

Rec. Trav. Chim. 55, 786-790 (1936)

547.292—939 : 547.39

L'OXYDATION PAR LES PERACIDES DE LA DOUBLE
LIAISON à CÔTÉ D'UN GROUPE CARBONYLE

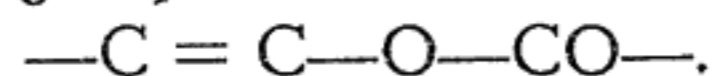
PAR MM.

J. BÖESEKEN et J. JACOBS.

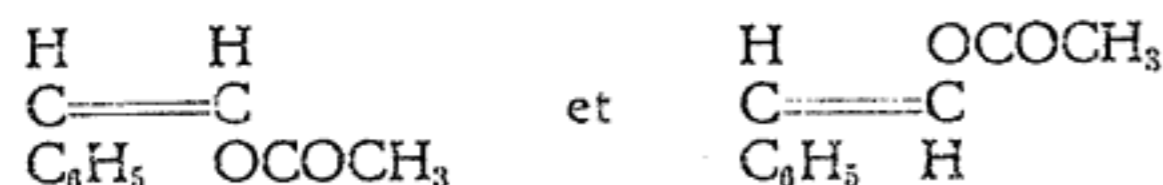
L'un de nous (B.) a montré, avec la collaboration de M. M. A. Kremer¹⁾ et de A. L. Soesman²⁾ que la benzalacétone, substance insaturée, est attaquée par l'acide peracétique avec formation d'un oxyde. Mais à l'opposé des alkènes et des acides insaturés, il ne se forme pas un dérivé de l'oxyde d'éthène —C=C— , mais l'oxygène



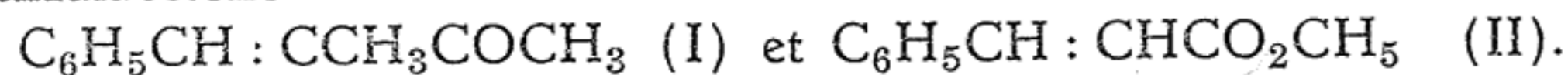
actif se place entre les groupes insaturé et carbonyle:



La benzalacétone forme l'acétate de phénylacétaldéhyde énolesé: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CHOCOCH}_3$ qui se présente sous deux formes, dont l'une est solide, l'autre liquide et qui sont probablement les isomères cis-trans:



Nous avons poursuivi cette étude avec les deux homologues de la benzalacétone



En mélangeant (I), l' α -méthyl- α -benzalacétone, avec une molécule d'acide peracétique en solution d'acide acétique glacial, la solution contenant env. 20 % de l'oxydant, il faut refroidir pour maintenir la température sous 30°. Après huit heures tout l'oxydant est consommé. On chasse l'acide acétique sous pression réduite et on retient une masse partiellement solide³⁾, qui a été distillée au vide cathodique et qui passait alors à 41—42°. Après recristallisation dans l'alcool, le pt. de f. = 131°.

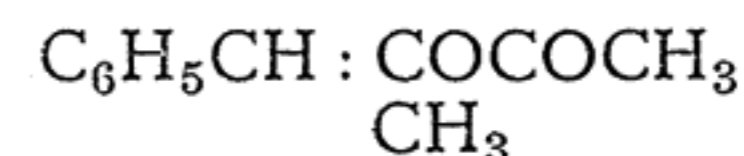
Analyses:

65.1 mg donnèrent 38.7 mg H₂O et 178.2 mg CO₂.
69.4 " " 43.0 mg H₂O et 188.9 mg CO₂.
Trouvé 6.6 et 6.8 % H; 74.6 et 75.0 % C.
Calculé p. C₁₁H₁₂O₂: 6.8 % H; 75.0 % C.

A côté du produit solide, il se forme une huile passant à 3 mm entre 100—103°, $n_D = 1.5503$.

En chauffant 5 g de cette substance en tube scellé avec du méthanol et de l'acide chlorhydrique à 80° pendant 8 heures et en distillant le contenu du tube, nous avons obtenu 1 g d'un liquide bouillant à 57° avec l'odeur de l'acétate de méthyle. En le saponifiant par KOH, le sel obtenu donnait toutes les réactions d'un acétate.

Le résidu du tube, après avoir évaporé le méthanol, passa à 83°/4 mm et donnait une sémicarbazone à p. d. f. 184—185° qui ne donnait pas de dépression avec celle de l' α -méthyl- α -benzalacétone. L'oxyde obtenu est donc l'acétate de cette cétone énolesée:



Pour le prouver nous avons synthétisé cette substance. D'abord nous avons tâché de l'obtenir comme acétate de la phénylacétaldéhyde énolesée en chauffant la cétone avec de l'anhydride acétique en présence de pyridine; mais en vain. Puis nous avons appliqué la méthode de Freer⁴⁾; c. à d. nous avons chauffé la cétone⁵⁾ en solution étherée avec du sodium finement pulvérisé. Le métal se transforme lentement avec dégagement d'hydrogène en une poudre orange. Celle-ci donnait avec CH₃COCl du NaCl et une huile passant à 105—114°/3 mm. Le rendement étant cependant très médiocre, il fallait répéter cette opération quelques fois pour pouvoir recueillir assez de substance et pouvoir la comparer avec le produit de l'oxydation de la benzalméthylcétone.

Nous avons pris chaque fois 10 g de la méthylbenzylcétone pour 1.5 g de Na divisé en 300 cm³ d'éther sec. Après la formation de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CONaCH}_3$ nous avons ajouté la quantité calculée de chlorure d'acétyle diluée avec de l'éther. La poudre orange se change en NaCl avec dégagement de chaleur; on filtre et on chasse l'éther; il reste une huile qui est pour la plus grande partie la cétone inaltérée (p.d.éb. 84°/4 mm) avec un peu d'une fraction passant à 105—114°/3 mm.

Ces derniers produits provenant de plusieurs opérations ont été fractionnées: on obtient alors une huile distillant sous 1—3 mm à 98—100° et qui cristallise partiellement dans le récipient.

Analyses:

66.5 mg donnèrent 40.3 mg HO₂ et 181.6 mg CO₂.
60.3 " " 36.4 " " 164.9 " "
Trouvé 6.7 et 6.8 % H et 74.5 et 74.6 % C.
Calculé p. C₁₁H₁₂O₂ 6.8 % H; 75.0 % C.

1 g a été chauffé dans un tube scellé pendant 16 heures à 80° en solution méthylalcoolique avec de l'acide chlorhydrique. Après ce

¹⁾ Rec. trav. chim. 50, 827 (1931).

²⁾ Rec. trav. chim. 52, 875 (1933).

³⁾ M. Soesman avait déjà préparé cet oxyde.

⁴⁾ Ann. 278, 116 (1893).

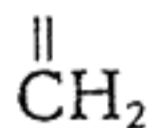
⁵⁾ Le cétone a été préparée par l'action du chlorure de benzylmagnésium sur l'acétonitrile et décomposition du magnésien.

traitement le contenu du tube donnait un peu d'acétate de méthyle (réaction du cacodyle après saponification) et de la méthylbenzylcétone (la semi-carbazone, p. d. f. = 185° ne donnait pas de dépression avec la semi-carbazone de la cétone pure).

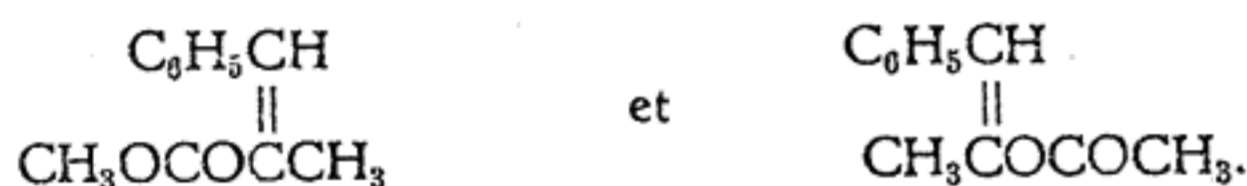
Nous avons donc réussi à préparer l'acétate d'une cétone énolesée. La seule différence entre l'acétate synthétique et le produit de l'oxydation de l' α -méthylbenzalacétone, c'est que le dernier contient une plus grande quantité d'une substance solide (p.d.f. = 131°) et que le premier est presque totalement liquide. On pourrait supposer que le sel de sodium de la cétone soit un mélange de beaucoup de $C_6H_5-CH_2-COONa$ et d'un peu de $C_6H_5-CH=C(O)ONa$ donnant



avec CH_3COCl pour la majeure partie un acétate liquide $C_6H_5-CH_2-C(=O)COCH_3$ et très peu de $C_6H_5-CH=C(=O)COCH_3$,

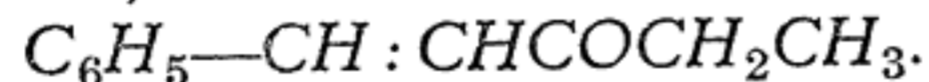


identique au produit solide de l'oxydation de l' α -méthylbenzalacétone. Il nous semble cependant, vu les résultats obtenus avec la benzalacétone, que nous avons affaire aussi dans ce cas à deux stéréoisomères cis et trans:



La forme solide, mais labile, est obtenue à côté de son isomère liquide par oxydation par l'acide peracétique de l' α -méthylbenzalacétone; l'isomère liquide se forme presque exclusivement par l'acétylation de la méthylbenzylcétone.

Oxydation de la cétone II (v. ci-dessus)



La cétone a été obtenue en secouant la méthyléthylcétone avec de la benzaldéhyde en solution faiblement alcaline pendant huit jours⁶⁾; p.d.éb. 109—117°/3 mm.

En ajoutant à 15 g de cétone la quantité calculée d'acide peracétique en solution acétique, en prenant soin que la température ne dépasse pas 35°, la réaction est terminée après 24 heures. On distille le dissolvant à la trompe, puis le produit obtenu à environ 1—3 mm.

La fraction principale (11.5 g) passe alors à 90—92°; c'est une huile légèrement colorée, contenant quelques cristaux.

Analyse de la fraction principale:

72.8 mg donnèrent 43.9 mg H₂O et 199.8 mg CO₂.

68.4 " " 43.3 " " 187.9 " " "

Trouvé 6.8 et 7.0 % H; 74.8 et 74.9 % C.

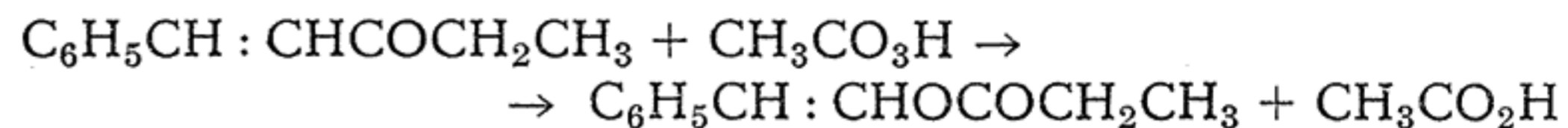
Calculé p. C₁₁H₁₂O₂: 6.8 % H; 75.0 % C.

Pds. mol. (dans C₆H₅OH) trouvé 170 et 172. Calc. 176. n_D²⁰ = 1.5541.

⁶⁾ Harries et Müller, Ber. 35, 968, 971 (1902).

M. Soesman avait obtenu, à côté d'une huile, un produit solide fondant à 33° qui s'est liquéfié après quelques jours; au commencement cette huile avait une réfraction n_D²⁰ = 1.5243; le produit liquide ayant n_D²⁰ = 1.5525 est donc identique à la substance obtenue par nous.

La benzalméthyléthylcétone II s'est donc emparée d'un atome d'oxygène. Si l'on admet que la réaction a lieu de la même manière qu'avec les autres benzalcétones, le produit obtenu doit être le propionate de phénylacétaldéhyde énolesé:



Pour vérifier cette supposition nous avons saponifié la substance avec du méthanol en présence de HCl et distillé le produit obtenu en ajoutant du Ag₂SO₄²⁾. L'éther propionique a été recueilli dans de la potasse alcoolique de titre connu; nous avons trouvé ainsi 80 % de la quantité calculée.

Un autre échantillon a été saponifié de la même manière; on chasse alors l'éther propionique et le méthanol et on ajoute à l'huile restante une solution alcoolique d'hydroxylamine; nous avons obtenu ainsi un peu de l'oxime de la phénylacétaldéhyde (p.d.f. = 97°).

Puis nous avons synthétisé ce propionate en faisant bouillir pendant 3 heures 1/8 de mol. g de phényléthanol avec 1/4 de mol. g d'anhydride propionique et un peu de pyridine. En fractionnant on obtient comme fraction principale une huile bouillant à 92—96°/0 mm.

Analyses:

53.5 mg donnèrent 32.7 mg H₂O et 146.9 mg CO₂.

60.5 " " 37.3 " " 165.9 " " "

Trouvé: 6.8 et 6.8 % H; 74.9 et 74.8 % C.

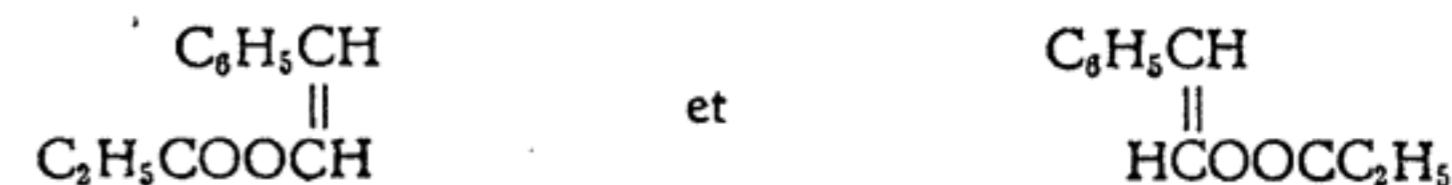
Calculé: p. C₁₁H₁₂O₂: 6.8 % H; 75.0 % C.

Pds. mol. (dans C₆H₅OH) 168 et 171. Calc. 176. n_D²⁰ = 1.5371.

Nous avons saponifié ce produit comme nous l'avons décrit pour l'oxyde de la benzalméthyléthylcétone et retrouvé 85 % du groupe principal, tandis que nous avons pu isoler la phénylacétaldéhyde sous forme de son oxime (p.d.f. = 98°).

Quoique nous ayons affaire dans les deux cas au propionate de la phénylacétaldéhyde énolesée les deux substances ne sont pas identiques; elles diffèrent notamment par leur réfraction: n_D²⁰ = 1.5541 et 1.5371.

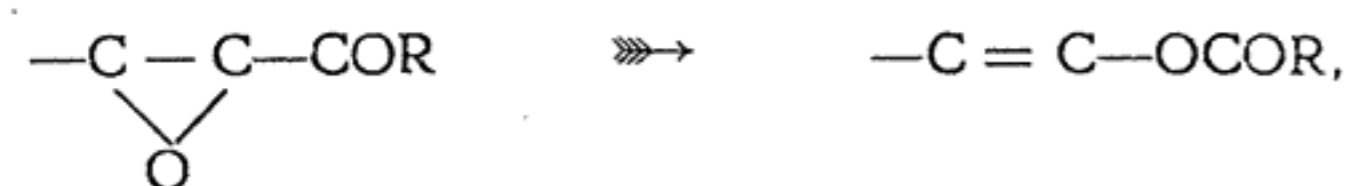
D'ailleurs M. Soesman avait obtenu un produit solide labile (v. ci-dessus). C'est pourquoi nous supposons qu'il s'agit de mélanges des isomères cis et trans:



Les deux substances se lient à une molécule de brome.

Par cette recherche les observations antérieures (l.c.) sur l'oxydation de la benzalacétone par l'acide peracétique sont confirmées; l'oxygène

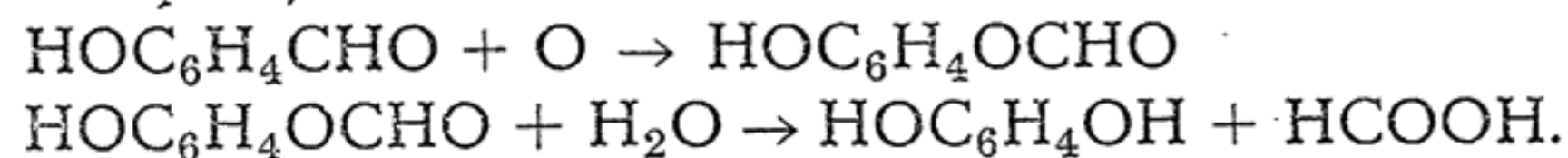
actif se place entre les deux systèmes insaturés $—C=C—$ et CO . Dans la première communication l'un de nous a montré que ce n'est pas une action secondaire dans le sens:



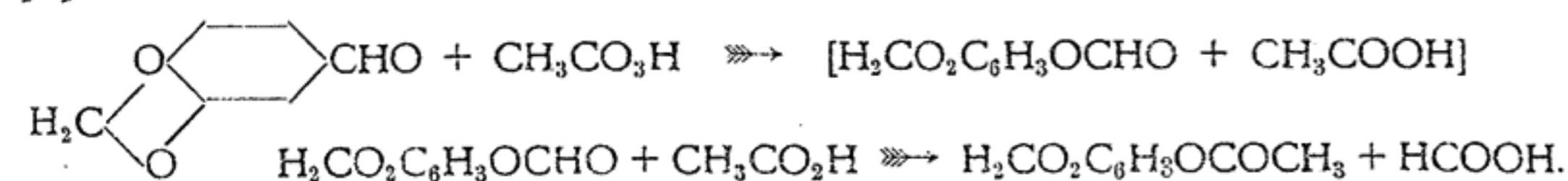
car cet oxyde cyclique, obtenu par Weitz et Scheffer⁷⁾ par l'action du perhydrol en présence d'alcali sur la benzalacétone, est stable dans les conditions de l'oxydation avec l'acide peracétique. Cette oxydation remarquable peut être comparée à l'action de l'acide peracétique sur le fural⁸⁾, qui enlève la groupe aldéhydique sous forme d'acide formique, action qu'on peut formuler ainsi:

$O : C_4H_3CHO + O \rightarrow O : C_4H_3OCHO + H_2O \rightarrow HCOOH +$
produits de décomposition et de polymérisation de l'hydroxyfurane. L'anneau furanique peut être envisagé comme système insaturé.

Aussi la p.hydroxybenzaldehyde a été scindée en hydroquinol et acide formique⁹⁾



C'est en partant de cette idée que l'un de nous (B.), en collaboration avec M. M. W. D. Cohen et J. C. Kip, nous a fait renouveler nos efforts en vue de réaliser la synthèse de sésamol en partant du pipéronal:



Nous y sommes parvenus et avons réussi à obtenir ainsi environ 60 % de l'acétate de sésamol (voyez communication suivante).

⁷⁾ Ber. 54, 2372 (1921).

⁸⁾ Rec. trav. chim. 50, 1024 (1931).

⁹⁾ Dakin, Am. Chem. J. 42, 490 (1916).