

Tableau III. *Comparaison des constituants polystyrène et polyester séparés par extraction ou par hydrolyse à partir de l'échantillon C*

	Fraction Polyester		Fraction Polystyrène	
	Taux en %	$[\eta]$	Taux en %	$[\eta]$
Polymère engagé		29,5		
Hydrolyse	35		65	75,4
Extraction	31	23,8	69	76,4

Conclusions. – Il semble bien que la synthèse décrite permette de préparer un mélange contenant à côté d'homopolyester et d'homopolystyrène, un polystyrène greffé, à l'une de ses extrémités au moins, d'un chaînon polyester.

D'autre part, il semble que l'isopropanol détache les greffons polyester du tronc polystyrène, et les mesures de viscosité faites font croire que la rupture a lieu sensiblement à la charnière des deux séquences.

Nous tenons à remercier bien sincèrement ici la SOCIÉTÉ D'ELECTROCHIMIE D'UGINE de l'aide matérielle qu'elle a accordée à l'un d'entre nous (J. V.), lui permettant ainsi de mener à bien ce travail.

RÉSUMÉ

On décrit un nouvel exemple de polymère greffé dont il semble possible de détacher les greffons par la simple action d'un solvant sélectif.

Ecole Supérieure de Chimie, Mulhouse

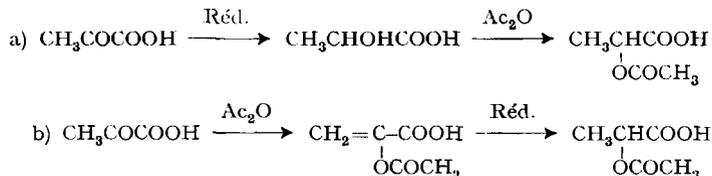
103. Sur la dismutation de l'acide pyruvique par l'anhydride acétique

par Jacques Monnin

(30 III 61)

Dans un précédent mémoire¹⁾ nous avons constaté que l'action de l'anhydride acétique sur l'acide pyruvique produisait une quantité appréciable d'acide O-acétyllactique, principalement sous forme d'anhydrides.

Pour interpréter cette réaction inattendue, nous avons pensé d'abord à une réduction de l'acide pyruvique suivie d'une acétylation par l'anhydride acétique, ou vice versa, selon les schémas a) ou b).



¹⁾ J. MONNIN, *Helv.* 43, 1733 (1960).

Mais sans nous arrêter au problème de savoir qui pourrait être le donneur d'hydrogène nécessaire pour les dites réactions, nous pouvons écarter cette hypothèse car le reste acétyle du produit final ne provient pas de l'anhydride acétique ajouté! Cela ressort de deux constatations: 1) lors de l'emploi d'anhydride acétique marqué l'acide O-acétyllactique est pratiquement exempt de ^{14}C ; 2) on obtient de l'acide O-acétyllactique même lorsqu'on remplace l'anhydride acétique par de l'anhydride propionique ou butyrique²⁾.

Voici les conditions expérimentales³⁾ fournissant l'acide O-acétyllactique avec un rendement optimum.

Acide O-acétyllactique. 0,5 mole d'acide pyruvique⁴⁾ diluée par addition de 6 g de toluène⁵⁾ est chauffée à forte ébullition. Dans cette solution on verse lentement, en l'espace de 3 h, 0,1 mole d'anhydride acétique, puis chauffe encore à reflux pendant 2 h. On obtient 20 g (rdt 61%) d'acide O-acétyllactique, Eb. 94–95°/1 Torr, F. 41–43°. Litt. ⁶⁾: Eb. 101°/1,8 Torr. A l'hydrogénation catalytique (acide acétique + Pd/charbon actif) il n'y a pas d'absorption d'hydrogène. Le spectre IR. est identique à celui d'un échantillon d'acide O-acétyllactique, obtenu par acétylation de l'acide lactique.

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ (132) Calc. C 45,45 H 6,06 p. équ. 132 Tr. C 45,41 H 5,98 p. équ. 132

Dérivés (préparés selon les conditions habituelles de synthèse). – *Chlorure d'acide.* Eb. 52–53°/10 Torr, $d_4^{18} = 1,196$, $n_D^{18} = 1,4245$. Litt. ⁷⁾: Eb. 56°/11 Torr, $d_4^{17} = 1,1920$, $n_D^{17} = 1,4241$.

Anilide. F. 120–121°. Litt. ⁷⁾: 121–122°. Pas de dépression par mélange avec un anilide synthétisé à partir d'acide lactique.

Formation d'acide O-acétyllactique en présence d'anhydride acétique marqué. Pour ces essais, de l'anhydride acétique-[1- ^{14}C] (0,5 mc)⁸⁾ a été mélangé à l'anhydride acétique inactif. La réaction a été conduite comme indiqué plus haut. Les échantillons ont été brûlés à sec et le CO_2 transformé en BaCO_3 . Le comptage a été effectué sur le carbonate (en couche d'épaisseur infinie, 35 mg/cm²) avec un compteur de GEIGER «Tracerlab» à fenêtre mince.

Des essais d'acétylation de l'acide pyruvique effectués avec de l'anhydride acétique-[1- ^{14}C] selon la méthode générale décrite dans un précédent mémoire¹⁾ ont permis de démontrer que la

Composé	Cpm/mmmole	% Radioactivité
anhydride acétique	23,5 · 10 ³	100
<i>acide O-acétyllactique</i>		
brut	1,6 · 10 ³	7
après purification	0,5 · 10 ³	2,1
témoin ^{a)}	0,4 · 10 ³	1,7
^{a)} acide O-acétyllactique inactif chauffé 5 h à reflux avec son poids d'anhydride acétique-[1- ^{14}C] (même activité que celle utilisée pour l'essai de dismutation)		

²⁾ En présence d'anhydrides benzoïque ou maléique et dans les mêmes conditions expérimentales, seuls 2–5% de l'acide pyruvique sont dismutés.

³⁾ Les F. ont été déterminés au bloc KOFLER et sont corrigés. Les analyses centésimales ont été effectuées par nos soins.

⁴⁾ Avant chaque essai l'acide pyruvique utilisé fut soigneusement distillé dans une grande colonne.

⁵⁾ Ou d'un autre solvant inerte d'Eb. approprié pour maintenir la température du mélange réactionnel entre 115 et 125°.

⁶⁾ M. L. FEIN & C. H. FISHER, Ind. Eng. Chemistry 40, 537 (1948).

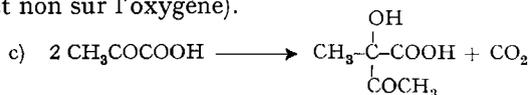
⁷⁾ R. ANSCHÜTZ & N. BERTRAM, Ber. deutsch. chem. Ges. 37, 3972 (1904).

⁸⁾ Radiochemical Centre, Amersham.

«fraction lourde» ne contenait qu'environ 30% de restes acétyle marqués, ce qui signifie que les 70% restants n'ont pas l'anhydride acétique pour origine. L'acide O-acétyllactique isolé ne contenait pratiquement pas de carbone-14. Quant à l'anilide obtenu après chloruration, puis amidation de la «fraction lourde», il contenait, après 5 cristallisations dans un mélange de benzène-ligroïne, environ 8% d'anilide non saturé, ce qui est conforme aux résultats d'alors, obtenus par hydrogénation catalytique.

L'anhydride acétique joue donc uniquement le rôle de catalyseur dans une réaction qui doit dès lors ne porter que sur l'acide pyruvique lui-même.

Or, on connaît une réaction biochimique intéressante par son analogie avec la nôtre: sous l'action d'un ferment contenu dans certains levures et bacilles l'acide pyruvique est dismuté en acide α -acétyllactique (méthyl-2-hydroxy-2-butanone-3-oïque) avec formation de CO_2 ⁹⁾, selon c). Cet acide C-acétyllactique diffère de celui obtenu dans notre réaction par la position du groupement acétyle (fixé sur le carbone α de l'acide lactique et non sur l'oxygène).



A notre connaissance, la transformation directe de l'acide pyruvique en acide O-acétyllactique n'a encore jamais été décrite; cette surprenante dismutation chimique de l'acide pyruvique est une nouvelle illustration de la complexité du chimisme de cet acide.

Sans pouvoir nous prononcer de façon formelle sur le mécanisme de cette réaction de dismutation de l'acide pyruvique en acide O-acétyllactique et CO_2 , nous pouvons cependant écarter l'hypothèse d'une décarboxylation de l'acide pyruvique avec formation d'éthanal moléculaire qui s'ajouterait à une autre molécule d'acide pyruvique. En effet, nous n'avons jamais observé la présence d'éthanal dans le milieu réactionnel. En outre, en faisant arriver un courant d'éthanal dans le milieu, dans le but de favoriser la formation d'acide O-acétyllactique, nous avons toujours observé une diminution du rendement en acide O-acétyllactique.

Introduit dans le milieu réactionnel en faible quantité (1-5 moles pour 100 d'acide pyruvique) l'éthanal diminue les rendements de 3 à 8% environ. En plus grande quantité l'éthanal bloque rapidement la réaction de dismutation. En effet, à ce moment il réagit avec l'anhydride acétique et l'acide pyruvique pour donner du diacétate d'éthylidène et du diacétate mixte pyruvo-acétique¹⁰⁾, jusqu'au moment où l'anhydride acétique a disparu du milieu. A ce moment l'acide pyruvique ne réagit plus.

D'ailleurs, dans la réaction biochimique c) citée, la présence d'acétaldéhyde s'oppose, comme dans notre cas, à la formation de l'acide lactique acétylé¹¹⁾. Différents auteurs¹²⁾ ont supposé la formation d'un composé intermédiaire dans le processus de

⁹⁾ E. JUNI, *J. biol. Chemistry* **195**, 715 (1952); Y. KOBAYASHI & G. KALNITSKY, *ibid.* **211**, 473 (1954).

¹⁰⁾ Par chauffage d'un mélange d'acide pyruvique, d'anhydride acétique et d'éthanal, A. WOHL & R. MAAG, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **43**, 3291 (1910), avaient déjà obtenu le diacétate mixte pyruvo-acétique, identifié plus tard par A. KIRMANN, *C. r. hebdom. Séances Acad. Sci.* **190**, 750 (1930); **194**, 1944 (1932).

¹¹⁾ E. JUNI & G. A. HEYM, *J. biol. Chemistry* **218**, 365 (1956).

¹²⁾ Pour plus de détails et références, consulter: D. E. METZLER dans «The Enzymes» (P. D. BOYER, H. LARDY & K. MYRBÄCK, eds) 2^e éd., Vol. II, Chap. 9, pp. 318-335. Academic Press, New York 1960; voir aussi: B. VENNESLAND dans «Encyclopedia of Plant Physiology» (W. RUHLAND, éd.), Vol. XII/1, pp. 479-493. Springer-Verlag, Berlin 1960.

cette dismutation enzymatique: l'«acétaldéhyde activé» («active acetaldehyde»). Ce composé instable proviendrait de la décarboxylation de l'acide pyruvique et serait lié à l'enzyme (diphosphothiamine), lequel jouerait le rôle de support. Cet «acétaldéhyde activé» pourrait, suivant les conditions du milieu et la nature de l'enzyme, soit s'oxyder pour donner de l'acide acétique, soit s'additionner sur l'acétaldéhyde pour donner de l'acétoïne, oxydable en diacétyl, etc. Dans l'exemple ci-dessus, il se fixerait sur le carbone α d'une deuxième molécule d'acide pyruvique pour donner l'acide α -acétyllactique.

Nous pensons qu'il n'est pas exclu qu'un tel mécanisme ait lieu également dans notre réaction de dismutation chimique. Il suffirait d'admettre que l'anhydride acétique joue le rôle de support à l'«acétaldéhyde activé» et que les conditions du milieu favorisent sa fixation sur l'oxygène du carbonyle de l'acide pyruvique.

Nous remercions MM. les professeurs A. PERRET et CH. G. BOISSONNAS des facilités qu'ils nous ont accordées dans ce travail.

RÉSUMÉ

Chauffé en présence d'anhydride acétique ou d'un autre anhydride d'acide aliphatique, l'acide pyruvique est dismuté en acide O-acétyllactique et CO_2 .

Laboratoires de chimie organique et de chimie physique,
Université, Neuchâtel

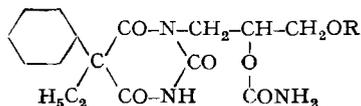
Errata

Helv. 44, 102 (1961), Abhandlung Nr. 13 von K. CLUSIUS, F. ENDTINGER & K. SCHLEICH. Die Gleichung 6 muss richtig lauten:

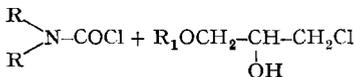
$$\dots \approx \hat{p}_S \left(-\frac{8,092}{T^2} + \frac{0,236}{T} - 1,522 \cdot 10^{-3} \right).$$

Gegenwärtig steht das erste Minuszeichen vor der Klammer, was falsch ist.

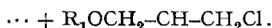
Helv. 44, 108 (1961), mémoire n° 14 de PH. GOLD-AUBERT & E. GYSIN. Tableau 6, la formule générale exacte est:



et le composé LII a pour R: $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$. – P. 109, lire partout XLVII et XLVII bis resp., à la place de XXXVII et XXXVII bis resp. – P. 110, équation (2), lire:



à la place de



Helv. 43, 1218 (1960), Abhandlung Nr. 155 von INGRID SCHMIDT, P. WASER, H. SCHMID & P. KARRER. Textzeile 2 und 3 von unten, lies: Absorptionsmaximum bei 253,5 $m\mu$, anstatt 259 $m\mu$. – Figurenunterschrift, lies: $c = 1,36 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, anstatt $c = 1,36 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.