

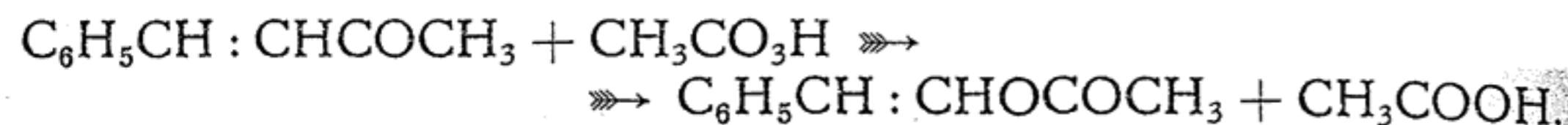
Rec. Trav. Chim. 52, 874-880 (1933)

LE PRODUIT DE L'OXYDATION DE LA BENZAL- ACÉTONE PAR L'ACIDE PERACÉTIQUE

PAR MM.

J. BÖESEKEN ET A. L. SOESMAN.

Dans une communication de l'un de nous en collaboration avec M. Kremer¹⁾ nous avons montré qu'en oxydant la benzalacétone par l'acide peracétique, il se forme probablement l'acétate de la phénylacétaldéhyde énolesée:



Cette substance a été préparée selon Semmler²⁾ avec cette différence que nous avons pris de la pyridine au lieu de l'acétate de potassium anhydride comme catalyseur.

Ces deux substances n'étaient cependant pas identiques, car malgré qu'elles se décomposaient par l'eau distillée d'une manière analogue, elles avaient des réfractions différentes et l'une d'elles, l'acétate de Semmler, pouvait être obtenue sous forme d'aiguilles longues fondant à $\pm 20^\circ$.

C'est pourquoi que nous les avons envisagées comme des stéréoisomères cis-trans.

M. von Auwers me fit savoir par lettre que la différence de la réfraction $n_D^{20} = 1.5553$ et 1.5518 lui paraissait trop petite pour une telle isomérisie et qu'il supposait que notre oxyde fût de l'acétate impur.

En répétant ces expériences M. Soesman et moi nous avons trouvé que l'oxyde de la benzalacétone se solidifiait aussi et que ce produit solide était en effet identique à l'acétate solide de Semmler.

Acétate de Semmler
Pt. de f. = $33-34^\circ$.

Oxyde de B., Kr. et S.
Pt. de f. = $32-33^\circ$.

Pt. de f. du mélange = 32° .

$n_D^{35} = 1.5439$.

$n_D^{35} = 1.5449$.

Analyses: C = 74.2 et 74.4 %; H = 6.1 et 6.2 %.

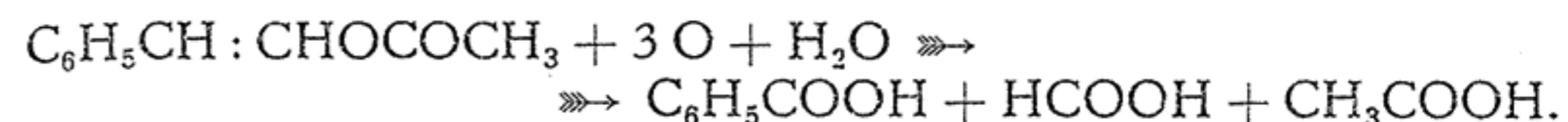
Calc.: C = 74.1 %; H = 6.2 %.

Poids mol. selon Swietoslawsky: 163 et 162; calc. = 162.

Il est donc certain que l'un des produits de l'oxydation de la benzalacétone est l'acétate de phénylacétaldéhyde énolesée fondant à $33-34^\circ$. Mais il se forme un isomère à côté de celui-ci et chose curieuse l'acétylation de la phénylacétaldéhyde donne un isomère liquide aussi.

Malgré la préparation de quantités assez grandes et en distillant dans le vide cathodique à $53^\circ-56^\circ$ (temp. du bain = 60°) le produit ne se solidifiait que partiellement et le liquide essoré ne pouvait pas être solidifié en l'amorçant avec l'acétate fondant à 32° . Ces deux liquides avaient la même composition centésimale que le produit solide et le même poids moléculaire; aussi les isomères liquides donnaient-ils avec l'alcool méthylique acidifié presque la même quantité de méthylacétate: 84 et 81 %.

Avec un excès d'acide peracétique ils donnaient tous les deux les acides benzoïque et formique:



D'ailleurs le produit solide se liquéfiait à la température ambiante et ne pouvait pas être solidifié après quelque temps. La réfraction de ce liquide était plus basse que celle du produit solide. $n_D^{20} = 1.5401$; une distillation dans le vide absolu faisait passer la réfraction à $n_D^{20} = 1.5427$, mais un produit solide ne pouvait en être obtenu en le refroidissant et en l'amorçant.

L'impureté supposée par M. Auwers est donc probablement l'acétate stéréoisomère dont M. Kremer et moi avons supposé l'existence.

Notre opinion antérieure suivant laquelle les isomères que nous voulons désigner par s (solide) et l (liquide) se forment exclusivement l'un (l) par l'oxydation de la benzalacétone, l'autre (s) par acétylation de la phénylacétaldéhyde doit être modifiée.

Il se forment tous les deux par les deux méthodes mais en quantités différentes, dépendant aussi de la méthode de purification.

La réfraction relativement élevée $n_D^{20} = 1.5558$, trouvée par nous pour l'oxyde de benzalacétone fraîchement préparé, indique, qu'il contient beaucoup de l'isomère solide; il contient cependant encore un peu d'un autre produit, car il donne une coloration violacée avec FeCl_3 , ce que le produit de Semmler ne montre pas; et la réfraction est plus élevée que celle de l'acétate.

Cette impureté ne peut pas être l'oxyde de Weitz et Scheffer³⁾, qui donne aussi une coloration intense avec FeCl_3 car la réfraction de ce dernier est encore inférieure.

On serait du reste incliné à supposer que cet oxyde, le produit normal de l'oxydation des substances insaturées par les peracides, serait le produit intermédiaire.

Ce n'est cependant pas le cas; nous avons préparé cet oxyde et

¹⁾ Rec. trav. chim. 50, 827 (1931).

²⁾ Ber. 42, 589 (1909).

³⁾ Ber, 54, 2336 (1921).

nous l'avons laissé au contact de l'acide acétique glacial; il ne se change pas; l'anneau triatomique n'est pas ouvert et l'atome d'oxygène n'est pas déplacé.

En considérant que la transformation du produit solide en son isomère a déjà lieu sans dissolvant et à la température ordinaire, il n'est pas étrange que la saponification des deux substances par de l'eau distillée et par de l'alcool méthylique à une température beaucoup plus élevée, donne le même résultat quantitatif; dans ces conditions la saponification s'accomplit probablement avec l'équilibre cis et trans. Si l'on choisit une réaction qui a lieu rapidement à température basse on peut s'attendre à ce que les deux isomères présentent une conduite différente.

La bromuration en est un bon exemple.

En les dissolvant séparément dans l'éther refroidi de -10° à -15° , l'acétate de Semmler donne un dibromure fondant à 90° , et notre oxyde un dibromure, pt. de f. = 115° .

L'oxyde de Weitz et Scheffer n'est pas attaqué par le brome.

Partie expérimentale et conclusions.

Une mol. de monobenzalacétone a été oxydée avec précisément une mol. d'acide peracétique en solution acétique de 20%; la température a été maintenue au-dessous de 40° . Après quelques heures l'oxydation est terminée et le produit a été distillé dans le vide absolu: pt. d'éb. = 54° à 56° ; temp. du bain = 60° . L'huile obtenue était jaune-claire, $n_D^{20} = 1.5558$.

Après deux distillations des aiguilles blanches se formaient dans le récipient, mais toujours étaient-elles mélangées d'un excès d'une huile qui ne se solidifiait pas, même en la refroidissant à -60° .

Les cristaux recristallisés dans l'éther sec fondaient à $32-33^{\circ}$ $n_D^{35} = 1.5449$; l'huile distillée encore une fois au vide cathodique avait une réfraction $n_D^{20} = 1.5560$.

L'acétate de Semmler a été préparé comme M. Kremer et moi nous l'avons décrit (l. c.) avec de la pyridine comme catalyseur. Elle forme une huile incolore passant au vide absolu entre $53-56^{\circ}$ (température du bain = 60°) et qui se solidifiait *partiellement* dans le récipient. Les cristaux essorés à la trompe et recristallisés dans l'éther sec fondaient à $33-34^{\circ}$. L'huile distillée encore une fois ne se solidifiait pas en l'amorçant avec l'acétate solide. La réfraction était $n_D^{20} = 1.5479$.

Les cristaux de l'acétate de Semmler et de l'oxyde de benzalacétone ne donnaient pas lieu à une dépression du point de fusion en les mélangeant (il restait à 32°), $n_D^{35} = 1.5439$; n_D^{35} de l'oxyde = 1.5449.

Analyses: C = 74.2 et 74.4%; H = 6.1 et 6.2%.

Calc. pour $C_{10}H_{10}O_2$: C = 74.1%; H = 6.2%.

Poids mol. p. v. ébullioscopique selon Swietoslawsky: 163 et 162; calc. = 162.

Le produit solide à pt. de f. = $33-34^{\circ}$ obtenu dans les deux cas est donc l'acétate de phénylacétaldéhyde énolesé.

Les produits liquides:

A. L'acétate de Semmler liquide.

Analyses: 0.4752 g donnèrent 1.2894 g CO_2 et 0.2652 g H_2O .
0.5122 g " " 1.3954 g " " 0.2758 g "
Trouvé: C = 74.0 et 74.3%; H = 6.2 et 6.2%.
Calc. pour $C_{10}H_{10}O_2$: C = 74.1%; H = 6.2%.
Poids mol. (Swietoslawsky): 162.5 et 163; calc. = 162.

B. Oxyde de B., Kr. et S. liquide.

Analyses: 0.3002 g donnèrent 0.8167 g CO_2 et 0.1702 g H_2O .
0.4882 g " " 1.3318 g " " 0.2724 g "
Trouvé: C 74.2 et 74.4%; H = 6.3 et 6.2%.
Calc. pour $C_{10}H_{10}O_2$: C = 74.1%; H = 6.2%.
Poids mol. trouvé: 161 et 160; calc. = 162.

L'hydrolyse par l'alcool méthylique acidulé:

Kremer et moi nous avons trouvé que les deux produits A et B étaient saponifiés à 108° par de l'eau distillée après 8 heures pour 21.8% (S.) et 19.8% (B. et Kr.).

Nous avons fait bouillir à reflux des quantités de 0.5 g des deux substances avec un excès d'alcool méthylique (avec 1% HCl) pendant 16 heures. Puis nous avons ajouté Ag_2SO_4 et distillé l'acétate de méthyle que nous avons reçu dans de la potasse caustique de titre connu; on titre alors après la saponification et trouve ainsi la quantité de l'acétate formé.

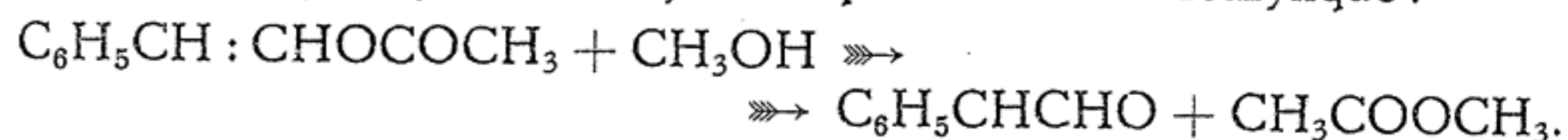
Cette lessive a été neutralisée et évaporée à sec; les résidus des opérations avec les deux substances donnent la réaction du cacodyle.

Après 16 heures 83% du produit de Semmler a été saponifié et 80% de l'oxyde de benzalacétone.

Un autre échantillon des deux substances a été traité de la même manière; le produit de la distillation, neutralisé par de l'acide nitrique et évaporé à sec a été précipité par du nitrate d'argent et l'argent a été déterminé dans le précipité.

Dans les deux cas nous trouvâmes la quantité d'argent calculée pour l'acétate d'argent.

Nous avons tâché à trouver le second produit de la décomposition; la phénylacétaldéhyde, resp. son acétal méthylique:



Cependant nous avons trouvé que dans les conditions de l'alcoololyse cette aldéhyde s'était décomposée (resp. polymérisée).

Le résidu de l'alcoololyse après avoir éloigné l'alcool méthylique et l'acétate de méthyle a été soumis à l'ébullition avec de l'acide chlorhydrique pour décomposer l'acétal. Puis il a été extrait à l'éther et la solution étherée a été traitée par une solution alcoolique neutre d'hydroxylamine.

Le produit liquide de Semmler donnait ainsi une petite quantité de l'oxime de phénylacétaldéhyde fondant à $99-100^{\circ}$. La réaction

était négative avec le résidu de l'alcoolyse de l'oxyde de benzalacétone.

Nous nous attendions à ce que le résidu de l'alcoolyse fût l'acétal méthylique de la phénylacétaldéhyde, une substance qui peut être distillée à la pression ordinaire sans décomposition.

(Pt. d'éb._{754 m} = 219—220°). Mais en tâchant de distiller ce produit à pression réduite, il se décomposa.

Les dibromures des produits liquides.

En ajoutant du brome à une solution étherée des deux substances il se décolore au commencement très rapidement; avec un excès et en titrant après deux jours l'halogène libre, on trouve que 500 mg de l'acétate de Semmler ont fixé 475 mg de Br₂ et la même quantité de l'oxyde de benzalacétone 491.5 mg; calc. 494 mg.

500 mg de l'acétate cristallisé s'emparent dans ces mêmes conditions de 478 mg de Br₂.

Il n'est donc pas douteux que les deux isomères ont une liaison double, la seule différence est que notre oxyde se lie un peu plus facilement au brome que l'acétate de Semmler.

En bromurant à une température plus basse (entre —10° et —15°), également en solution étherée, et en évaporant l'éther à pression réduite notre oxyde donnait un bromure bien cristallisé; recristallisé par l'éther de pétrole (pt. d'éb. 30—50°) il fondait à 115°. L'acétate de Semmler donnait un bromure qui se solidifiait lentement. Recristallisé quelques fois par l'éther de pétrole il fondait à 90°; le mélange fondait au-dessous de 80°.

Analyses (micro-Carius):

Dibromure de l'oxyde de benzalacétone liquide (calc. pour C₁₀H₁₀O₂Br₂ = 49.7 % Br).
7.255 mg donnèrent 9.149 mg AgBr = 53.7 % Br.
7.924 mg " 9.298 mg " = 49.3 % "

Dibromure de l'acétate de Semmler liquide.

6.970 mg donnèrent 8.44 mg AgBr = 51.5 % Br.
7.070 mg " 8.49 mg " = 51.1 % "

En laissant l'acétate solide soit dans un exsiccateur, soit dans des tubes évacués il se liquéfiait. Après quelque temps on ne peut plus le solidifier en amorçant. En distillant à pression réduite l'huile légèrement jaunâtre passa sans décomposition, $n_D^{20} = 1.5401$; cette huile distillait au vide cathodique entre 52° et 56° (temp. du bain = 60°); elle resta jaune-claire. $n_D^{20} = 1.5427$; $n_D^{30} = 1.5361$, 500 mg se liaient à 494 mg de brome, c.-à-d. à la quantité calculée pour une liaison insaturée.

En comparant les chiffres de la réfraction avec ceux de l'oxyde de la benzophénone liquide, $n_D^{20} = 1.5560$, celui-ci doit contenir beaucoup du produit solide et en outre un peu d'une autre substance à indice de réfraction plus élevé.

	n_D^{35}	n_D^{20}
Oxyde de benzalacétone liquide	1.5462	1.5560
Acétate de Semmler liquide	1.5426	1.5479
Acétate (oxyde) liquéfié	1.5361	1.5401 et 1.5427
Acétate solide	1.5439	—
Oxyde ..	1.5449	—

L'oxyde de benzalacétone donnait une coloration violacée très intense avec FeCl₃, ce que les autres substances ne donnent pas.

L'oxyde de benzalacétone de Weitz et Scheffer, obtenu par oxydation de la cétone avec du perhydrol en solution alcaline, donne aussi une coloration analogue.

Nous avons préparé cet oxyde en dissolvant 30 g C₆H₅CH:CHCOCH₃ dans 850 cm³ d'alcool à 96 % et 45 cm³ de KOH. 4 n en ajoutant 90 cm³ H₂O₂ à 15 % et en maintenant la température au-dessous de 40°.

Après quelques heures on dilue par de l'eau, on épuise à l'éther et on distille le produit au vide cathodique; la substance passe à 70° (température du bain = 100°) le point d'ébullition est donc beaucoup plus haut que celui des autres isomères.

Après recristallisation dans l'éther de pétrole, le pt. de f. = 54°.

Cette substance donne en effet une coloration très intense avec FeCl₃; mais $n_D^{52} = 1.5200$; en comparant ce chiffre avec ceux des autres isomères (en tenant compte de la différence de température des observations); la réfraction est inférieure à celle de l'acétate solide, qu'on peut évaluer à environ 1.532 à 52°.

On pouvait s'attendre du reste à une réfraction plus basse, car l'incrément de l'anneau triatomique est inférieur à celui de la liaison double.

Et de plus en faisant agir un excès de brome en solution étherée pendant deux jours, cet oxyde n'est pas attaqué.

Il n'est pas non plus attaqué par de l'acide acétique; en le laissant dans ce milieu pendant quelques jours et en l'éloignant par distillation l'oxyde n'est pas changé.

Il est donc peu probable que cet oxyde soit le produit intermédiaire entre la benzalacétone et l'acétate de phénylacétaldéhyde.

Enfin nous avons exposé les deux isomères à un excès d'acide peracétique; la réaction est très vive. En diluant après la réaction avec de l'eau il se sépare de l'acide benzoïque; en chauffant le filtrat avec de l'acétate de sodium et HgCl₂, il se sépare un précipité abondant de Hg₂Cl₂ indiquant la présence d'acide formique.

Résumé.

1. L'acétylation de la phénylacétaldéhyde par l'anhydride acétique en présence de pyridine donne à côté du monoacétate de l'aldéhyde énolisée fondant à 33—34°, un acétate isomère.

2. L'oxydation de la benzalacétone par l'acide peracétique donne à côté du monacétate de la phénylacétaldéhyde solide (de 1°), un acétate isomère et un peu d'une substance à indice de réfraction plus élevé.
3. L'acétate solide se transforme lentement en un isomère liquide.
4. L'acétate solide et l'isomère liquide sont probablement des stéréoisomères, dont le premier à pt. de f. $33-34^{\circ}$ est obtenu à l'état pur.
5. Les deux isomères forment des dibromures différents.
6. L'oxyde de la benzalacétone à pt. de f. 54° n'est pas le produit intermédiaire de l'oxydation de la benzalacétone par les peracides.