

MISE AU POINT SUR LES ÉTHERS DU SACCHAROSE

PAR

Mireille RIEHL

(Laboratoire de Chimie Organique)

RÉSUMÉ

Étude bibliographique (53 réf.) sur les méthodes de préparation et les usages des éthers du saccharose. Les brevets constituent une partie importante de la littérature documentaire. Parmi les références ici citées, on trouvera les principaux couvrant des produits commercialement intéressants. Ces brevets sont, en majorité, adaptés à des usages particuliers, un nombre restreint possède une portée générale. Les produits obtenus ne sont souvent définis que par les conditions et leur mode de préparation.

ABSTRACT

Bibliographical study (53 réf.) about the methods of preparation and the uses of the ethers of saccharose. The diplomas form an important part of the documentary literature — Among the references quoted here, the main relating of the products especially important in commerce will be found. Most of these diplomas are adapted to particular uses, a very small number has a general scope — The products which are obtained are often fixed only following the conditions and their way of preparation.

INTRODUCTION

Considérés encore de nos jours, comme des sous-produits de l'industrie sucrière, les éthers du saccharose n'ont dans le domaine de la fabrication industrielle qu'une importance de second plan, et relativement récente.

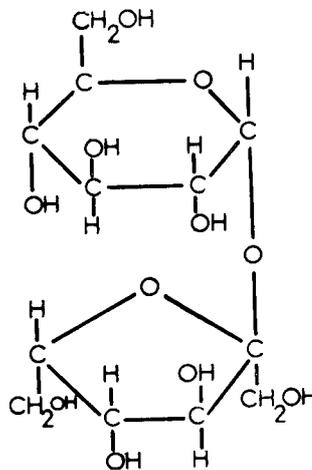
Pendant longtemps, l'inaccessibilité relative de ces composés et le coût prohibitif de leurs préparations, facteur déterminant dans l'industrie, fut un obstacle de premier ordre à leur développement.

Depuis quelques années, de gros efforts ont été faits en vue de rendre rapidement utilisables ces dérivés du saccharose. Les expériences faites en laboratoire sur l'élucidation de la constitution des oses et des osides ont conduit à des produits commercialement intéressants, dont le coût initial a subi une diminution de plus des quatre cinquièmes.

Bien qu'encore non exploités au maximum, les éthers du saccharose ont déjà trouvé utilisations dans plusieurs domaines notamment dans la fabrication de détergents et agents tensio-actifs, de plastifiants de résine, de mousses de polyuréthanes, d'additifs de lubrifiants, de toxiques biologiques, de compositions bactéricides et fongicides, de cosmétiques. A côté de ces usages à caractère commercial ces éthers (éthers benzyliques et de trityle particulièrement) sont très employés comme groupement bloqueurs momentanés, dans la synthèse des dérivés du saccharose partiellement substitués.

PROCÉDÉS D'ÉTHÉRIFICATION

Le saccharose est un di-holoside de formule :

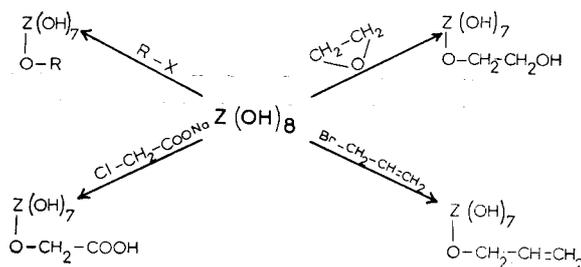


Dans tout ce qui suit, pour simplifier l'écriture, nous représenterons le saccharose par la formule $Z(OH)_8$.

Les procédés d'éthérification du saccharose sont ceux habituels de la chimie organique, applicables aux oses et aux osides.

Le saccharose, traité par du chlorure de méthyle, d'éthyle, de benzyle, d'oxyde d'éthylène, de chloracétate de sodium, ou encore de bromure d'allyle, en présence d'un alcalin, donne respectivement les

éthers méthylique, éthylique, benzylique, hydroxy-éthylique, carboxyméthylique et allylique.



1. ÉTHERS D'ALKYLES

A l'époque des premières expériences sur les éthers du saccharose, seules étaient visées la préparation et l'investigation de cette classe de composés.

1. 1 à partir d'halogénures d'alkyles

C'est à BERTHELOT (1) en 1860 que revient la découverte de ces éthers. En chauffant du sucre de canne avec du bromure de butyle, en présence de soude caustique, il obtint une substance qu'il a décrite comme étant un éther.

Deux autres méthodes suivirent : ce sont celle de FISCHER (2) et celle de KOEINGS et KNORR (3).

Dans la première, l'alkylation a lieu par action directe d'un alcool sur le saccharose en présence d'acide chlorhydrique ; dans la seconde, elle est le résultat d'une interaction entre un alcool, un dérivé acétohalogéné ou acétonitré et le saccharose, réaction suivie du déplacement du groupement acétyle par hydrolyse alcaline. Cette dernière méthode fut reprise par W.-L. EVANS (4).

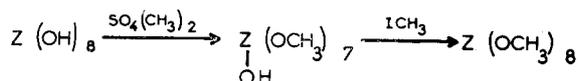
Dans les deux cas, l'éthérisation se fait sur un seul groupement alcool du saccharose. Th. PURDIE (5), le premier semble avoir réalisé l'importance future de tels composés. Ses expériences faites sur différents sucres sont applicables au saccharose. Les réactifs sont l'iodure de méthyle et l'oxyde d'argent, dans des conditions opératoires tels que ces derniers n'agissent pas en temps qu'oxydant.

Malgré les inconvénients qui en découlent : coût des réactifs, insolubilité de nombreux sucres dans l'iodure de méthyle, nombre important de traitements, souvent six ou plus pour obtenir une méthylation complète, cette méthode se justifie par le fait qu'il n'y a pas à craindre ici de changements profonds dans la molécule, comme par exemple : racémisation, inversion de Walden, interconversion...

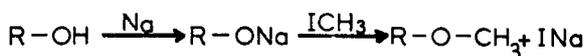
Il résolut d'ailleurs le problème de la solubilisation par addition d'alcool méthylique ou de dioxane.

Cette méthode fut reprise par W.-N. HAWORTH (6) qui y ajouta une étape préliminaire importante : traitement des sucres par le sulfate de méthyle en présence de soude à 30 p. 100. Ce procédé, il le devait à DENHAM et WOODHOUSE, qui, avant lui, l'avait appliqué à la cellulose.

Les résultats dépendent en grande partie des conditions opératoires, l'introduction d'une base n'apporte aucun effet nuisible. En une seule étape, le saccharose heptaméthylé est obtenu, traité ensuite suivant la technique de Th. PURDIE, il devait conduire au saccharose octaméthylé.



D'autres procédés d'éthérisation furent mis au point à partir de la synthèse de WILLIAMSON :



Le problème était de trouver un solvant du saccharose, inerte pour le sodium. SCHMIDT et BEEKER ont montré que l'on pouvait utiliser l'ammoniac liquide.

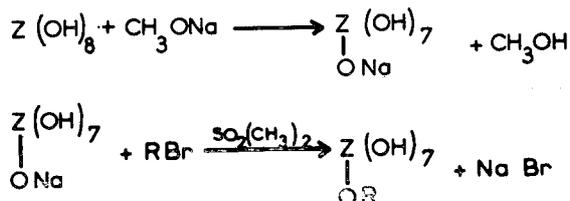
Ainsi, I.-E. MUSKAT (7) prépara des dérivés du lithium et du potassium, en opérant dans des conditions anhydres, à -33°C . Il obtint une méthylation complète ou non, suivant le nombre d'atomes métalliques introduits.

F. GRUNDSCHÖBER et coll. (8) utilisèrent, eux, l'iodure de dodecyle, et arrivèrent au mono-n-dodecyle saccharose.

La réaction peut se faire à partir du chlorure de dodecyle avec un rendement identique, à condition d'ajouter des quantités catalytiques d'iodure de potassium au mélange réactionnel.

Le produit de réaction est alors un mélange de trois mono-éthers.

L'emploi d'halogénures d'alkyles supérieurs peut aussi conduire à des taux de conversions intéressants. La technique de V.-R. GAERTNER (9) est schématisée comme suit :



Après isolement et purification, les produits obtenus se présentent soit sous forme d'aiguilles

cassantes et couleur d'ambre, soit en un sirop visqueux. Il s'agit certainement d'un mélange d'isomères puisque chacun des huit hydroxyles peut être éthérifié.

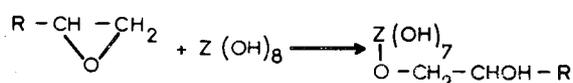
Un inconvénient de cette méthode est l'emploi du diméthylsulfoxyde, très difficile à éliminer.

Un certain nombre d'essais d'éthérisation se sont soldés par un échec ; tels ceux de F. SNELL (10) qui voulut en vain, faire réagir du sucrate de sodium sur du chlorure de kéryle et du bromure de lauryle en présence de formamide.

1. 2 à partir d'oxydes d'alcoyles

La condensation des oxydes d'alcoyles sur des oses était déjà connue pour les amidons et celluloses.

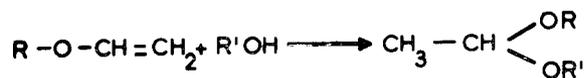
Elle fut appliquée au saccharose :



La littérature fournit plusieurs exemples de ce procédé (11) dont certains (12, 13, 14, 15) conduisent à des polyéthers du saccharose d'un grand intérêt industriel.

1. 3 à partir d'éthers vinyliques ou énoliques

La réaction générale des éthers vinyliques sur un alcool conduit à un acétal, suivant la réaction :

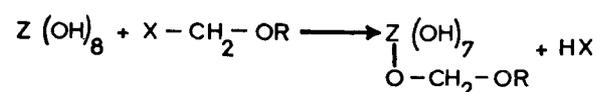


Des hexa et hepta-acétals ont pu être ainsi préparés (16, 17). En partant d'éthers inférieurs, des substitutions complètes ou presque complètes ont été obtenues.

L'emploi d'un éther divinylé ou d'un éther énolique est également possible.

1. 4 à partir d'éthers alkylhalogénométhylés

Dans des conditions favorables, les éthers alkylhalogénométhylés réagissent sur un excès de saccharose en solution dans la diméthylformamide



G.-R. AMES et coll. (18) appliqua cette réaction et proposa deux modes opératoires.

Le degré de substitution des éthers alcoxyméthylés obtenus étant fonction du temps de réaction

et de l'éther halogéné employé. Dans un autre mémoire, ces mêmes auteurs (19) étudièrent l'influence des groupements alkylés, halogénés, du solvant, de la température et du temps.

D'autres préparations sont proposées à partir de cette même réaction (20, 21).

On note une préparation des éthers chlorés (22) à partir d'un mélange froid d'alcool, de paraformaldéhyde, saturé par de l'acide chlorhydrique.

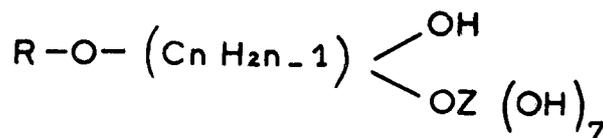
1. 5 à partir d'hydrocarboxy-halohydrine

V.-R. GAERTNER (23) opéra vers 80-100° C, en solution dans le diméthylsulfoxyde. Il fit réagir un sucre sur un hydroxy-halohydrine ou un époxyalcane hydrocarboxylique de formule :



où : $3 \leq n \leq 5$

R = radical hydrocarbyle de 8 à 24 atomes de carbone, et il obtint un éther de sucre répondant à la formule :



NEBERGALL (24) employa un excès de chlorotricyclohexylsilane, et arriva à un dérivé trisubstitué.

2. ÉTHERS NON SATURÉS

2. 1 à partir d'halogénures d'allyles et d'alkylbenzyles

Les éthers allyliques de saccharose se préparent facilement par action du sucre sur le bromure d'allyle (25).

D'excellents résultats ont été obtenus également avec des chlorures d'alkylbenzyles et allyles substitués (9).



2. 2 à partir de propiolates

Les propiolates utilisés répondant à la formule :



avec $1 \leq n \leq 22$

R = H ou radical hydrocarbure de 1 à 6 carbones à insaturation non benzénique.

En milieu basique, et dans un solvant tel que l'alcool tertiobutylique, ou le dioxane, le saccharose réagit sur le propiolate pour donner un sel carboxylatevinylique, à partir duquel l'éther libre est obtenu par acidification (26).

CHANG (27) et HENGLEIN (28) réussirent à préparer l'octa-0 (triphénylesilyl) saccharose, en opérant en présence de chlorotriphénylesilane en excès dans la pyridine.

Des essais tendant à faire augmenter le degré de substitution furent vains, il semble que ce soit dû à la nature volumineuse des groupements à introduire.

2. 3 à partir d'agents divers

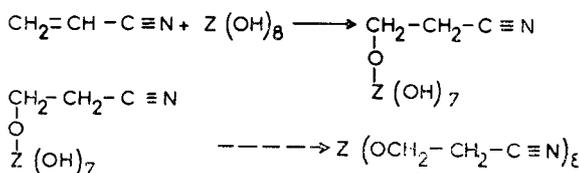
La réaction de vinylation de REPPE (29)



ne permet pas la préparation d'éthers vinyliques du saccharose à cause de la dégradation alcaline poussée qui se produit quand on opère à température élevée en présence de potasse.

Un autre groupe intéressant : les vinyloxy-éthers qui peuvent être utilisés en temps qu'agents de polymérisation ou de co-polymérisation. La méthode de préparation à partir du 1,10 divinyloxy-décane (16) est applicable aux vinyl-éthers d'une manière plus générale.

La cyanoéthylation de M. FREGOR (30) sur l'amidon et la cellulose fut appliquée (31) au saccharose, et conduisit, après trois traitements, à l'octo-0-(2 cyanoéthyl) saccharose et au di (2 cyanoéthyl) éther en sous-produit.

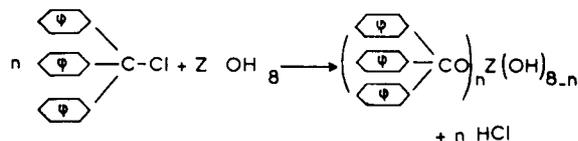


Il faut ajouter les tentatives malchanceuses de F.-D. SNELL (32) sur la préparation des éthers nonylphényliques du saccharose.

3. ÉTHERS DE TRITYLE (TRIPHÉNYL-MÉTHYLIQUES)

Le chlorure de triphénylméthyle réagit sur les sucres et leurs dérivés en présence de pyridine, pour donner des éthers de triphénylméthyle appelés vulgairement dérivés trityles. La substitution

se fait préférentiellement sur un hydroxyle primaire, mais dans des conditions plus sévères, les groupements hydroxyles secondaires peuvent entrer en réaction (33).



WOLFROM (34) a montré que ces groupements trityles pouvaient être directement remplacés par des atomes d'iode ou de brome.

En résumé de tout ce que nous venons de voir, nous avons porté dans le tableau I les différents réactifs permettant la préparation d'éthers du saccharose.

TABLEAU I

	REACTIF	ETHER
S	R - X	$\begin{array}{c} \text{Z} (\text{OH})_7 \\ \\ \text{O} - \text{R} \end{array}$
A	$\begin{array}{c} \text{R} - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \quad \diagdown \\ \quad \quad \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Z} (\text{OH})_7 \\ \\ \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{R} \end{array}$
C	R - O - CH = CH ₂	$\begin{array}{c} \text{OR} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{OZ} (\text{OH})_7 \end{array}$
C	X - CH ₂ - OR	$\begin{array}{c} \text{Z} (\text{OH})_7 \\ \\ \text{O} - \text{CH}_2 - \text{OR} \end{array}$
H	$\text{R} - \text{O} - (\text{C}_n \text{H}_{2n-1}) \begin{array}{c} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{X} \end{array}$	$\text{R} - \text{O} - (\text{C}_n \text{H}_{2n-1}) \begin{array}{c} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{OZ} (\text{OH})_7 \end{array}$
A	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{C} - \text{CH}_2 - \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{C} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{Z} (\text{OH})_7 \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
R	R - CH = CH - CH ₂ - Cl	R - CH = CH - CH ₂ - OZ (OH) ₇
O	R - C ≡ C - COO (C _n H _{2n+1})	$\begin{array}{c} \text{R} - \text{C} = \text{CH} - \text{COO} (\text{C}_n \text{H}_{2n+1}) \\ \\ \text{O} - \text{Z} (\text{OH})_7 \end{array}$
S	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{Si} - \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{Si} - \text{O} - \text{Z} (\text{OH})_7 \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
E	CH ₂ = CH - C ≡ N	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{N} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{Z} (\text{OH})_7 \end{array}$
	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{C} - \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{C} - \text{O} - \text{Z} (\text{OH})_7 \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$

Le produit de réaction a toujours été écrit sous la forme d'un mono-éther, sans tenir compte du degré de substitution possible dans la molécule du saccharose, ceci pour clarifier le tableau.

USAGES DES ÉTHERS DU SACCHAROSE

Dérivés d'une matière première industrielle, les éthers du saccharose se devaient d'être tournés vers le monde commercial. Il fallait une utilisation rentable

de ces composés, elle a été trouvée ces dernières années :

— Dans la fabrication de mousses de polyuréthannes ;

— Dans la préparation d'agents tensio-actifs et de détergents ;

— Pour prévenir et réduire la formation de mousse indésirable ;

— En temps qu'agents de polymérisation et de co-polymérisation ;

— Dans la composition de préparations bactéricides, fongicides, et cosmétiques.

A côté de ces emplois à caractère commercial, les éthers du saccharose sont utilisés en temps que produits intermédiaires dans la synthèse de dérivés du saccharose partiellement substitués.

1. MOUSSES DE POLYURÉTHANNES

Les origines des polyuréthannes sont nombreuses. Notons en passant, que les polyesters du saccharose peuvent également conduire à des polyuréthannes.

1. 1 Technologie

Ces mousses de polyuréthannes résultent de l'action d'un polyéther du saccharose sur un diisocyanate (diisocyanate de tolyle par exemple).

Leurs préparations ont fait l'objet de plusieurs mémoires (13, 14, 35, 36).

1. 2 Propriétés physiques

Les mousses de polyuréthannes résistent à l'action de l'oxygène et de l'ozone, ce qui permet leur utilisation à des températures élevées.

Si elles ne sont pas ininflammables, leur résistance au feu peut toutefois, être accrue par l'addition de plastifiants auto-extincteurs, tels que le phosphate de trichloroéthyle.

Elles résistent aux huiles et aux solvants, mais sont attaquées par les acides forts et les bases.

Tous les polyuréthannes sont sujets à l'hydrolyse, on peut d'ailleurs en apportant quelques modifications aux conditions opératoires lors de leurs préparations, remédier à ce défaut (12).

R.-H. HARCINC (37) a cherché quelques relations entre la résistance, la température et la structure physico-chimique de telles mousses.

Parmi les autres propriétés intéressantes, on peut noter la faible conductivité thermique (inférieure à celle du liège et de la laine, légèrement supérieure

à celle de la laine de verre et de l'ébonite), une densité environ moitié de celle du liège et de l'ébonite.

1. 3 Domaine d'application

On a assisté ces dernières années à un grand développement du fait de leur prix de revient qui se place à égalité avec celui des mousses de latex.

Leur champ d'application est vaste :

— Industrie du bâtiment et de la confection des meubles (38) ;

— Industries diverses où le polyuréthane est employé comme isolant (39, 40) ou comme revêtement (41).

— Fabrication de coussins et de matelas, très utilisés en Amérique.

— Confection de vêtements et de jouets mous, à cause de leur résistance aux solvants du nettoyage à sec, à la moisissure et aux bactéries ;

— Industrie automobile ;

— Fabrication d'éponges (42). Les mousses de polyuréthannes reçoivent une hydrophilie permanente par greffage de la β -propiolactone sur les groupements-NH-;

— emballage d'objets fragiles, lourds et volumineux (43) et dans le déchargement de ces derniers.

Ces mousses sont d'autre part directement colorables, ce qui permet leur emploi sans couverture.

2. DÉTERGENTS ET AGENTS TENSIO-ACTIFS

De nombreux dérivés tensio-actifs du saccharose ont été décrits et étudiés dans la littérature (9, 18, 44, 45, 46, 47, 48, 49). On trouvera dans ces exposés des études comparées et détaillées, les résultats de tests effectués en laboratoire sur de nombreuses compositions détergentes à base d'éthers de saccharose, compositions, dont la formulation adoptée par G.-R. AMES et coll. (18) est la suivante :

Agent surfactif à base d'éther du saccharose 25 % ;
Sulfate de sodium 38 % ;
Triphosphate de sodium 35 % ;
Carboxyméthyl cellulose 2 %.

Il ressort que les éthers du saccharose et principalement les saccharoses d'alkyles présentent des propriétés détergentes au moins aussi bonnes que les meilleurs agents tensio-actifs, conventionnels anioniques ou non.

Ce sont généralement de bons dispersants des savons de calcium.

Ils possèdent en outre, une susceptibilité de biodégradation nettement plus importante que les sulfates d'alkyles, sulfonates d'alkyaryles et autres agents surfactifs couramment employés dans les détergents ménagers. Cette propriété est importante, quand on sait le problème que posent les eaux usées : les agents surfactifs conventionnels arrivent plus ou moins intacts dans les cours d'eau. Le résultat est que les rivières sont souillées de produits organiques incomplètement dégradés, tandis que les agents surfactifs libérés moussent abondamment au voisinage des écluses et des barrages. Tout ceci serait considérablement réduit, sinon annulé par l'emploi généralisé de détergents à base d'éthers du saccharose, à l'échelon industriel et domestique.

Signalons d'autres parts, que les détergents à base de saccharose ne présentent aucun caractère irritant pour la peau et les yeux, qu'ils ne sont ni phytotoxiques ni toxiques pour les poissons.

3. RÉDUCTION DE LA FORMATION DE MOUSSE INDÉSIRABLE

A.-G. BAYER (15) a breveté une composition permettant le nettoyage des bouteilles de lait sans formation de mousse. Légèrement modifiée, cette préparation permet également le nettoyage des bouteilles de bière ayant une étiquette collée, on l'emploie aussi toujours dans ce même but dans l'industrie sucrière, dans la concentration des colles animales, dans la fabrication du papier et le travail des produits de décomposition du bois.

4. AGENTS DE POLYMÉRISATION OU DE CO-POLYMÉRISATION

Cet usage concerne les éthers du saccharose renfermant des groupements vinyliques. Ils peuvent alors être utilisés comme monomères pour polymérisation ou co-polymérisation (16).

5. COMPOSITIONS BACTÉRICIDES, FONGICIDES, COSMÉTIQUES

Des préparations bactéricides et fongicides (11), cosmétiques (50, 51) ont été proposées à partir d'éthers du saccharose.

6. INTERMÉDIAIRES DE SYNTHÈSES

On peut employer le chaînon éther comme groupement bloqueur momentanément, les éthers-benzylés tout particulièrement, qui, en plus de leur résistance à l'hydrolyse, peuvent être détruits dans des conditions très douces par hydrogénéolyse (52) ou par acétolyse (53).

Les éthers de trityles, stables dans les conditions imposées par l'acétylation et la benzylation, mais très facilement hydrolysables en présence d'un acide faible, sont utilisés comme intermédiaires dans la préparation de dérivés du saccharose partiellement substitués.

CONCLUSION

Bien que la préparation du premier composé, décrit comme étant un éther de saccharose remonte à plus d'un siècle, l'étude de ces dérivés a été longtemps reportée. Le développement récent de ces dix dernières années n'empêche pas que les éthers du saccharose fassent figure de parents pauvres vis-à-vis des dérivés du saccharose, principalement les esters, qui abondent en « sucro-chimie ». Cependant, si leur développement est récent, il est loin d'être achevé et de nombreuses autres applications attendent les éthers du saccharose dans les années à venir.

Notons que la plupart des méthodes de synthèse notées ici sont applicables aux sucres en général.

Manuscrit, reçu le 3 février 1969.

OUVRAGES GÉNÉRAUX

— Methods in Carbohydrate Chemistry. Vol. 11. Reactions of carbohydrates. Academic. Press. Inc. New-York and London 1963.

— Research applied in industry Oct/nov. 1959 vol. 11. Research Association of British Rubber Manufacturers. Shawbury. Shrewsbury.

— The carbohydrates. Chemistry. Biochemistry. Physiology. 1957. Edited by Ward Pigman.

— Polarimetry saccharimetry and the Sugar by F.-J. BATES and associated. 1942. Department of commerce.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) BERTHELOT. — « Ann. chim. phys. », t. III 60, p. 103 (1860).
- (2) FISCHER « Ber » t. 26, p. 2400 (1893); Ber. t. 13, p. 1145 (1895).
- (3) KOEINGS et KNORR « Ber. » t. 34, p. 957 (1901).
- (4) EVANS (W.-L.), REYNOLDS (D.D.) et TALLEY (E.A.). — « Advances in // carbohydrate chemistry », t. 6, p. 27 (1961).
- (5) PURDIE (Th.) et IRVINE (I.C.). — *Alkylation of Sugars* « J. chem. Soc. », t. 83, p. 1021 (1905).
- (6) HAWORTH (W.-N.). — *A new method of preparation of alkyl sugars* « J. chem. Soc. », pp. 107-110 (1915).

- (7) MUSKAT (L.-E.). — «J. amer. chem. Soc.», t. 56, p. 693 (1934).
- (8) GRUNDSCHÖBER (F.) et PREY (V.). — *Preparation of monoethers of sucrose* «Z. Zuckemid.», t. 12, n° 9, pp. 502-504 (1962).
- (9) GAERTNER (V.-R.). — *Surfactifs of ethers and esters of sucrose* «J. amer. oil chemist' Soc.», t. 38, pp. 410-418 (1961).
- (10) Report of FOSTER SNELL. *Keryl ether of sucrose — Lauryl ether of sucrose* «Inc. consulting chemist engineers», juillet 13, p. 13, 4°, p. 20,4 q (1953).
- (11) ANDERSON (A.-W.). — *Ethers — esters of sucrose*. Assr to Dow, Chemical Co. U.S.P., 2-927-919, Appl. 30-12-57. Gr 8-3-60.
- (12) WISMER (M.) et FOOTE (J.-F.). — *Method of preparation of polyethers of mono and disaccharides*. Assrs. to Pittsburg Plate Glass Co. U.S.P. 3-035 — 035. Appl. 3-5-60 Gr. 9-4-63, 4pp.
- (13) Pittsburg Plate Glass Co. *Preparation of polyol polyethers of sucrose*. B.P. 955-488. Appl. 21-4-61 Gr. 14-5-64.
- (14) WISMER (M.), LEBRAS (L.-R.), PEFFER (J.-R.) et FOOTE (J.-F.) *polyethers of polyols and derivatives* — Pittsburg Plate Glass Co. Australian, P. 246-784, Appl. 18-7-60, Gr. 11-9-63, U.S. 12-8-59, 26 pp. Identique avec Fr. P. 1-267-377 Appl. 3-8-60, Gr. 12-6-61.
- (15) BAYER (A.-G.) Brit. P. 928-906, Appl. 1-12-60, Gr. 19-6-63, 2 pp.
- (16) BARKER (S.-A.), BRIMACOMBE (J.-S.), JARVIS (T.-A.) et WILLIAMS (J.-M.). — *Sucrose derivatives — reaction of sucrose with enol ethers* «J. chem. Soc.» pp. 3158-3161 (1962).
- (17) BARKER (S.-A.), BRIMACOMBE (J.-S.) et HARNDEN (M.-P.) *Preparation of hexa or hepta acetals of sucrose*. «Int. Symp. Carbohydrate chem. Birmingham, Univ. chem. Soc.», p. 30 (1962).
- (18) AMES (G.-R.), HAZEL, BLACKMORE (M.) et KING (T.-A.). — *Alkoxyéthyl ethers of sucrose and glucose as surfactants* «J. appl. chem.», t. 14, n° 6, p. 245 (1964).
- (19) AMES (G.-R.), HAZEV, BLACKMORE (M.) et KING (T.-A.). — *Reactions of sugars with alkyl halogenométhyl ethers* «J. appl. chem.», t. 14, n° 11, p. 503 (1964).
- (20) ROSEN (M.-J.) et K YE (I.-A.). — U.S.P. 3-092-618 Appl. 7-7-60, Gr. 4-6-63.
- (21) BLACK (W.-A.-P.) DEWAR (E.-T.), PETTERSON (J.-C.) et RUTHERFORD (D.) «J. appl. chem.», t. 9, p. 256 (1959).
- (22) «Belstein Handbuck der organischen chemiie», 4 th Ed. vol. 1 et suppléments.
- (23) GAERTNER (V.-R.). — Assr. to Monsanto chemical Co., U.S.P. 3-043-577, Appl. 5-12-58, Gr. 7-8-62.
- (24) NEBERGALL et JOHNSON. — «J. amer. chem. Soc.», t. 71, p. 4022 (1949).
- (25) WRIGLEY (A.-N.) et YANAVSKY (E.). — «J. amer. chem. Soc.», t. 70, p. 2194 (1943).
- (26) MILLER (L.-A.). — *Carboxylatevinyl and carboxyvinyl ether of sugars and method of preparation* Assr. to Monsanto chemical Co., U.S.P. 3-022-285 Appl. 26-6-59. Gr. 20-2-62.
- (27) CHANG et HASS — «J. org. chem.», t. 23, p. 773 (1958).
- (28) HENGLEIN, HENECKA, LIENHARD, NAKHRE et SCHEINOST. «Makromol. Chem.», t. 24, p. 1 (1957).
- (29) REPPE. — «Annalen», t. 81, p. 601 (1961).
- (30) FREGOR (M.) et PUGH. — «Proc. XI th Int. Congress Pure appl. chem.», p. 123 (1947).
- (31) BARKER (S.-A.), BRIMACOMBE (J.-S.), HARNDEN (M.-R.) et JARVIS (J.-A.). — *Sucrose derivatives II: Silyl and cyanoethyl ethers about a hepta acetal*. «J. chem. Soc.», p. 3403 (1963).
- (32) Report of FOSTER SNELL — *Nonyl phenyl ether of sucrose* «Inc. consulting chemist engineers», Juillet 13, p. 10, 3 g. p. 19, 3 q (1953).
- (33) JACKSON (E.-L.), HOCKETT et HUDSON. — «J. amer. chem. Soc.», t. 56, p. 947 (1934).
- (34) WOLFROM, QUINN, CHRISTMAN. — «J. amer. chem. Soc.», t. 57, p. 713 (1935).
- (35) MORREL (S.-H.). — *Foams of polyurethanes*. «Research applied in Industrie.» Vol. XII, oct/nov. (1959).
- (36) KNOX (R.-E.). — *Mousse de polyuréthane rigide appliquée par pulvérisation moussante*. «Rev. gen. Caoutch. Plast.», t. 41, n° 5, pp. 813-814 (1964).
- (37) HARDING (R.-H.) et HILLADO (C.-J.). — *Some relationships among strength temperature and chemical — physical structures in rigid urethan foams*. «J. appl. Polym. Sci.», t. 8, n° 5, pp. 2445-2460 (1964).
- (38) HOPPE (P.). — *Fortschritte bei der Anwendung von polyurethan Hartschaum in Bauwesen*. «Kunststoffe», t. 57, n° 3, pp. 146-152 (1967).
- (39) HILADO (C.-J.). — *Effet of accelerated and environmental aging on rigid polyurethane foam* — «J. cell. Plast.», t. 3, n° 4, pp. 1961-1967, (1967).
- (40) BROCHLAGEN (F.-K.) et SCHMIDT (W.). — *Isolation de tubes au moyen de mousses de polyuréthane*. «Kunststoffe» t. 57, n° 4, pp. 228-234 (1967).
- (41) HANSON (R.E.T.). — *Polyurethane coating for reinforced plastics*. «Plast. Inst. Trans. J.», t. 32, n° 99, p. 246, (1964).
- (42) ARCHIPOFF (A.) et SAMBETH (J.). — *Mousse hydrophile de polyuréthane* «Chim. Ind. Génie chimique», t. 97, n° 9, pp. 1341-1349 (1967).
- (43) «Plast. Design. Process» t. 4, n° 11, pp. 17-19 (1964).
- (44) AMES (G.-R.). — «Chem. Rev.», t. 60, p. 541, (1960).
- (45) PILPEL (N.). — *Carboxylatevinyl and carboxyvinyl ethers of sugars and methods of preparation*. «Research applied in industrie». Vol. XII, n° 2, fév. (1959).
- (46) ISAACS (P.-C.-G.) et JENKINS (D.). — «J. Ints. Sew. Purif.», pp. 314-327, (1960).
- (47) ISMAIL (R.-M.). — I. Congr. Mond. Matières grasses, Hambourg (1964).
- (48) SCHNEIDER (F.) et GEYER (H.-U.). — «Tenside» t. 4, n° 10, pp. 330-334, (1967).
- (49) NOBILE (L.). — *Detergenti biodegradabili da accarosio e trigliceridi*. «Riv. Ital. Sostenze grasse.», t. 41, n° 10, pp. 501-505, (1964).
- (50) NOBILE (L.), ROVESTI (P.) et SVAMPE (M.-B.). — *Study of the activity on the skin of sugar esters, sucroglycerides and derivatives, when used as detergent and emulsifiers in cosmetics*. «Amer. Perfumer Cosmet.», t. 79, n° 7, pp. 19-28, (1964).
- (51) LANGE (F.-W.) et MULLER (J.-E.). — *Sorbitol — saccharose — und Saccharinat derivate chemismus und Verwendung in der Kosmetik*. «Seifen ole Fette Wackse», t. 91, n° 8, pp. 237-244, (1965).
- (52) FRENENBERG (K.), TOEFFFER (H.) et ANDERSEN (C.-C.). — «Ber.», t. 61, p. 1750, (1928).
- (53) ALLERTON (R.) et FLETCHER (H.-G.). — «J. amer. chem. Soc.», t. 76, p. 1757, (1954).