

Le glyoxal, une molécule très fonctionnelle...

II. Utilisations industrielles *

par G. Mattioda ¹, B. Métivier ¹
et J.-P. Guetté ²

(¹ Société Française Hoechst, ² Professeur au CNAM, Paris) **

La grande variété des utilisations industrielles du glyoxal provient de la réactivité élevée de ce dialdéhyde dont les groupes carbonyles sont activés du fait de leur proximité réciproque **. Cette réactivité du glyoxal, associée à sa faible dimension moléculaire, le destine à être utilisé comme agent de réticulation de macromolécules convenablement fonctionnalisées.

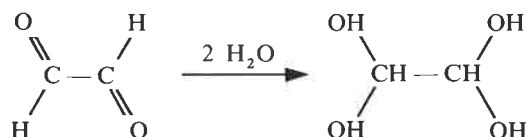
D'autre part, la réaction de Cannizzaro interne transforme le glyoxal en acide glycolique ce qui lui confère des propriétés mises à profit pour l'obtention de gels de silice.

Enfin, les hydrates de glyoxal possèdent un caractère hydrophile élevé et une très basse tension de vapeur.

Ces propriétés sont mises à profit dans les très nombreuses applications que nous allons passer brièvement en revue.

I. Applications industrielles liées à l'activation des fonctions carbonyles du fait de leur proximité

En solution aqueuse acide ou neutre, les fonctions carbonyles du glyoxal sont stabilisées sous forme de bis-gemdiol :



Ce bis-gemdiol est très sensible aux attaques nucléophiles conduisant à des dérivés disubstitués symétriques ou, avec excès du réactif, à des dérivés tétrasubstitués particulièrement stables.

Lorsque l'agent nucléophile est intégré dans des chaînes de protéines, d'acides nucléiques, de kératine, de gélatine ou bien encore de cellulose, d'alcool polyvinylique, de polyacrylamides, de certains condensats à base de mélamine ou d'urée, il en résulte des réticulations entre chaînes.

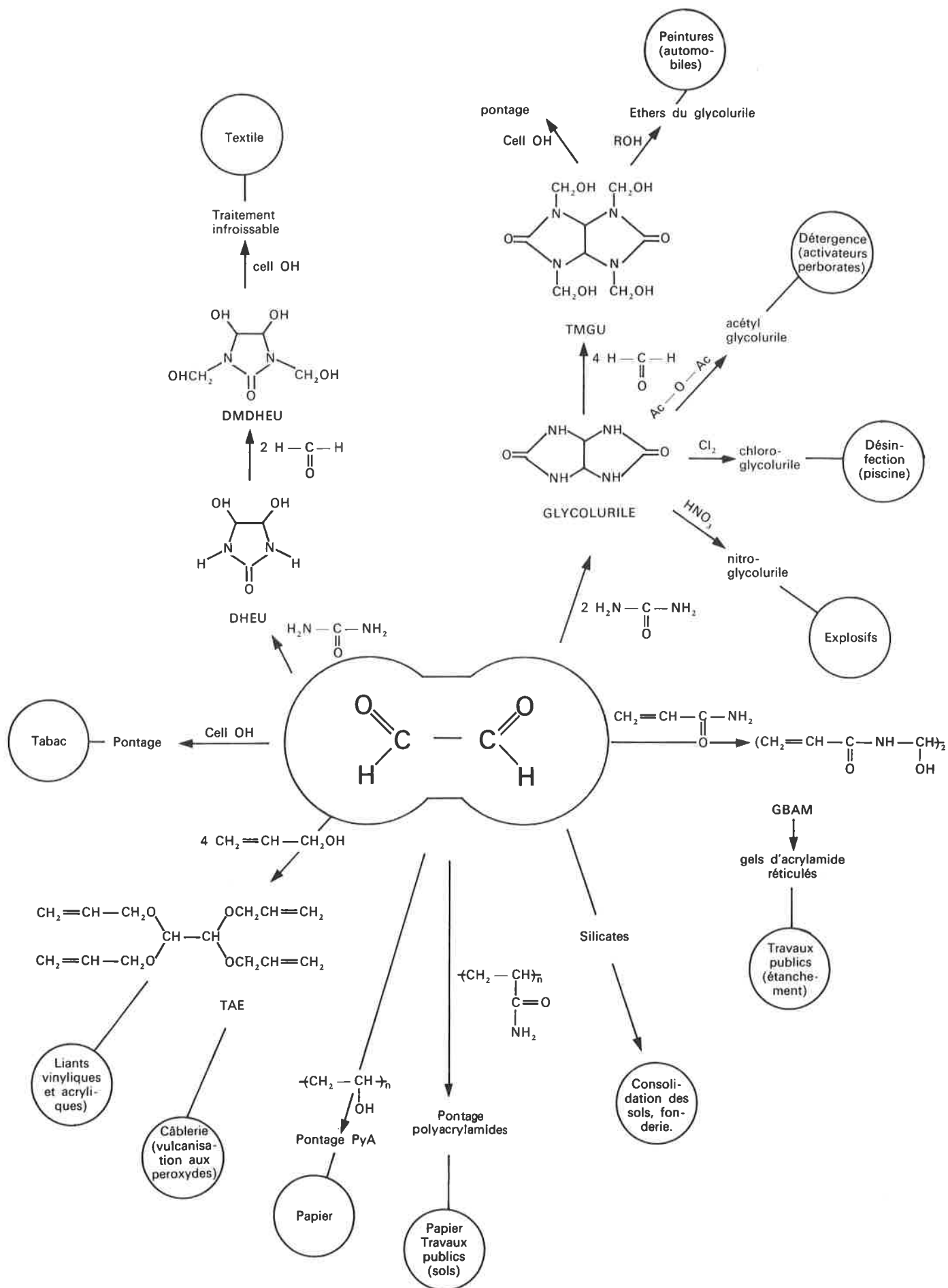
Dans le cas de la cellulose, le glyoxal fournit d'abord des hémiacétals peu stables, puis des acétals qui confèrent à ces réticulations un caractère « permanent » (1).

Les industries papetière, photographique et du tabac sont les principales utilisatrices des matériaux réticulés par le glyoxal. La très basse tension de vapeur des solutions de glyoxal ainsi que leur faible toxicité constituent des avantages certains dans ces industries par rapport au formol.

Les inconvénients liés à l'emploi du formol, auxquels les utilisateurs sont de plus en plus sensibles, conduisent à rechercher

* 1^{re} partie : (L'actualité chimique, 1982, 5 (Mai), 23.

** Les auteurs remercient les collaborateurs du C.N.A.M. et de la Société Française Hoechst qui ont contribué à l'élaboration de ce document.



Exemples d'application du glyoxal comme réticulant dans diverses industries

Par exemple, le tétraallyloxyéthane peut être copolymérisé avec des monomères acryliques pour donner des adhésifs sensibles à la pression (23) ou être utilisé comme coagent de vulcanisation aux peroxydes de copolymères éthyléniques.

I.4. Industrie des travaux publics

Les polymères d'acrylamide réticulés par le glyoxal sont utiles pour l'étanchement et la stabilisation des sols (25 à 27).

I.5. Industrie photographique

Excellent durcisseur de la gélatine, le glyoxal peut être utilisé à cette fin en association avec le formol (28).

Les produits de réaction du glyoxal avec des glycols-1,2 sont capables de régénérer le glyoxal *in situ* et sont utilisables comme agent de durcissement photographique (29).

La combinaison bisulfite du glyoxal peut être utilisée pour stabiliser les colorants des papiers couleurs exposés (30).

I.6. Industrie du cuir

Le tannage au moyen d'un système formol-dialdéhyde permettrait l'obtention des peaux blanches ne subissant qu'un très faible jaunissement (31).

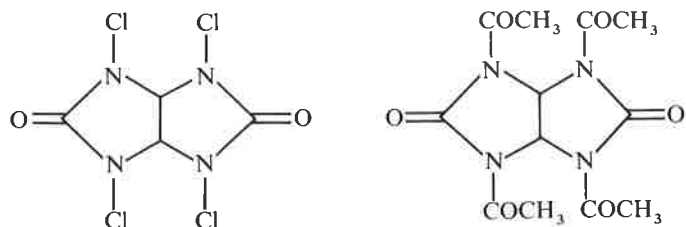
Des dérivés résultant de réactions d'aldolisation entre le glyoxal et l'isobutyraldéhyde ont été proposés comme agents de tannage pour les peaux de veaux (32).

I.7. Industrie du traitement des eaux

Le glycoluril peut être halogéné sur les fonctions carbamoyles. Les dérivés N-chlorés possèdent des propriétés bactéricides, leur hydrolyse libérant du chlore « actif », cette propriété peut être mise à profit notamment pour le traitement des eaux de piscines (33).

I.8. Industrie de la détergence

Le perborate de sodium est l'agent blanchissant couramment utilisé dans les lessives. Comme il n'agit qu'à partir de 80 °C, on a cherché à l'activer pour le rendre plus efficace à plus basse température. Le mode d'activation, qui a donné jusqu'à présent les meilleurs résultats, consiste à mettre le perborate en solution en présence de composés ayant des groupes acétyles. On a alors formation de percomposés ayant une activité blanchissante dès 40 °C. Le dérivé tétraacétyl du glycoluril peut donc permettre dans ce sens une économie d'énergie par abaissement de la température de lavage (34, 35).



I.9. Industries pharmaceutique et phytosanitaire

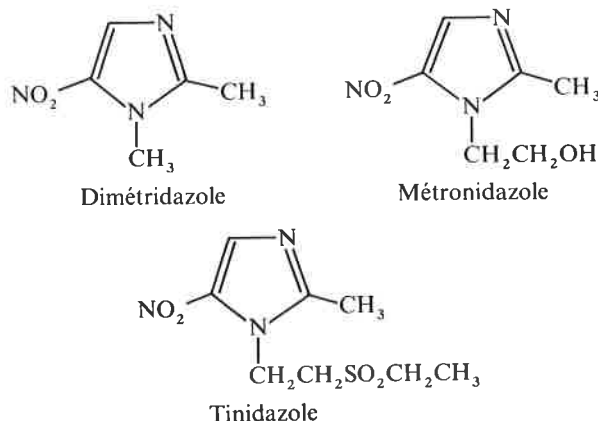
Ces industries offrent des débouchés très importants pour le glyoxal qui intervient comme synthon à 2 carbones dans plusieurs synthèses qui présentent le plus grand intérêt industriel.

La synthèse des imidazoles selon Debus est, de loin, la plus représentative (36).

Le cycle imidazolique confère une grande stabilité chimique et thermique aux molécules qui le comportent.

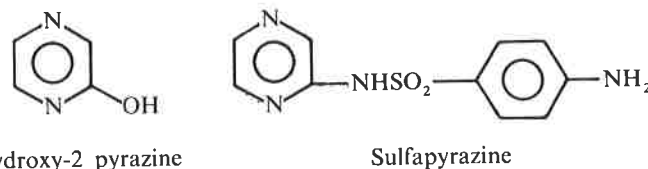
Un groupe homogène d'antibiotiques actifs sur la sphère urogénitale est constitué par les dérivés du méthyl-2, nitro-5

imidazole. Le diméridazole est connu depuis 1925 (37). Il possède des propriétés anti-infectieuses. Le Métronidazole (38) et le Tinidazole (39) sont des antiparasitaires actifs par la voie générale, utilisés contre les infections par *Trichomonas vaginalis* ainsi qu'en thérapeutique vétérinaire. De nombreux autres homologues de synthèse ont été préparés.

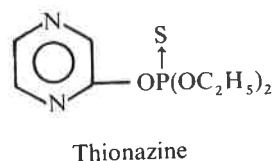


Les hétérocyclisations du glyoxal avec des composés aliphatiques, aromatiques ou hétérocycliques comportant des groupes amino en position α , β conduisent à des médicaments ou à des pesticides d'intérêt marqué.

Le glycinamide est condensé avec le glyoxal pour donner l'hydroxy-2 pyrazine (40) qui sert de base à l'obtention de la sulfapyrazine, bactériostatique sulfamidé (41).

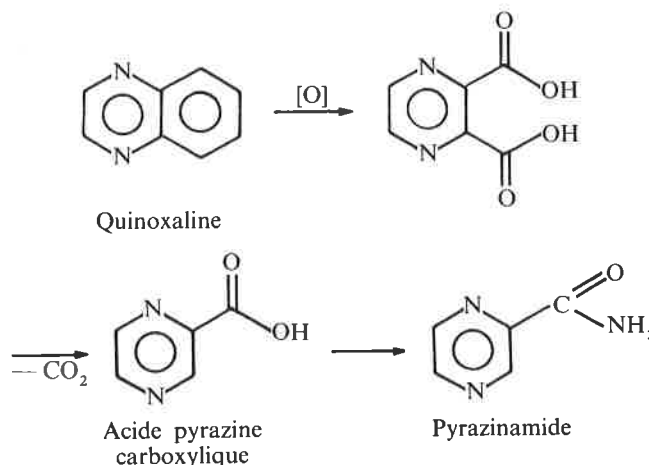


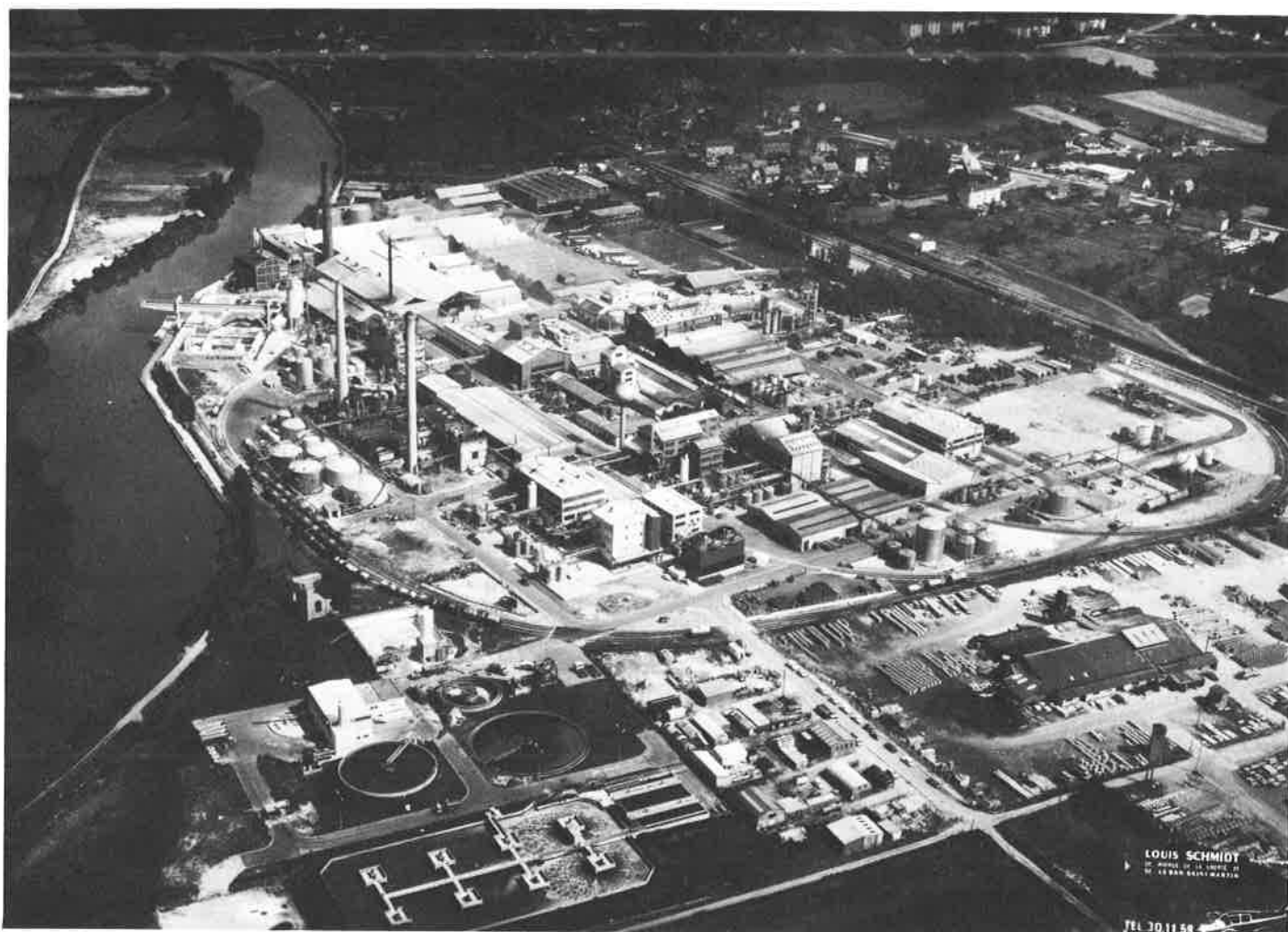
L'hydroxypyrazine constitue également le point de départ de la synthèse de la thionazine, insecticide et nématocide (42).



Avec l'*o*-phénylènediamine, le glyoxal donne quantitativement la quinoxaline (43) dont l'oxydation suivie d'une décarboxylation conduit à l'acide pyrazine carboxylique.

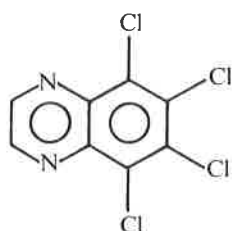
Ce dernier est la matière première de la synthèse de la pyrazinamide (44) utile dans le traitement de la tuberculose.





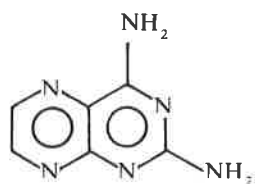
Usine de la Société Française Hoechst à Cuise-Lamotte (Oise).

Le dérivé tétrachloré de la quinoxaline est utilisé comme fongicide, en particulier contre le mildiou, sous le nom de Chlorquinox (45).



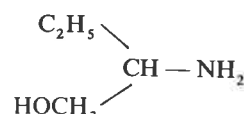
Chlorquinox

Avec la tétraamino-2,4,5,6 pyrimidine, le glyoxal sous forme de sa combinaison bisulfite conduit à la diamino-2,4 ptéridine (46), base de la synthèse d'homologues de l'acide folique possédant des propriétés antimétaboliques.

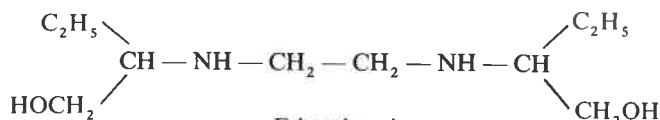


Diamino-2,4 ptéridine

Le procédé de synthèse de l'Éthambutol (47, 48) fait appel à la condensation d'une amine primaire, l'amino-2 butanol avec le glyoxal, pour former une double aldimine qui, par réduction, donne l'Éthambutol, tuberculostatique majeur.



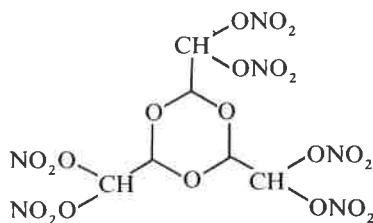
Amino-2 butanol



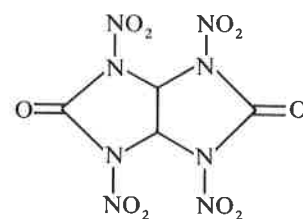
Ethambutol

I.10. Industrie des poudres et explosifs

Le dérivé hexanitré du trimère du glyoxal peut être utilisé comme composant de propergols pour roquettes (49). D'autre part, les dérivés polynitrés du glycoluril, notamment le dérivé N-tétranitro, sont utilisés comme composants de cordons-détonateurs (50).



Hexanitrotris-glyoxal



N-tétranitroglycoluril

II. Applications industrielles du glyoxal précurseur de l'acide glycolique par réaction de Cannizzaro interne

La prise du ciment (51, 52) ou celle du plâtre (53) est retardée par addition de glyoxal qui subit la réaction de Cannizzaro sous l'influence de la basicité du substrat.

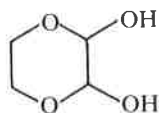
Mais c'est dans les techniques de consolidation des sols soumis à des forages ou susceptibles de subir des glissements que les plus récentes techniques font appel au système glyoxal/silicate de soude. Ce système se gélifie lentement, par formation du glycolate de soude et de silice, provoquant le durcissement des sols (54, 55). Dans la solidification des sables, cette propriété est utilisée pour les moulages et noyautages en fonderie (56, 57).

III. Applications en tant qu'agent bactéricide et désodorisant

Par rapport aux phénols d'utilisation courante en désinfection, les aldéhydes agissent plus lentement, mais leur tolérance est bien meilleure. Le glyoxal possède, en outre, l'avantage de ne pas produire d'odeurs désagréables.

Les formulations désinfectantes à base de glyoxal et de formol comprennent également des sels d'ammonium quaternaires, des sels organiques d'étain, des composés phénoliques halogénés encombrés (58 à 62).

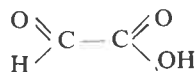
Le glyoxal, tel quel (63) ou sous forme d'hémiacétal cyclique comme le dioxanne-1,4 diol-2,3 (64), peut, en outre, être utilisé dans la désodorisation d'amines et de mercaptans provenant de décompositions fermentaires.



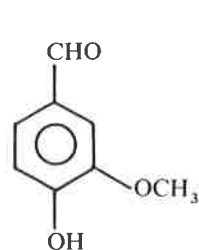
Dioxanne-1,4 diol-2,3

IV. Applications industrielles de l'acide glyoxylique

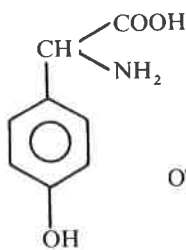
Cet aperçu des possibilités d'utilisation du glyoxal ne serait pas complet si on ne signalait pas les très importants développements de la chimie de l'acide glyoxylique, qui s'obtient par oxydation du glyoxal au moyen d'une solution diluée d'acide nitrique (65, 66).



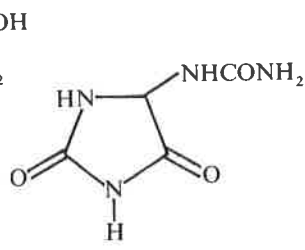
L'acide glyoxylique constitue la matière première pour la fabrication d'intermédiaires aussi importants que : la vanilline de synthèse, la *p*-hydroxyphénylglycine synthon des céphalosporines et pénicillines et l'allantoïne à usage pharmaceutique.



Vanilline



p-Hydroxyphénylglycine



Allantoïne

Dans cette brève revue nous espérons avoir donné un aperçu aussi large que possible des utilisations industrielles présentes et potentielles du glyoxal.

Ce produit de base, qui intéresse de nombreux domaines de la chimie, est fabriqué en France par la Société Française Hoechst dans son usine de Cuise-Lamotte (Oise).

Bibliographie

- (1) Frank S. H. Head, *J. Textile Inst.*, 1958, **49**, T 345-T 356.
- (2) J. G. Farbenindustrie, DRP 702.146 (1941) et DRP 719.394 (1942).
- (3) Bozel Malettra, Fr. 1 010 099 (26.4.1948).
- (4) B.A.S.F., D.R.P. 910 475 (1951).
- (5) H. Petersen (B.A.S.F.), *Textile Research Journal*, Feb., 1968, p. 156.
- (6) S. L. Vail, *Textile Research Journal*, Janv. 1969, p. 86.
- (7) S. L. Vail, *Textile Research Journal*, August 1969, p. 774.
- (8) S. L. Vail, *Textile Research Journal*, April 1971, p. 336.
- (9) Meisei Chemical Works, U.S. 4 215 988 (5/8/1980).
- (10) Sandoz Ltd., Fr. 2 058 034 (25/6/1971).
- (11) Bozel Malettra, Fr. 1 120 163 (2/7/1956).
- (12) Du Pont de Nemours, Ger. Offen 1 906 149 (16/10/1969).
- (13) Hercules Inc., Ger. Offen 2 705 873 (18/8/1977) et U.S. 4 035 229 (12/7/1977).
- (14) Toyo Seikan Kaisha Ltd., Japan Kokai 78 65 378 (10/6/1978).
- (15) American Cyanamid, U.S. 4 272 590 (9/6/1981).
- (16) Nippon Synthetic Chem. Ind., Japan Kokai 77. 74 630 (22/6/1977) et Japan Kokai 77. 35 229 (17/3/1977).
- (17) Union Carbide Corp., Can. 947 281 (14/5/1974).
- (18) General Mills Chemicals Inc., U.S. 4 041 234 (9/8/1977).
- (19) B.A.S.F., Fr. 1 486 213 (23/6/1967) et Ger. Offen 2 363 847 (10/7/1975).
- (20) American Cyanamid Co., Ger. Offen 2 715 036 (20/10/1977) et Ger. Offen 2 704 344 (4/8/1977).
- (21) Nobel Bozel, Fr. 1 411 715 (9/6/1964).
- (22) Nobel Bozel, Fr. 1 280 792 (26/22/1960) et Nobel Hoechst Chimie, Fr. 2 284 584 (13/9/1974).
- (23) Hoechst-Perstorp A.B., Ger. Offen 2 906 968 (6/9/1979).
- (24) C. Battarel, *Plastiques Modernes et Elastomères*, novembre 1972, p. 148.
- (25) Solétanche, Fr. 2 226 854 (17/4/1973).
- (26) Société Nationale Elf-Aquitaine, Fr. 2 376 287 (30/12/1976).
- (27) Labofina S.A., Ger. Offen 2 108 811 (13/4/1972) + Brit. 1 311 392 (28/3/1973) + U.S. 3 759 197 (18/9/1973) + Ger. Offen 2 514 643 (9/10/1975).
- (28) Konishiroku Photo Ind., Japan Kokai 75. 91 315 (22/7/1975) et Japan Kokai 75. 147 324 (26/11/1975).
- (29) Fuji Photo Film Co., Japan 74. 39 998 (30/10/1974).
- (30) Eastman Kodak Co., U.S. 3 676 136 (11/7/1972).
- (31) B.A.S.F., Fr. 2 178 927 (29/3/1973).
- (32) B.A.S.F., Fr. 2 076 900 (22/1/1971).
- (33) Diamond Alkali Co., Brit. 831 853 (6/4/1960).
- (34) Henkel und Cie, Fr. 1 592 718 (26/6/1970) et Fr. Demande 2 012 790 (20/3/1970).
- (35) Nobel Bozel, Fr. 2 050 956 (30/6/1969).
- (36) H. Debus, *Ann.*, 1858, **107**, 199.
- (37) Bhagwat, Pyman, *J. Chem. Soc.*, 1925, **127**, 1832.
- (38) Rhône-Poulenc, U.S. 2 944 061 (5/7/1960).
- (39) Pfizer, Chas. and Co., U.S. 3 376 311 (2/4/1968).
- (40) Reuben G. Jones (Lilly Research), *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 78.
- (41) Mead Johnson and Co, U.S. 2 420 703 (20/5/1947).
- (42) American Cyanamid Co, U.S. 2 918 468 (22/12/1959).
- (43) Hinsberg, *Ber.*, 1884, **17**, 320, *Ann.*, 1887, **237**, 334 et *Chemie zna Spoldzielnia Pracy Synteza*, Ger. Offen. 2 326 784 (6/12/1973).
- (44) Organic Syntheses, vol. IV, p. 824-827 et American Cyanamid Co., U.S. 2 675 385 (13/4/1954) et U.S. 2 780 624 (5/2/1957).
- (45) Fisons Ltd., Belg. 631 044 (4/11/1963) et Ger. Offen 2 324 113 (13/12/1973).
- (46) Research Corp, U.S. 2 667 486 (26/1/1954).
- (47) R. G. Wilkinson, R. G. Shepherd (Am. Cyanamid Co.), *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, **83**, 2212.

- (48) R. G. Shepherd, R. G. Wilkinson (Am. Cyanamid Co.), *J. Med. pharm. Chem.*, 1962, 5, 823.
 (49) Esso Research and Engineering Co., U.S. 3 531 500 (29/9/1970).
 (50) Société Nationale des Poudres et Explosifs, Ger. Offen 2 435 651 (6/2/1975) et Ger. Offen 2 804 914 (24/8/1978).
 (51) Nippon Synthetic Chem. Ind, Japan Kokai 74. 59 830 (11/6/1974).
 (52) Ohbayashi, Gumi Ltd. Daicel Ltd., Japan Kokai 78. 73 220 (29/6/1978).
 (53) Kalle A. G., Ger. Offen 2 226 943 (20/12/1973).
 (54) Bozel Maletra, Fr. 1 166 581 (13/11/1958).
 (55) Nippon Synthetic Chem. Ind., Japan Kokai 77. 88 298 (23/7/1977) et Japan Tokkyo Koho 80. 21 794 (12/6/1980).
 (56) Japan Synthetic Chem. Ind., Japan 70. 32 341 (19/10/1970).
 (57) Tockar, *Istvan. Banyasz Kohasz. Lapok*, ontode 1978, 29 (3), 53.
 (58) Schuelke und Mayr, Ger. Offen 2 311 667 (26/9/1974) et Buraton ®. Rote liste 1974.
 (59) Ethicon Inc., Fr. 1 401 485 (4/6/1965).
 (60) Henkel, Ger. Offen 2 526 964 (13/1/1977).
 (61) Schuelke und Mayr, Ger. Offen 2 311 666 (26/9/74).
 (62) Henkel Incidin® G. G. et Incidin® G. G. 4, Rote liste 1980.
 (63) Kao Soap Co. Ltd, Ger. Offen 2 229 971 (16/8/1973).
 (64) Japan Synth. Rubber, Japan Kokai 78. 104 734 (12/9/1978).
 (65) B.A.S.F., Ger. 932 369 (29/8/1955) et Ger. 933 987 (6/10/1955).
 (66) Nobel Bozel, Fr. 1 326 605 (31/3/1962).



SOCIÉTÉ SUISSE
 DE CHIMIE
 Verlag Helvetica Chimica Acta
 Boîte postale, CH-4002 Bâle

HELVETICA CHIMICA ACTA

Souscription

Vol. 65, 1982 (Frs.s. 475.-)

En stock

Réimpressions

Vols 1-27 (1918-1944)

Vol. 28 (1945) épuisé

Vol. originaux

Vols 29-64 (1946-1981)

Veillez demander la liste
 des prix-courant