

Rec. Trav. Chim. 50, 827-832 (1931)

SUR L'ISO-PHÉNYL-VINYLA-CÉTATE,
 $C_6H_5CH:CHOAc$, PRODUIT DE L'OXYDATION DE LA
MONO-BENZAL-ACÉTONE PAR LES PERACIDES

PAR MM.

J. BÖESEKEN ET A. KREMER.

L'un de nous ayant trouvé que l'oxydation de la liaison double par les peracides est très ralentie par le voisinage du groupe carboxyle nous nous sommes demandé si le carbonyle cétonique exerce déjà une action perturbatrice perceptible.

Dans ce but nous avons choisi la monobenzalacétone, la dibenzalacétone et l'oxyde de mésityle.

Nous nous attendions à une réaction très lente, mais nous observâmes que la monobenzalacétone est attaquée si énergiquement par la solution acétique de l'acide peracétique à 10 % environ, que le mélange doit être refroidi si on veut maintenir la température au-dessous de 25°¹⁾.

Au commencement nous avons travaillé avec une solution du peracide contenant de l'acide sulfurique; en évaporant l'acide acétique sous pression réduite il nous restait une résine brune, apparemment formée du produit de l'oxydation sous l'influence de l'acide sulfurique.

Pour éliminer cette action destructive nous avons versé le produit de l'oxydation (une molécule de benzalacétone sur une mol. d'acide peracétique) sur de la glace; il se séparait alors une huile incolore, que nous avons lavée jusqu'à réaction neutre. Après l'avoir recueillie dans du chloroforme et après distillation l'huile passait à 128°—129° sous la pression de 15 mm.

Elle avait l'odeur de la phénylacétaldéhyde et en présentait aussi quelques réactions, e. a. la réduction de la liqueur Fehling.

Les analyses, le poids moléculaire et le point d'ébullition ne coïncidaient pas avec ceux de cette aldéhyde.

Trouvé: C = 76.7 %; H = 6.5 %; pds. mol. = 152.3; p. d'éb.₁₅ = 128°—129°
Calc. p. C_9H_8O : C = 80.8 %; H = 6.7 %; " " = 120.1; " " ₂₀ = 90°—92°

Les chiffres trouvés s'accordent mieux avec ceux d'un mélange de cette aldéhyde avec le monoxyde de la benzalacétone.

¹⁾ Les deux autres cétones insaturées sont aussi oxydées rapidement, nous y reviendrons dans une communication ultérieure.

Calc. p. $C_{10}H_{10}O_2$: C = 74.1 %; H = 6.2 %; pds. mol. = 162.1.

En supposant que la phénylacétaldéhyde s'était formée au dépens de l'oxyde sous l'action de l'acide sulfurique, nous avons exécuté l'oxydation avec de l'acide peracétique distillé, c.-à-d. sans acide sulfurique. Ainsi nous avons obtenu un monoxide que nous avons purifié par distillation au vide cathodique.

Trouvé: C = 75.0 %; H = 6.2 %; pds. mol. = 161.7; point d'éb.₀ = 68°. $d_{20} = 1.073$; $n_D^{18} = 1.5557$; $d_{calc. p. 15^\circ} = 1.0775$; réfr. mol. = 48.5.

En oxydant avec l'acide perbenzoïque nous avons obtenu le même produit. P. d'éb.₂₄ = 144°; $n_D^{18} = 1.559$; $n_D^{52.5} = 1.5408$.

Nous supposons que l'oxydation s'était produite normalement, c.-à-d. que nous avons obtenu l'oxyde: $C_6H_5CHCH-COCH_3$



identique ou peut-être stéréoisomère de l'oxyde obtenu par Weitz et Scheffer²⁾ par l'action de perhydrol sur la benzalacétone en présence de potasse caustique.

Mais après avoir préparé la dernière substance celle-ci présentait des propriétés si différentes, qu'elle ne pouvait en être un stéréoisomère.

P. d. f. = 51°.7; p. d'éb.₀ = 102°.7; $n_D^{52.5} = 1.5200$; $d_{calc. p. 15^\circ} = 1.117$.
Mol. réfr. = 45.31; calc. = 44.23; exalt. mol. = 1.08.

Les points d'ébullition de deux stéréoisomères ne s'écartent jamais d'une manière si prononcée et une exaltation de la réfraction de plus de quatre unités pour l'anneau éthylénique, même s'il est conjugué à un noyau benzénique est très invraisemblable.

Les données trouvées par nous pour le produit de l'oxydation de la benzalacétone avec les peracides s'accordent mieux avec l'acétate de la phénylacétaldéhyde énolisée $C_6H_5CH:CH-OCOCH_3$. F. W. Semmler³⁾, qui l'a obtenue par l'action de l'anhydride acétique sur la phénylacétaldéhyde en donne les constantes suivantes:

| | Phénylacétaldéhyde acétate de Semmler | Produit de l'oxydation de la benzalacétone avec les peracides |
|---------------------------------|---------------------------------------|---|
| Analyse et pds. mol. | $C_{10}H_{10}O_2$ | $C_{10}H_{10}O_2$ |
| Point d'éb. | 119°—120° à 10 mm | 128°—129° à 15 mm; 68° à 0 mm |
| Densité à 20° | 1.065 | 1.073 |
| Indice de réfr. à 20° | 1.5483 | 1.5553 |
| Réfr. mol. | 48.21 | 48.46 |
| " " calc. | 46.32 | 46.32 |

²⁾ Ber. 54, 2336 (1921).

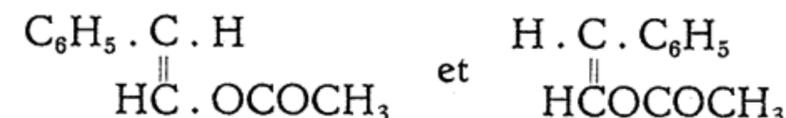
³⁾ Ber. 42, 589 (1909).

L'exaltation moléculaire assez élevée peut être prévue pour un dérivé du styrolène. Nous avons préparé l'acétate en suivant d'abord les données de Semmler; le rendement était cependant si médiocre, que nous avons ajouté un peu de pyridine et, après avoir fait bouillir ce mélange pendant une demi-heure, il fut distillé dans le vide cathodique.

Alors il passa en effet à 68° une huile incolore, $n_D^{20} = 1.5508$ qui se solidifia dans le récipient sous forme de longues aiguilles, fondant à env. 20°.

Le fait que la réfraction est un peu plus basse et surtout que notre produit ne se solidifie pas même en l'amorçant avec l'acétate synthétique montre qu'ils ne sont pas identiques. Le fait que notre produit est tout de même un acétate de la phénylacétaldéhyde peut être démontré par la saponification par l'eau à 108°; il est hydrolysé en acide acétique et en phénylacétaldéhyde avec la même vitesse environ que l'acétate de Semmler.

Il est donc très probable que les deux acétates sont isomères cis-trans.



Quelques détails expérimentaux.

L'acide peracétique a été préparé selon les données de W. C. Smit⁴⁾ par l'action de l'anhydride acétique sur du perhydrol de 30 % avec un peu d'acide sulfurique.

Au commencement nous avons employé ce réactif, mais comme il était peu stable, nous l'avons distillé sous pression réduite pour le débarrasser de l'acide sulfurique.

Cet acide est très stable: le 2 octobre 1930 il titrait 10.1 %, le 10 décembre 8.5 %. L'acide perbenzoïque a été aussi obtenu en suivant le recette de M. W. C. Smit (l. c. p. 51); la solution chloroformique, qui est également assez stable (12 sept. = 9.3 %, 29 sept. = 7.0 %) se décompose pourtant plus vite que la solution acétique de l'acide peracétique.

La monobenzalacétone a été préparée de la manière ordinaire à partir de la benzaldéhyde et de l'acétone sous l'influence de soude caustique⁵⁾; il a été distillé (132° à 13 mm) et a un pt. d. f. = 39°—40°.

L'oxydation par l'acide peracétique a été d'abord exécutée avec un acide contenant de l'acide sulfurique. En dissolvant 0.1 mol. (12 g) de la cétone dans un peu plus que 0.1 mol. d'ac. peracétique de 10 % (80 ccm), il se manifestait une vive réaction avec dégagement de beaucoup de chaleur, de sorte que nous avons dû refroidir pour maintenir la température au-dessous le 25°.

Après la réaction le produit a été distillé sous pression réduite

⁴⁾ Thèse Delft 1929, p. 89.

⁵⁾ Vorländer, Ann. 294, 275 (1896).

(15—30 mm), mais, après la distillation de l'acide acétique, il restait une résine brun-claire.

Même en chassant l'acide acétique au vide cathodique le résidu était si résineux qu'il ne pouvait être distillé. Le produit initial de la réaction avait évidemment été décomposé par l'acide sulfurique pendant la distillation. Cela fut confirmé par l'expérience suivante. Après la réaction nous avons dilué le produit par de l'eau glacée, il se séparait une huile incolore qui fut lavée jusqu'à réaction neutre. Puis elle fut recueillie dans le chloroforme et distillée à pression réduite; alors elle passa à 128°—129°. Elle était jaune-clair et avait l'odeur de la phénylacétaldéhyde.

Analyses:

0.4093 g donnèrent 1.1463 g CO₂ et 0.2359 g H₂O; C = 76.4 %, H = 6.4 %.
0.2641 g " 0.7456 g " " 0.1536 g " C = 77.0 %, H = 6.3 %.

Pds. mol. par voie cryoscopique dans le phénol selon Eykman:

Trouvé 150.6, 152.6 et 153.7, en moyen 152.3.

Calculé pour la phénylacétaldéhyde: C = 80.0 %, H = 6.7 %; pds. mol. = 120.1.

" " l'oxyde de la benzalacétone: C = 74.1 %, H = 6.2 %; " " = 162.1.

Le produit obtenu est donc probablement un mélange de ces deux substances. Parce que nous supposons que la décomposition par l'acide sulfurique a déjà lieu pendant l'oxydation, nous avons supprimé l'emploi de cet acide et opéré avec de l'acide peracétique distillé.

L'oxydation se produisait ainsi très facilement; après la réaction le produit fut distillé au vide cathodique et le produit passant à 66°—73° fut distillé encore une fois.

A partir de 48 g de monobenzalacétone, nous obtenons 20 g d'une huile incolore distillant à 68°.

Analyses:

0.4072 g donnèrent 1.0990 g CO₂ et 0.2283 g H₂O.
0.2301 g " 0.6101 g " " 0.1288 g "

Pds. mol. par voie ébullioscopique dans de l'acétone (Swietoslawsky):

161.8, 160.4, 162.4, 159.6, 163.4 et 162.4; en moyen 161.7.

Trouvé: C = 73.6 et 72.4 %, H = 6.2 et 6.2 %; pds. mol. = 161.7.

Calc. p. C₁₀H₁₀O₂: C = 74.1 %, H = 6.2 %; " " = 162.1.

$n_D^{18} = 1.5557$; $n_D^{52.5} = 1.5408$; $d_{\text{calc. p. } 15^\circ} = 1.077$.

$n_D^{20} = 1.5553$ $d_{20^\circ} = 1.073$.

En oxydant la benzalacétone par l'acide perbenzoïque en solution chloroformique la température ne s'élève pas. Après trois jours la réaction était terminée. Le chloroforme a été évaporé à basse température. Le reste a été extrait par une solution de soude et la partie insoluble recueillie dans de l'éther.

L'éther a été évaporé à la température ambiante. Cette opération a été répétée encore deux fois. Puis l'huile obtenue a été distillée à pression réduite. P. d'éb.₂₄ = 144°, $n_D^{25} = 1.559$. L'odeur et les constantes montraient que nous avons le même oxyde qu'avec l'acide peracétique.

Préparation de l'oxyde de la benzalacétone de Weitz et Scheffer (l. c.).

A 30 g de monobenzalacétone dissoute dans 850 cc d'alcool de 96 % et 45 cc de KOH 4 n ont été ajoutés 45 cc de H₂O₂ 30 % et 45 cc d'eau. Par refroidissement la température fut maintenue à 40°. Après une heure la masse fut diluée par l'eau et l'huile séparée fut extraite à l'éther.

Nous avons chassé l'éther à la température ordinaire, le reste a été distillé dans le vide cathodique. Il passa d'abord (20°) de la benzaldéhyde, puis quelques cristaux d'acide benzoïque (55°) et enfin à 102°·7 une huile incolore, qui se solidifiait instantanément dans le récipient. Après la distillation, il restait dans le ballon distillatoire une résine brun-foncé. Les cristaux obtenus fondaient à 48° après quelques recristallisations dans l'éther de pétrole à 51°. Rendement 9 g = 29 %.

Weitz et Scheffer ont distillé à une pression de 15 mm; il obtenaient alors beaucoup d'une huile contenant de la benzaldéhyde.

Analyse:

0.1152 donnèrent 0.3089 g CO₂ et 0.0633 g H₂O.

Pds. mol. par voie ébullioscopique dans de l'acétone:

162.5, 162.5, 162.4, 162.4; en moyen 162.4.

Trouvé: C = 73.1 %, H = 6.1 %; Pds. mol. = 162.4.

Calc. p. C₁₀H₁₀O₂: C = 74.1 %, H = 6.2 %; " " = 162.1.

La substance, chauffée avec de l'acide acétique 4 n donnait une coloration rouge-violette intense avec FeCl₃; c'est donc l'oxyde C₆H₅CHCHCOCH₃.



Pour pouvoir la comparer avec notre oxyde, nous avons déterminé la réfraction et le poids spécifique à 52°·5, la dernière constante à l'aide des appareils d'Eykman.

Trouvé à 52°·5; $n_D = 1.5200$ pour l'oxyde de Weitz et Scheffer.

" " 20°; " = 1.5508 " " " nous.

Les poids spécifiques calc. p. 15° = 1.117 " " " Weitz et Scheffer.

" " " trouvé p. 20° = 1.073 { " " " nous.

" " " calc. p. 15° = 1.077 { " " " nous.

De ces chiffres nous avons conclu (v. ci-dessus p. 829) que notre oxyde ne pouvait être un stéréoisomère de l'oxyde de Weitz et Scheffer, mais devait être l'acétate de la phénylacétaldéhyde énolisée C₆H₅·CH:CHOCOCH₃.

Pour le vérifier nous avons préparé cet acétate selon Semmler (l. c.) 10 g de phénylacétaldéhyde ont été chauffés à reflux avec 20 g d'anhydride acétique, mais nous n'avons obtenu que quelques gouttes.

Alors 40 cc de phénylacétaldéhyde ont été mélangés à 65 cc d'anhydride (1:2 mol.). Après une heure le produit a été distillé dans le vide absolu; à 70° passaient quelques gouttes d'un produit $n_D^{20} = 1.5151$.

Puis 40 g de phénylacétaldéhyde ont été chauffés avec 80 g anhydride pendant trois heures, également avec très peu de succès.

Alors nous avons ajouté une trace d'acide sulfurique, la phénylacétaldéhyde n'était cependant pas acétylée.

Enfin en considérant que la phénylacétaldéhyde doit être énolisée et en supposant que cette transformation intramoléculaire serait activée par les catalyseurs de caractère basique, nous avons ajouté de la pyridine, cette substance étant en même temps un catalyseur puissant pour l'anhydride acétique et ses analogues.

En faisant bouillir 10 g de phénylacétaldéhyde, 20 g d'anhydride acétique et 2 g de pyridine pendant une demi-heure et en distillant ensuite, d'abord sous pression réduite, pour éloigner l'anhydride et la pyridine, puis dans le vide cathodique, nous avons obtenu un liquide incolore passant à 68°, *comme notre oxyde*, mais se solidifiant intégralement dans le récipient. $n_D^{20} = 1.5518$; $d^{20} = 1.065$; p. d. f. = 20°.

Nous avons tâché de faire cristalliser notre oxyde, d'abord en le refroidissant dans l'air liquide, puis en l'amorçant avec l'acétate de la phénylacétaldéhyde, mais en vain.

Les constantes pour l'indice de réfraction et pour la densité différant notablement (1.553 et 1.5518, resp. 1.073 et 1.065), il était donc très probable que nous avons affaire aux deux isomères possibles de l'acétate de phénylacétaldéhyde.

Pour le prouver nous avons chauffé environ 1.5 g des deux substances avec un excès d'eau distillée dans des tubes scellés à 108°. Ils furent ouverts après trois et huit heures et la quantité d'acide dans la solution aqueuse fut titrée pour déterminer le degré de l'hydrolyse:

$$C_6H_5C_2H_2OCOCH_3 + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + C_6H_5CH_2CHO :$$

Le produit solide: $n_D^{20} = 1.5518$ était hydrolysé en 3 h. pour 14.2 %, en 8 h. pour 21.8 %.

„ „ liquide: $n_D^{20} = 1.5553$ „ „ „ „ „ 14.6 %, „ „ „ 19.8 %.

Résumé.

1. Le groupe $C=C-CO$ dans la benzalacétone est rapidement oxydé par les peracides.

2. L'oxydation suit un cours anormal, parce que l'atome d'oxygène se place entre le groupe insaturé et le groupe carbonyle.

3. L'acétate de la phénylacétaldéhyde énolisée, obtenu ainsi, est probablement stéréoisomère de l'acétate obtenu par l'action de l'anhydride acétique sur la phénylacétaldéhyde en présence de pyridine.