Zeitschrift: Archives des sciences physiques et naturelles

Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève

Band: 15 (1933)

Artikel: Recherches sur la préparation de l'acide nonylique et sa réduction catalytique en aldéhyde

Autor: Paillard, H. / Demolis, A.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-740625

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 12.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

11. DELHAYE et SLUYS, *Observations ayant servi à l'élaboration de l'esquisse géologique du Congo occidental.* Ann. Soc. géol. de Belgique. Publ. rel. Congo belge. Ann. 1928-1929. Liége, 1923-24.
12. LAGOTALA, *Au sujet de l'échelle stratigraphique des calcaires du Niari.* C. R. séances Soc. Phys. et Hist. nat. Genève, vol. 49, nº 3, déc. 1932.
13. LAGOTALA, *Contribution à l'étude des dépôts quaternaires du bassin du lac de Genève.* Livre jubil. du Cinquantenaire Soc. géol. de Belgique, 1926. Voir fig. 5 er 9.

H. Paillard et A. Demolis. — *Recherches sur la préparation de l'acide nonylique et sa réduction catalytique en aldéhyde.*

Parmi les divers procédés de préparation des aldéhydes, ceux partant des acides correspondants, corps facilement accessibles, présentent un grand intérêt pratique et ont fait l'objet de nombreux travaux. Les méthodes permettant de réaliser cette transformation sont très variées; l'une des plus employées est celle de Bouveault [1] qui consiste à réduire l'acide (ou plutôt son éther éthylique) en alcool et à déshydrogéner ce dernier par voie catalytique. Plusieurs auteurs parmi lesquels nous citerons Sabatier, Grignard, Rosenmund et leurs collaborateurs [2] ont préparé divers aldéhydes à partir des acides ou de dérivés simples de ceux-ci par catalyse; ces procédés pouvant être rendus continus sont très séduisants, mais aucun d'entre eux n'est d'application absolument générale. Aussi des recherches systématiques sur ces méthodes catalytiques en phase gazeuze permettraient de préciser l'influence de différents facteurs (température, vitesse de circulation, nature du catalyseur, etc.) entrant en jeu et éventuellement d'améliorer certains rendements.

[1] BOUVEAULT et BLANC, C. R. *136*, 1676; *137*, 60 (1903).

[2] SABATIER et MAIHLE, C. R. *154*, 561 (1912); *158*, 986 (1914); SABATIER, *La catalyse en chimie organique*, Paris, Béranger, 1920.
ROSENMUND et ZETSCHE, B. *51*, 594 (1918); B. *54*, 425, 638 (1921).
GRIGNARD, MINGASSOU, C. R. *185*, 1173 (1927).
GRIGNARD et ESCOURROU, C. R. *177*, 93 (1923); *180*, 1883 (1925).

C'est dans ce but que nous nous sommes occupés de la réduction de l'acide nonylique. Ce produit s'obtient aisément par fusion alcaline de l'acide undécylénique; d'autre part ses propriétés physiques ainsi que celles de son aldéhyde et de l'alcool correspondant, permettent des manipulations simples et la catalyse sous pression réduite sans avoir à craindre de trop grandes pertes par entraînement dans la canalisation de vide. La bibliographie ne donne que peu de renseignements sur la préparation de l'acide nonylique; quant à sa réduction catalytique elle a fait l'objet des travaux de Sabatier et Maihle [1]: ces auteurs ont obtenu des rendements de 70% en aldéhyde par leur méthode utilisant les vapeurs d'acide formique comme réducteur et une traînée d'oxyde manganeux comme catalyseur, la température étant de 360° environ. L'emploi d'oxyde de titane permet d'arriver à un rendement de 85%, mais ce corps s'encrasse rapidement et ne tarde pas à perdre son activité. Enfin il est d'une préparation plus délicate que l'oxyde manganeux que l'on obtient aisément dans le tube à catalyse même par simple chauffage de carbonate de manganèse précipité.

Ces procédés ne semblent pas être entrés dans la pratique industrielle où l'aldéhyde nonylique sert comme parfum. En effet dans la méthode de Sabatier, il se forme accessoirement une certaine quantité d'heptadécanone, ce qui correspond à une perte définitive d'acide nonylique. En revanche, la réduction selon Bouveault donne comme seuls produits de la réaction du nonanol et de l'acide nonylique régénéré; l'alcool est facilement déshydrogéné en nonanal avec un rendement presque quantitatif et l'acide régénéré peut servir à de nouvelles opérations. Toutefois nous avons repris le travail de Sabatier et de Maihle et si nous n'avons pu que confirmer les rendements de ces auteurs, nous avons précisé les conditions d'obtention de l'acide nonylique par fusion alcaline de l'acide undécylènique et faire quelques observations sur la réduction catalytique elle-même.

[1] SABATIER et MAIHLE, *loc. cit.*

Partie expérimentale.

Préparation de l'acide nonylique: Opérée selon les données de la méthode classique de Kraft [1] qui consiste à fondre l'acide undécylénique avec 3-4 fois son poids de potasse caustique. Il se forme du nonylate et de l'acétate de potassium et de l'hydrogène qui se dégage vivement en produisant d'abondantes mousses. La température de réaction, la durée de l'opération et leur influence sur le rendement n'ayant pas fait, à notre connaissance du moins, l'objet d'une recherche critique, ce sont ces deux facteurs qui ont retenu notre attention. Enfin dans un but d'économie nous avons cherché à remplacer la potasse par la soude caustique ou par un mélange des deux; nous avons constaté que la nature de l'alcali cause également de très grandes modifications du rendement. Le tableau suivant résume quelques-unes de nos observations:

TABLEAU I.

Acide C_{11}	KOH	NaOH	Durée	Temp.	Acide C_9	Rdt.
gr	gr	gr	min	°	gr	%
250	500	500	165	450	65	30
250	500	500	45	450	135	63
200	—	1000	45	450	35	20
260	1000	—	40	350	150	68
250	750	—	35	350	165	77

Pratique de la fusion: Placer 250 gr d'acide undécylènique et 750 gr de potasse caustique granulée dans une marmite de 5 litres, chauffée à feu nu et pourvue d'un très bon agitateur mécanique ($^1/_5$ de HP). Chauffer jusqu'à fusion en remuant continuellement; il se dégage de la vapeur d'eau, puis la masse devient fluide et se met à mousser à tel point qu'elle tend à déborder du récipient. Ce phénomène se manifeste au bout de 20-25 minutes; la température est alors de 350-360°. Maintenir le chauffage en le modérant pendant encore 10 minutes,

[1] KRAFT, B. *10*, 2034 (1877); B. *15*, 1691 (1882).
BECKER, B. *11*, 1413 (1878).

laisser refroidir et reprendre par l'eau bouillante. La solution alcaline résultante est filtrée sur amiante, concentrée au volume de 4 litres environ et acidulée par l'acide chlorhydrique jusqu'à réaction nette au Congo. Séparer l'acide nonylique brut par décantation après une nuit de repos et le purifier par distillation sous pression réduite. On obtiendra dans ces conditions 165 gr d'acide nonylique passant entre 133 et 136° sous 8 mm.

Réduction catalytique par l'acide formique: Nous avons travaillé dans un appareil analogue à ceux utilisés souvent au Laboratoire de chimie technique pour l'étude de diverses catalyses. Le tube laboratoire en Pyrex contenant le catalyseur est légèrement incliné et chauffé électriquement. L'acide nonylique et l'acide formique (à 90%) sont introduits à son extrémité supérieure à l'aide de deux entonnoirs à robinet; l'extrémité inférieure est reliée à un réfrigérant suivi d'un ballon récepteur des produits de la catalyse; pour les essais sous pression réduite ce dernier est connecté à un manomètre et à une trompe à eau.

L'analyse du mélange recueilli dans le récepteur se fait par simple fractionnement dans un ballon de Ladenburg; sous 8 mm l'acide nonylique passe à 133° et l'aldéhyde à 80°; l'heptadécanone constitue le résidu de la distillation; elle a été identifiée par son point de fusion (50°) après recristallisation dans le méthanol. Lors de quelques essais nous avons précisé davantage la nature de l'aldéhyde en préparant sa semi-carbazone; celle-ci a toujours accusé le point de fusion (100°) de la semicarbazone du nonanal.

Essai préliminaire: En employant une traînée de carbonate manganeux pur du commerce de 40 cm de longueur, 10 gr d'acide nonylique et 20 gr d'acide formique par heure, nous avons obtenu 6 gr de nonanal, soit un rendement de 65% à la température de 360° ce qui confirme en somme les observations de Sabatier et Maihle.

L'emploi d'un catalyseur pulvérulent présentant des inconvénients pratiques et rendant presque impossibles les essais sous pression réduite, nous avons procédé à diverses opérations avec des catalyseurs précipités sur des « supports » tels que la pierre ponce et le gel de silice.

Essais avec des catalyseurs sur supports: La pierre ponce granulée et le gel de silice servant de supports sont imprégnés de nitrate de manganèse; on traite ensuite ce matériel soit par l'ammoniaque, soit par le carbonate d'ammoniaque et on le sèche à 100°. La masse est ensuite introduite dans le tube laboratoire et portée à la température d'utilisation (330° à 360°) pendant 2 heures de manière à réaliser la conversion des dérivés du manganèse en oxyde manganeux; la longueur de la couche de catalyseur est de 40 cm sur un diamètre de 20 mm; sa teneur en oxyde est de l'ordre de 15%.

Le tableau suivant résume nos observations:

TABLEAU II.

Cat.		Pression	Duree	Tem-pér.	Acide C_9 mis en œuvre	Ald. C_9 re-cueilli	Cét. C_{17}	Rdt.
Support	Précipité comme							
			h.	°	gr	gr	gr	%
1. Ponce	$Mn(OH)^2$	atm.	1	360	10	0	1	0
2. Gel	$MnCO_3$	»	1 ½	373	15	0	10	0
3. Gel [1]	»	»	3	370	15	1	3	7
4. Ponce	»	»	3	330	15	9,5	3	70
5. Ponce	»	25 mm	3	330	15	3,5	0,5	26
6. Ponce	»	1200 mm	½	330	2,5	1,4	—	62

Bien que le gel de silice exerce une action défavorable, les deux expériences que nous avons faites avec un catalyseur préparé sur ce support montre le rôle de la durée de contact sur les propotions relatives du nonanal et d'heptadécanone; nous avons remarqué qu'au dessous de 360° cette masse de contact était inactive.

Les essais sur la pierre ponce montrent qu'avec une durée suffisante les rendements sont aussi bons que ceux obtenus avec une traînée de carbonate manganeux. La pression réduite exerce une influence nettement mauvaise, tandis qu'une pression supérieure à l'atmosphère ne semble pas devoir modifier sensi-

[1] Catalyseur renouvelé à chaque opération; provenaient dans les deux cas de la même préparation.

blement les résultats; l'essai que nous avons fait à ce sujet est cependant trop court pour qu'il soit possible d'en tirer d'autres conclusions. L'oxyde manganeux obtenu à partir de l'hydrate ne semble pas du tout propre à cette catalyse. Notons pour terminer que la quantité d'acide formique mise en œuvre pour chaque expérience est sensiblement le double de celle d'acide nonylique utilisé.

Durée du catalyseur: Un catalyseur à base de carbonate manganeux précipité sur ponce ne possède son activité maximum que lorsque le mélange réactionnel a circulé dans le tube laboratoire; avec notre appareillage cet état était atteint en 1 h. ½ environ. L'activité se conserve bien; c'est ainsi qu'après une vingtaine d'heures de service dans des conditions variées, nous avons pu reproduire toujours sur le même catalyseur l'essai 4 par lequel nous avions débuté.

Réduction avec un mélange équimoléculaire $CO + H_2O$.

Lorsqu'on emploie l'acide formique comme réducteur selon la méthode de Sabatier et Maihle, ce corps se décompose à la surface du catalyseur (MnO, TiO_2) en $CO + H_2O$. La thorine qui, à côté de ce dédoublement, provoque d'autres décompositions [1] (ex: $H.\ COOH = CO_2 + H_2$) est inférieure dans ce cas comme agent catalytique. On peut d'autre part suivre la marche de la transformation d'un acide en aldéhyde en mesurant la quantité d'oxyde de carbone qui se dégage et dont une partie est utilisée pour la réduction.

Nous avons pensé qu'il serait intéressant de tenter un essai où l'acide formique serait remplacé par un mélange équimoléculaire d'oxyde de carbone et de vapeur d'eau. L'expérience réalisée à 330° avec un bon catalyseur d'oxyde de manganèse n'a donné que de l'heptadécanone et de l'acide nonylique ayant échappé à la réaction.

[1] SABATIER et MAIHLE, *loc. cit.*

Résumé et conclusions.

Nous avons rappelé quelques méthodes de réduction des acides en aldéhydes en insistant plus spécialement sur celle de Sabatier et Maihle.

Nous avons fait la préparation de l'acide nonylique par fusion alcaline de l'acide undécylénique et précisé quelques facteurs (durée, température et nature de l'alcali) exerçant une grande influence sur le rendement.

Nous avons reproduit les expériences de Sabatier et Maihle sur la réduction de l'acide nonylique en nonanal par l'acide formique en présence d'oxyde manganeux comme catalyseur; les données de ces auteurs sont confirmées. Nous avons en outre préparé de diverses manières des catalyseurs sur supports et étudié leur comportement.

Nous avons tenté un essai de réduction dans lequel l'acide formique était remplacé par le mélange $CO + H_2O$; dans nos conditions d'expérience, il a été négatif.

Genève. Laboratoires de Chimie théorique et de Chimie technique de l'Université.

G. Tiercy et Max Bouët. — *Note sur les dépressions sud-alpines.*

1. — On sait combien l'aérodynamique alpine est complexe. Les Alpes constituent, dans l'Europe centrale, un « point singulier » (disons plutôt un « domaine singulier ») dans le champ de pression et dans le champ de mouvement de l'air. L'influence du relief alpin sur le comportement des fronts est évidente; mais comment cette influence procède-t-elle ?

Les observations ont fait connaître la suite des événements dont les Alpes sont le siège lors du passage d'une perturbation sur l'Europe septentrionale; on peut les résumer comme suit:

1° Phase de fœhn avec coin de haute pression sur le versant Sud; 2° changement rapide du sens du gradient de pression normal à la chaîne; 3° effet de barrage, et coin de haute pression