial.

Si la réaction est conduite à 70°, il n'est plus possible d'isoler de solide: la totalité du mélange réactionnel est une masse noire.

*Sel disodique du méthylbutynol.* 2,5 g de sodium en petits morceaux sont dispersés dans 50 cm<sup>3</sup> d'éther à l'aide d'un vibreur (atmosphère exempte d'air par purge à l'hydrogène). On y introduit goutte à goutte 8,15 g (0,05 moles) d' $\omega$ -bromo-méthylbutynol (XII). Après 2 h., ajouté encore 3 g de sodium et chauffé 3 h. à reflux. Décanté le sodium en excès, puis hydrolysé. Volume de gaz dégagé: 930 cm<sup>3</sup> (au lieu de 950). Na ayant réagi: 3,5 g (3,5 g). Dosage de Br dans les eaux-mères: 0,0408 ions-g (0,050). Les valeurs entre parenthèse sont les résultats qui doivent être obtenus si la salfication de XII s'est portée à la fois sur OH et sur la fonction acétylénique bromée. La bonne concordance de ces valeurs confirme l'existence de cette double réaction.

*Réaction avec le bromure de phénylmagnésium.* 16,3 g d' $\omega$ -bromo-méthylbutynol (XII) (0,1 mole) sont introduits dans une solution de bromure de phénylmagnésium préparé à partir de 5 g de Mg et 32 g (0,204 moles) de bromobenzène. Chauffé ensuite 14 h. Après hydrolyse, distillation et rectification, isolé: 0,108 moles de benzène; 0,044 moles de méthylbutynol; 0,065 moles de bromobenzène; 0,015 moles de diphenyle. Les eaux-mères contiennent 0,22 ions-g de Br<sup>-</sup> et 0,034 moles de méthylbutynol.

*Hydratation du méthylbutynol et de l' $\omega$ -bromo-méthylbutynol.* 84 g de méthylbutynol sont introduits goutte à goutte dans un mélange à ébullition de 20 g HgO, 80 g SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> conc. et 320 g d'eau. Après 2 h. de réaction, l'extraction à l'éther donne 78 g (76,5%) de méthyl-2-butanol-2-one-3 (Eb. 135—138°, D<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,959, n<sub>D</sub><sup>19</sup> 1,4017).

De façon analogue, à partir de 71 g d' $\omega$ -bromo-méthylbutynol, il a été obtenu: 18 g de produit non transformé, 8 g de bromo-méthyl-butanolone brute et 10 g de résines. Par rectification, on isole 3 g (4%) de bromo-4-méthyl-2-butanol-2-one-3 (Eb.<sub>10</sub> 91—95° D<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,498, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4941, R<sub>M</sub> tables 34,6, R<sub>M</sub> obs. 35,1<sup>2)</sup>). Teneur des eaux-mères en Br: 4,3% du Br initial.

1) B. 55, 2912 (1922).

2) Nasarow (C. 1942 I, 740) indique Eb.<sub>10</sub> 105—107°, n<sub>D</sub><sup>15</sup> 1,4845.

## RÉSUMÉ

1. L'éthynylation des aldéhydes et cétones aliphatiques et cyclaniques en solution dans le méthylal et en présence de potasse caustique solide pulvérisée, conduit aux éthynylcarbinols avec des rendements satisfaisants. Le sel formé intermédiairement est l'alcoolate de l'éthynylcarbinol.

2. Le méthyl-2-butyne-3-ol-2 peut être halogéné tant par HCl gazeux que par HBr gazeux. Divers produits mono- et polyhalogénés ont été isolés. Ils correspondent aux stades successifs des possibilités réactionnelles. Tandis que la règle habituelle relative à la saturation des triples liaisons est applicable à la chloruration, c'est celle de *Kharasch* qui régit la bromuration. Il en résulte que le mécanisme de la saturation de la triple liaison est différent dans les deux cas d'halogénéation étudiés.

3. La réactivité du chloro-3-méthyl-3-butyne-1 est caractérisée par la mobilité de l'halogène qui peut être arraché par la pipéridine, la pyridine, le magnésium amalgamé, et substitué par le bromure d'éthylmagnésium. La réactivité de la fonction acétylénique, par contre, n'est pas influencée par la présence de l'atome de chlore.

4. Chez le bromo-4-méthyl-2-butyne-3-ol-2, la fonction hydroxyle présente une réactivité normale (estérification, halogénéation, salification), tandis que la triple liaison est fortement stabilisée par la proximité de l'atome de brome. Celui-ci peut être éliminé par l'anhydride acétique (formation de résines) ou substitué par le sodium, la pipéridine ou un organomagnésien.

Institut de Chimie de l'Université, Neuchâtel.

---

## 294. Sur un nouveau facteur de la coagulation du sang, le facteur VII

par F. Duckert, A. Loeliger et F. Koller.

(14 IX 51)

La coagulation du sang s'effectue en deux stades successifs; la conversion de la prothrombine en thrombine, favorisée par des accélérateurs, et la transformation du fibrinogène en fibrine, provoquée par la thrombine. Ces dernières années les principaux travaux dans le domaine de la coagulation du sang ont porté sur la phase qui suit immédiatement la formation de la fibrine. On a déterminé la teneur du