Conclusion. — Les cétones saturées sont autoxydables en présence de phtalocyanine de nickel à des températures de l'ordre de 120°-130° et conduisent à des α-dicétones et, en proportions plus élevées, à des produits de coupure, aldéhydes et acides.

(1) PAQUOT, *Autoxydation et oxydation par l'oxygène catalysés par les phtaloeganiques des carbures éthyléniques et benzéniques.* Masson, Paris, 1943. — (2) JENKINS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, 57, 2733. — (3) RILEY, *Chem. Soc.*, 1932-1879.

(Laboratoire de Chimie
de l'École Normale Supérieure.)

N° 69. — Nota de laboratoire au sujet d'un mode de préparation des cymènes; par M. BRUN (28.2.44).

Dans un travail paru au Bulletin (1) G. Desseigne donne un procédé de préparation des cymènes. Ce mode opératoire consiste à faire réagir l'isopropanol sur le toluène en présence d'H_2SO_4 à 78 0/0, puis à désulfoner le mélange des cymènes formés par un courant de vapeur d'eau à 160°. Cette dernière modification apportée au mode opératoire de Hans Meyer et Konrad Bernhauer (2) a permis à l'auteur d'obtenir un rendement de 82 0/0 de la théorie par rapport à l'isopropanol mis en œuvre (le rendement, sans la désulfonation, ne dépasserait pas 35 0/0).

En employant la méthode préconisée par Desseigne pour préparer de l'acide cymène sulfonique, nous avons constaté que, contrairement aux résultats obtenus par cet auteur, les cymènes formés sont presque entièrement à l'état libre, c'est-à-dire en solution dans l'excès de toluène. Il suffit, quand la réaction est terminée, de verser le produit dans une grande quantité d'eau glacée, de décanter la couche toluénique et laver avec une solution de CO_3Na_2 à 10 0/0. La rectificatoin avec une colonne Robert, permet de séparer les cymènes du toluène en excès et des diisopropyltoluènes.

On obtient de cette façon et directement un rendement de 80 à 82 0/0 de la théorie par rapport à l'isopropanol mis en œuvre.

La désulfonation par un courant de vapeur à 160° n'est donc pas utile.

D'autre part, nous avons pu constater, après différents essais, que l'on peut réduire sensiblement la quantité d'H_2SO_4 à 78 0/0 sans que le rendement soit amoindri.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Nous employons comme appareillage un ballon de 5 litres à 3 tubulures avec agitateur mécanique, réfrigérant à reflux, ampoule à robinet et thermomètre plongeant dans la masse. Dans le ballon on introduit :

Toluène	1.600 g
H_2SO_4 à 78 0 0.....	2.600 g

On met l'agitateur en marche, chauffe à 70° et ajoute, par l'ampoule, en 1 heure :

Isopropanol.....	460 g

Après introduction, on agite encore pendant 3 heures à 70°, puis termine par un chauffage de 1 heure à 100°. Après refroidissement, on verse la masse dans une grande quantité d'eau glacée, décante et lave la couche toluénique avec une solution de CO_3Na_2 à 10 0/0. On rectifie avec une colonne Robert.

Le rendement atteint 80 à 82 0/0 de la théorie.

Eb : 174°-176°, d_{15} : 0,870; $n_{D_{20}}$: 1,4959.

Par le même procédé, nous avons pu préparer avec de bons rendements, en faisant varier légèrement la température de réaction, les produits suivants :

Butylbenzène,
Iso-butylbenzène,
Butyltoluène,
Iso-butyltoluène,
Propylbenzène,
Iso-propylbenzène.

(1) G. DESSEIGNE, *Bulletin de la Société chimique*, avril 1935. 2, 5e série, n° 4, p. 617. — (2) Hans MEYER et Konrad BERNHAUER, *Monatsch. Chem.*, 1929, p. 53-54; 721-752.