

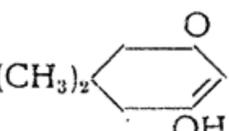
Rec. Trav. Chim. 55, 804-814 (1936)

L'OXYDATION DES 1.3 DICÉTONES PAR L'ACIDE PERACÉTIQUE

PAR

J. BÖESEKEN et J. JACOBS.

Pendant la préparation de l'acide diméthyl-3-3-glutarique par oxydation du diméthyl-dihydroresorcinol, nous avons constaté que cette 1-3-dicéto est attaquée vivement par l'acide peracétique. A notre avis ce devait être la cétone sous sa forme énolisée qui était oxydée.

 Pour étudier cette réaction de plus près, nous avons choisi une substance plus simple et plus connue: l'éther acétylacétique ou éther butanon-3-oïque. Si c'est l'énol qui est oxydé on peut comparer cette réaction à l'oxydation des benzalcétones décrite dans la communication précédente. En admettant que le groupe énolique ne change pas la marche de la réaction, il doit se former: CH<sub>3</sub>C(OH) : CHOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ou les produits de sa décomposition: l'acide carbonique et l'hydroxyacétone (resp. l'hydroxy-1-propanon).

Cependant la réaction prend une toute autre direction; il se forme en effet: l'éther monoéthylique de l'acide oxalique et l'alcool éthylique: CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> + O + H<sub>2</sub>O → COOHCOOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> + CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH.

Le groupe énolique modifie donc totalement l'allure de l'oxydation. 70 cm<sup>3</sup> de l'éther acétylacétique ont été oxydés par 280 cm<sup>3</sup> d'acide peracétique à 20 %; la réaction a lieu avec dégagement de chaleur; il faut donc refroidir, surtout au commencement.

Après 24 heures le produit a été fractionné sous pression réduite: outre l'acide acétique et l'éther non attaqué, nous avons obtenu 22 g passant à 114°/14 mm et 6 g à 150° dans le vide cathodique; il restait dans le ballon distillatoire une petite quantité d'un liquide jaune-vert. En répétant cet expérience (40 cm<sup>3</sup> de l'éther avec 250 cm<sup>3</sup> de l'acide peracétique à 20 %) il s'était formé 13 g p.d'éb. 118—119°/18 mm et 3 g passant entre 130—150°/0 mm.

Le première fraction était un acide fort et en même temps un éther; après saponification elle donnait les réactions de l'acide oxalique.

0.301 g exigèrent 50.8 cm<sup>3</sup> 0.1 n KOH  
Calc. p. COOHCOOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 51 cm<sup>3</sup> " " "

Après saponification le sel de potassium a été précipité par de l'alcool et analysé:

0.0926 g donnèrent 0.0741 g de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et 0.0231 g de CO<sub>2</sub>.  
Calc. p. K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 0.0769 g de " " 0.0264 g de "

C'est donc l'éther monoéthylique de l'acide oxalique. Limprecht et Uslar<sup>1)</sup> donnent le p.d'éb. 117°/15 mm, correspondant avec nos observations. La deuxième fraction bouillant entre 130—150°/mm est l'anhydride de l'éther monoéthylique de l'acide oxalique (impur).

Analyses:

67.8 mg donnèrent 27.9 mg H<sub>2</sub>O et 95.3 mg CO<sub>2</sub>.  
68.1 " " 29.6 " " " 112.8 " "  
62.6 " " 30.5 " " " 102.4 " "  
Trouvé: 3.8, 4.8 et 5.4 % H; 45.7, 45.0 et 44.6 % C.  
Calc. p: C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub> 4.6 % H; 44.0 % C.  
Pds. mol. (dans le benzène) 234 et 243; Calculé 218.  
0.296 exigèrent 23.6 cm<sup>3</sup> de potasse alcoolique 0.1 n.; calculé 24.0 cm<sup>3</sup>.

Cet anhydride a été formé pendant la distillation de l'éther monoéthylique<sup>2)</sup>.

Etude quantitative de la réaction: Dans ce but quelques échantillons de l'éther acétylacétique ont été oxydés par un excès de l'acide peracétique. Après 24 heures on ajoute un excès de potasse caustique, qui saponifie l'éther oxalique et détruit en même temps l'acide peracétique; puis les solutions ont été acidulées avec de l'acide acétique et précipitées par CaCl<sub>2</sub>; l'oxalate de calcium a été dosé comme CaO.

1.016 g CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> donnèrent 0.400 g de CaO.  
1.066 g " " 0.454 " " "  
Calc. p. une molécule de COOHCOOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>: 0.4377 et 0.4592 g de CaO.

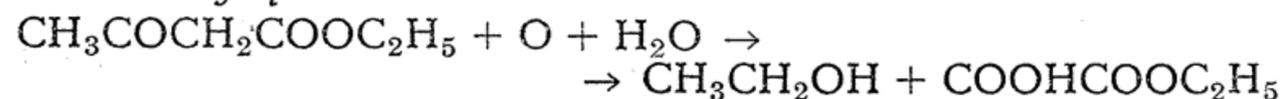
Pour trouver les autres produits de l'oxydation nous avons ajouté des quantités croissantes de l'oxydant et titré l'acide peracétique restant après 24 heures.

Pour une mol.g de l'éther nous avons pris 0.8, 1.0, 1.13, 2.2 et 3.0 mol.g de l'acide peracétique, dont nous avons retrouvé 0.2, 0.25, rien, 0.4 et 0.5 mol.g; nous voyons donc que la quantité consommée d'acide peracétique s'élève par un excès. L'acide oxalique étant stable envers l'oxydant, l'autre produit doit être oxydé d'avantage.

M. Bodendorf<sup>3)</sup>, qui a oxydé l'éther acétylacétique par l'acide perbenzoïque a constaté le même phénomène, mais cette observation ne permet aucune conclusion à cause de l'instabilité de l'acide perbenzoïque.

Quel est le deuxième produit de l'oxydation?

En admettant que chaque molécule de l'éther acétylacétique exige une mol. de l'acide peracétique (un atome d'oxygène) pour former une mol. de l'éther monoéthylique de l'acide oxalique ce doit être de l'alcool éthylique.



<sup>1)</sup> Ann. 94, 322 (1855).

<sup>2)</sup> Bouveault, Bull. soc. chim. 23, [III] 509 (1900) et Mol. Rec. trav. chim. 26, 384 (1907).

<sup>3)</sup> Arch. Pharm. 268, 491 (1930).

et alors l'augmentation de la consommation de l'acide peracétique doit être attribuée à une oxydation ultérieure de cet alcool (l'acide oxalique est stable envers l'acide peracétique). Les premières gouttes du distillat avaient en effet les réactions de l'acétaldéhyde.

Pour prouver que l'éthanol se forme comme deuxième produit de l'oxydation nous avons suivi la méthode de Fischer et Schmidt<sup>4)</sup> qui est fondée sur la formation rapide du nitrite volatil.

Un peu de l'éther acétylacétique a été oxydé par de l'acide peracétique; puis on ajoute  $\text{NaNO}_2$  et de l'urée et on dirige le nitrite formé par un tube à boules contenant une solution saturée de  $\text{NaHCO}_3$  et par un tube avec du bicarbonate solide. Le nitrite d'éthyle est alors saponifié et le  $\text{NaNO}_2$  a été déterminé par titrage iodométrique.

0.137 g de  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$  oxydé par 5 cm<sup>3</sup> de  $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$  à 11 % exigèrent ainsi 11.2 cm<sup>3</sup> de thio 0.1 n équiv. à 0.051 g  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1.2$  mol.

0.117 de l'éther oxydé par 1 cm<sup>3</sup> de  $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$  à 11 % exigèrent 12.75 cm<sup>3</sup> thio équiv. à 0.057 alcool = 1.4 mol.

0.061 g oxydé par 1 cm<sup>3</sup> exigèrent 7.7 de thio équiv. à 0.035 g alcool = 1.6 mol.

0.113 g oxydé par 5 cm<sup>3</sup> de l'oxydant donnèrent 1.02 g de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

0.082 g " " 2 cm<sup>3</sup> " " " 1.06 g " "

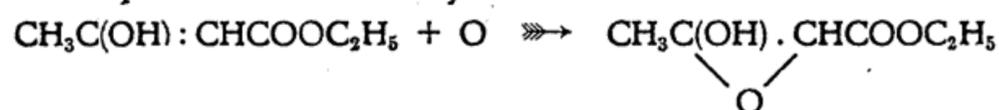
Evidemment on obtient toujours plus d'une molécule d'alcool, ce qui est nécessaire parce que l'éther acétylacétique contient lui-même une molécule qui est séparée par l'oxydation sous forme de  $\text{COOH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ . Mais on n'atteint jamais deux molécules; la quantité de l'éthanol diminue d'autant plus en prenant plus d'acide peracétique. Ce résultat est en accord avec nos déterminations de la consommation de l'oxydant qui s'élève avec son excès (v. ci-dessus).

En outre nous avons montré que l'éthanol est attaqué par l'acide peracétique; 0.063 g de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  mélangés à une mol. de  $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$  ne nous ont laissé que 0.043 g.

Pour obtenir une image plus précise de cette réaction nous avons oxydé l'éther acétylacétique monométhylé, monobenzylé et diméthylé (Pour les détails v. ci-dessous).

Les éthers monosubstitués sont oxydés beaucoup plus lentement, tandis que l'éther biméthylé n'est pas attaqué. Il est donc très probable que c'est l'énol qui est oxydé et encore que la substitution de l'hydrogène par un groupe méthyle retarde l'oxydation.

Si l'éther est oxydé sous sa forme énolisée, le premier produit de la réaction sera probablement l'oxyde:



qui est ensuite hydrolysé avec formation de  $\text{COOHCOOC}_2\text{H}_5$  et de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

Nous avons tâché de retenir cet oxyde en prenant l'acide perbenzoïque en solution neutre.

<sup>4)</sup> Ber. 57, 693 (1924); 59, 679 (1926).

L'éther acétylacétique a été mélangé à une mol. de l'acide perbenzoïque en solution chloroformique. Après quelques jours, en maintenant la température à 0° dans un frigidaire, l'oxydant a disparu; l'acide benzoïque a été éloigné par  $\text{NaHCO}_3$  et le reste a été fractionné; la fraction principale passa à 96—98°/14 mm.

#### Analyses:

86.0 g donnèrent 56.1 g de  $\text{H}_2\text{O}$  et 157.2 g de  $\text{CO}_2$ .

93.9 " " 59.7 " " " " 171.1 " " "

Trouvé: 7.0 et 7.0 % de H; 49.8 et 49.5 % de C.

Calc. p:  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$  6.9 % de H et 49.3 % de C.

Pds. mol. (en  $\text{C}_6\text{H}_6$ ) trouvé 140, 142 et 139. Calc. 146.

Nous avons donc affaire en effet à l'oxyde de l'éther acétylacétique et, vu la scission ultérieure en  $\text{COOHCOOC}_2\text{H}_5$  et  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , ce

doit être l'oxyde cyclique.  $\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \text{COOC}_2\text{H}_5$

En solution aqueuse il réduit immédiatement la liqueur de Fehling; il y a probablement une migration de l'atome d'hydrogène et formation

de  $\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{H} \end{array} -\text{C}-\text{COOC}_2\text{H}_5$ ; celui-ci doit avoir des propriétés

réductrices, comme céto-énol et est hydrolysé facilement.

#### Oxydation de l'éther acétylacétique monométhylé.

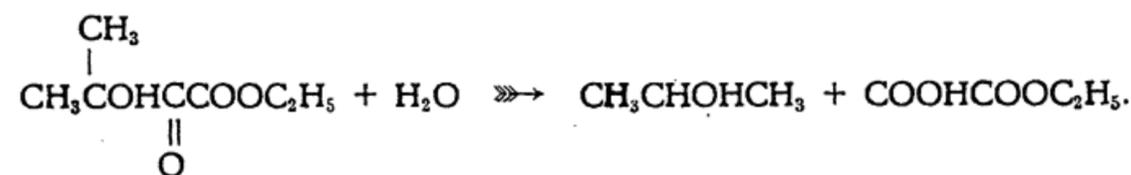
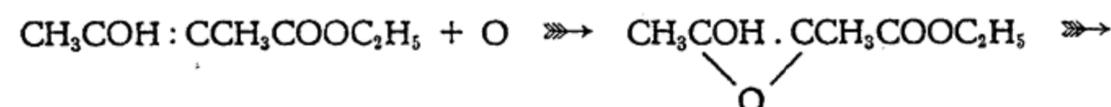
Cet éther a été mélangé à un petit excès d'acide peracétique d'environ 17 %; il n'y avait pas d'augmentation de température. Après un jour environ 1/3 mol. de  $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$  a été consommé; le titre ne changea plus.

En distillant nous avons obtenu une petite quantité d'une fraction passant entre 90 et 100°; en oxydant cette fraction par de l'acide chromique nous avons obtenu un peu d'acétone (réaction positive avec l'o.nitrobenzaldéhyde). Le reste contenait de l'acide oxalique, comme éther monoéthylique.

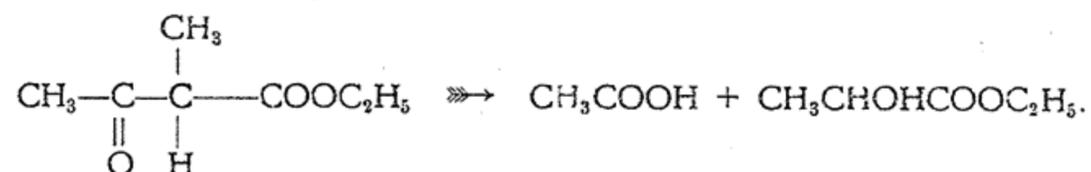
0.878 g de  $\text{CH}_3\text{COCHCH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  oxydé par 15 cm<sup>3</sup> de  $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$  à 17 % donnèrent, après 26 jours, 0.034 g de CaO équiv. à 0.068 g de  $\text{COOHCOOC}_2\text{H}_5$  ou 9.5 % de la quantité calculée.

1.113 g de l'éther oxydé par 10 cm<sup>3</sup> de l'oxydant, donnèrent après 38 jours 0.038 g de CaO ou 8.4 % de la quantité calculée.

L'oxydation a donc la même allure qu'avec l'éther acétylacétique, mais elle évolue beaucoup plus lentement



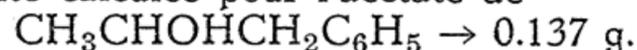
Il est remarquable qu'après un jour 30 % de l'oxydant ont disparu, tandis qu'il ne se forme qu'environ 8 % d'acide oxalique, même après 38 jours. Il n'est pas exclu que deux réactions ne se produisent ici; celle symbolisée ci-dessus et qui donne la tronçon oxalique; l'autre peut-être symbolisée par:



L'éther acétylacétique diméthylé,  $\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)_2\text{COOC}_2\text{H}_5$  n'est pas attaqué.

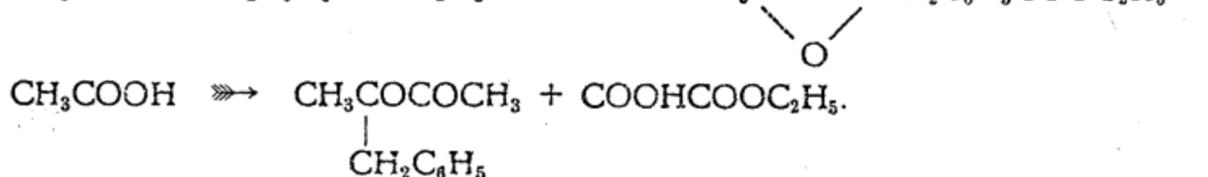
#### Oxydation de l'éther acétylacétique monobenzylé.

50 g de cet éther (p.d'éb. = 153—155/11—12 mm) ont été mélangés à 160 cm<sup>3</sup> d'acide peracétique à  $\pm 20\%$ . Après 21 jours l'oxydant n'avait pas encore disparu. Après avoir évaporé les acides acétique et peracétique il passa 9 g à 100—150°/17 mm, tandis que 26 g de l'éther n'étaient pas encore attaqués (p.d'éb. 160—180°/17 mm). Le premier distillat a été fractionné; c'était un mélange de  $\text{COOHCOOC}_2\text{H}_5$  (p.d'éb. 117—120°/17 mm) et d'une substance à odeur étherée, dont 0.435 g exigèrent 0.130 g de KOH pour être saponifiés; quantité calculée pour l'acétate de



Dosage de la quantité de l'éthyloxalate formée après 60 jours: 1.535 g de l'éther original oxydé par 15 cm<sup>3</sup> de  $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$  à 20 % donnèrent 0.122 g de CaO equiv. à 31 % de la quantité calculée; un deuxième et troisième échantillon donnèrent resp. 27 et 33 % de la quantité calculée.

Ces nombres correspondent à la quantité de l'acide peracétique consommé. Le cours de la réaction peut donc être représenté ici par:



Pour voir si les éthers de l'énol de l'éther acétylacétique subissent la même scission, nous avons fait quelques essais avec les éthers  $\beta$ -méthoxy- et éthoxy crotoniques. En les mélangeant à l'acide peracétique, ils donnaient lieu à une augmentation considérable de la température. Après un jour nous avons déterminé la quantité d'acide oxalique (comme CaO).

1.103 g  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3) : \text{CHCOOC}_2\text{H}_5$  oxydé par 30 cm<sup>3</sup> de  $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$  de 17 % donnèrent 0.429 g de CaO. Calculé: 0.429 g.

1.258 g oxydé par 25 cm<sup>3</sup> de  $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$  de même 0.501 g. Calculé: 0.490 g.

0.491 g  $\text{CH}_3\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) : \text{CHCOOC}_2\text{H}_5$  oxydé par 10 cm<sup>3</sup> de  $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$  à 17 % donnèrent 0.174 g de CaO. Calculé: 0.174 g.

0.523 g oxydé par 20 cm<sup>3</sup>  $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ , de même 0.178 g de CaO. Calculé: 0.184 g.

L'oxydation s'effectue rapidement et pour 100 % dans la direction de l'acide oxalique; le deuxième produit l'éther méthylique, resp. méthyléthylique est volatil; nous ne l'avons pas retenu.

L'oxydation facile et quantitative de ces éthers est du reste une confirmation de notre manière de voir concernant le cours de l'oxydation de l'éther acétylacétique lui-même.

#### Oxydation de l'éther éthylique de l'acide propionylacétique.

Cet éther, préparé par l'action de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$  sur  $\text{CNCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$  selon Blaise<sup>5)</sup>, est attaqué vivement par l'acide peracétique; il se forme de l'acide oxalique.

1.013 g oxydé par un excès de  $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$  à 17 % ont donné 0.377 g de CaO ou 96 % de la quantité calculée.

1.023 g donnèrent 0.375 g de CaO ou 94 %.

A cause de la quantité très restreinte, nous n'avons pas déterminé le deuxième produit, le propanol-1.

#### Oxydation de l'éther éthylique de l'acide n-caproylacétique.

Cette préparation nous avait été fournie par l'Université de Nancy<sup>6)</sup>; il a été mélangé à une molécule d'acide peracétique, qui était consommée après un jour.

Le produit a été neutralisé par  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et extrait à l'éther; la solution étherée a été séchée et distillée. A 150°/760 mm il passait un liquide à odeur d'hexylacétate.

#### Analyse:

14.1 mg donnèrent 15.6 mg de  $\text{H}_2\text{O}$  et 34.4 mg de  $\text{CO}_2$ .

14.4 " " " 15.6 " " " 35.8 " " "

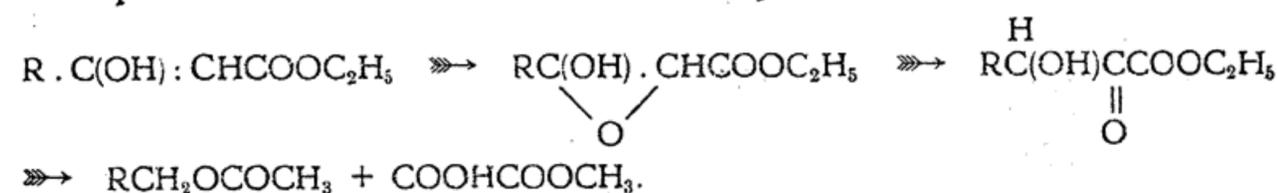
Trouvé: 12.3 et 12.1 % de H; 66.6 et 66.7 % de C.

Calc. p.:  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$ . 11.1 % de H et 66.6 % de C.

0.0465 exigèrent 0.0810 g de KOH. Calculé: 0.0180 g de KOH.

La détermination de l'acide oxalique après l'oxydation par un excès d'acide peracétique, donnait 85 % de la quantité calculée.

L'oxydation de l'éther acétylacétique et des homologues vrais suit le même cours; c'est toujours l'énol qui est attaqué, l'oxyde cyclique se formant probablement; alors cet anneau s'ouvre, l'atome hydrogène se déplace de C-2 à C-3 et en même temps la molécule se décompose:



<sup>5)</sup> Blaise, Compt. rend. 132, 978; 133, 1217 (1901); cette méthode nous a fourni des rendements très médiocres.

<sup>6)</sup> A cette occasion nous voulons encore remercier M. le Prof. Vavon pour la complaisance avec laquelle il a bien voulu nous céder cette préparation intéressante et précieuse.

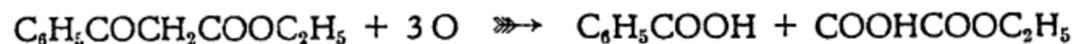
Oxydation de l'éther éthylique de l'acide benzoylacétique et de l'éther éthylique de l'acide p-nitrobenzoylacétique.

Ces deux éthers ont été obtenus en laissant agir du chlorure de benzoyle (p.nitrobenzoyle) sur le sel de sodium de l'éther acétylacétique à 5° et en traitant ensuite par l'ammoniaque les éthers benzoyl (p.nitrobenzoyl)acétylacétique obtenus pour séparer le groupe acétyle.

En oxydant l'éther benzoylacétique par un excès d'acide peracétique il se forme de l'éther oxalique et de l'acide benzoïque; nous n'avons pu trouver une trace de l'alcool benzylique. Cet alcool étant stable envers l'oxydant, ne peut donc être une substance intermédiaire.

En prenant une molécule de l'oxydant sur une molécule de l'éther benzoylacétique, il se fait que 1/3 de mol. de l'éther oxalique se forme seulement; avant la formation de l'alcool benzylique une oxydation ultérieure s'est manifestée.

Pour voir si la réaction peut être représentée par l'équation sommaire:



nous avons dosé les quantités des acides benzoïques et oxaliques. 0.592 g de l'éther ont été oxydés par un excès d'acide peracétique; puis on ajoute 3 mol. de potasse caustique et on distille ensuite à pression réduite les acides peracétique et acétique. Les acides benzoïque et oxalique sont retenus comme sels de potassium parce qu'ils sont beaucoup plus forts que les autres acides.

On précipite l'acide oxalique comme sel de calcium, on filtre, on ajoute un excès d'acide sulfurique et on extrait  $C_6H_5COOH$  à l'éther. Retrouvé 0.329 g ou 87 % de la quantité calculée. Une détermination à blanc nous avait montré qu'on peut retrouver ainsi 90 % de l'acide benzoïque.

0.861 g de l'éther donnèrent 0.472 g de l'acide benzoïque ou 86 %.

Pour l'acide oxalique nous avons obtenu presque 100 %. La différence entre ces deux nombres est due à des pertes causées par la volatilité de l'acide benzoïque.

C'est pourquoi nous avons étendu cette recherche à l'éther p-nitrobenzoylacétique, parce que l'acide p-nitrobenzoïque est beaucoup moins volatil.

Cet éther avait cependant le désavantage qu'il est beaucoup plus résistant envers l'acide peracétique; après 7 jours l'oxydation n'avait eu lieu que pour environ 70 %.

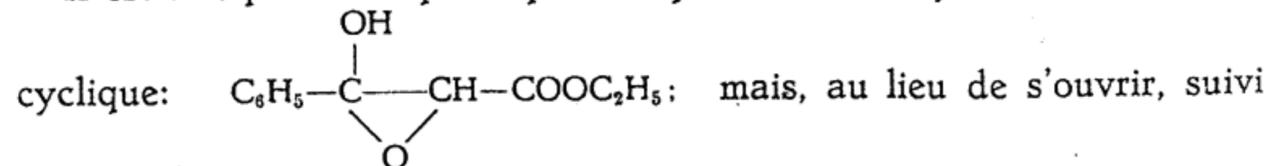
En déterminant cependant la relation entre les acides oxalique et p-nitrobenzoïque (exprimés en molécules) pendant l'oxydation nous avons pu constater que l'équation sommaire donnée ci-dessus est exacte.

1.000 g de l'éther oxydé par un excès d'acide peracétique et traité comme il a été dit c.d., donnèrent après 10 jours 0.507 d'acide p-nitrobenzoïque et 0.169 g de CaO ou 3.04 : 3.02 millimols = 1 : 1.

1.000 g de l'éther, traité de la même manière, donnèrent, après 7 jours, 0.497 g de p.  $NO_2C_6H_4COOH$  et 0.161 g de CaO ou 2.98 : 2.88 mm.

La même quantité, après 14 jours, donnait 0.526 g de p.  $NO_2C_6H_4COOH$  et 0.176 g de CaO = 3.15 : 3.15 mm = 1 : 1.

Il est très probable que le premier produit de l'oxydation est l'oxyde



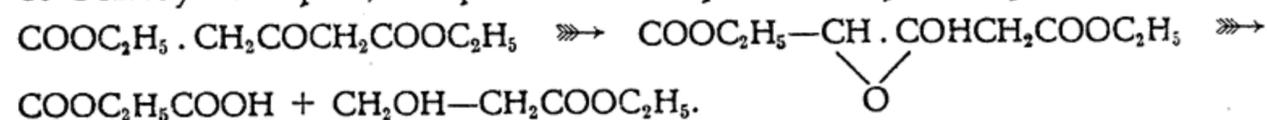
d'une hydrolyse comme dans le cas de l'éther acétylacétique, cet oxyde-ci est oxydé ultérieurement et avec une vitesse plus grande que celle de la formation de l'oxyde.

Oxydation de l'éther diéthylique de l'acide acétonedicarbonique.

Cet éther p.d'éb. 145—150/18 mm est attaqué vivement par l'acide peracétique; en les mélangeant il faut refroidir pour maintenir la temp. < 30°. Avec un excès de l'oxydant, l'éther est oxydé après un jour avec formation de plus d'une molécule d'acide oxalique.

0.679 g de l'éther donnèrent p. ex. 0.201 g de CaO (v. ci-dessus calculé 0.188 g. 0.730 g de l'éther donnèrent 0.212 g de CaO au lieu de 0.202.

Si le cours de l'oxydation était analogue à celui des éthers acétyl- et benzoylacétiques, on pourrait la représenter par l'équation:



Il devait donc se former l'éther éthylique de l'acide hydracrylique (hydroxy-3-propanoïque). Pour le vérifier nous avons chauffé le produit de l'oxydation sous pression réduite pour éloigner l'acide acétique; le reste a été chauffé en tube scellé à 120—130° avec trois fois son volume d'acide iodhydrique p.s. 1.7. Le contenu du tube a été extrait par de l'éther qui enlève l'acide  $\beta$ -iodopropionique et l'iode. Cette solution étherée a été secouée avec  $Na_2S_2O_3$  pour éloigner l'iode. L'éther évaporé laissait l'acide  $\beta$ -iodopropionique (p.d.f. 80—82°).

Nous avons trouvé plus d'une molécule d'acide oxalique; ce surplus aura été formé probablement par oxydation partielle de l'acide hydracrylique<sup>7)</sup>. En effet en dissolvant un peu de cet acide (obtenu par hydrolyse de l'acide  $\beta$ -iodopropionique) dans de l'acide peracétique, nous avons pu indiquer la présence d'acide oxaliques après 24 heures (10 % du poids de l'acide hydracrylique).

Oxydation de l'acétylacétone.

30 g de cette dicétone- $\beta$  ont été mélangés à la quantité équimoléculaire d'acide peracétique à 17 %; il faut refroidir pour maintenir la température au-dessous 30°. Après un jour l'oxydant est consommé.

La distillation donnait de l'acide acétique, une petite fraction intermédiaire (2 g) à 60°/20 mm et une fraction passant à 80°/20 mm, principalement de l'acide pyruvique (10 g.). Elle donnait une coloration violette avec une solution ammoniacale de nitroprussiate de sodium,

<sup>7)</sup> Wislicenus, Ann. 166, 35 (1873).

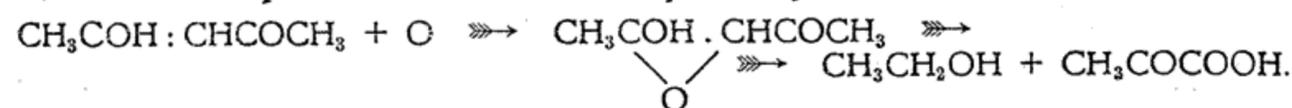
qui virait au bleu par de l'acide acétique, puis au rouge par KOH. La phénylhydrazone obtenue avec de la phénylhydrazine en solution acétique de 50 % fondait à 192°.

En prenant un excès d'acide peracétique la quantité de cet acide cétonique diminue et pour cause, car l'acide pyruvique est oxydé très facilement par  $C_6H_5CO_3H$  <sup>8)</sup> et  $H_2O_2$  <sup>9)</sup> et ne peut pas être indifférent envers l'acide peracétique.

En effet en mélangeant  $CH_3COCOOH$  avec de l'acide peracétique la température monte considérablement avec dégagement de  $CO_2$ .

0.290 g	$CH_3COCOOH$ (de 90 %)	donnèrent	0.123 g	$CO_2$	calc.	0.130 g.
0.301	"	"	0.127	"	"	0.134 "
0.285	"	"	0.124	"	"	0.128 "

Le fait que nous avons obtenu dans la première expérience une quantité notable d'acide pyruvique indique que l'oxydation suit le même cours qu'avec les éthers acétylacétiques:



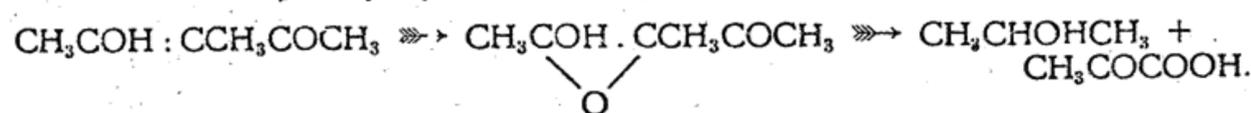
Il doit se former alors comme deuxième produit l'éthanol, resp. l'éthylacétate. Un examen quantitatif selon la méthode de Fischer et Schmidt (l.c. et pag. ) nous a donné le résultat suivant:

0.152 g	de $CH_3COCH_2COCH_3$	oxydé par 0.6 cm <sup>3</sup>	de $CH_3CO_3H$ (17 %)	donnait
0.059 g	d'éthanol	ou 70 %	de la quantité	calculée.
0.143 g	de dicétone	oxydée par 0.5 cm <sup>3</sup>	de $CH_3CO_3H$ (17 %)	donna 0.039 g
	d'éthanol	ou 50 %	de la quantité	théorique.
0.120 g	de dicétone	oxydée par 0.5 cm <sup>3</sup>	de $CH_3CO_3H$ (17 %)	donna 0.033 g
	d'éthanol	ou 50 %	de la quantité	calculée.

Dans ce cas aussi une partie de l'alcool a été oxydé pendant la réaction, mais sa présence ne laisse aucune doute au sujet de l'interprétation donnée ci-dessus.

*L'oxydation de la méthylacétylacétone (3-méthylpentanedione-2,4)* par l'acide peracétique a lieu très lentement; en prenant des quantités équimoléculaires l'élévation de la température n'est guère appréciable et en distillant le produit obtenu la plus grande partie de la dicétone est inchangée (p.d'éb. 74—75/20 mm). Nous avons obtenu une petite fraction à 80°/20 mm donnant l'hydrazone de l'acide pyruvique et les réactions de cet acide. Les premières gouttes du distillat donnaient une réaction d'iodoforme positive indiquant la présence de propanol-2.

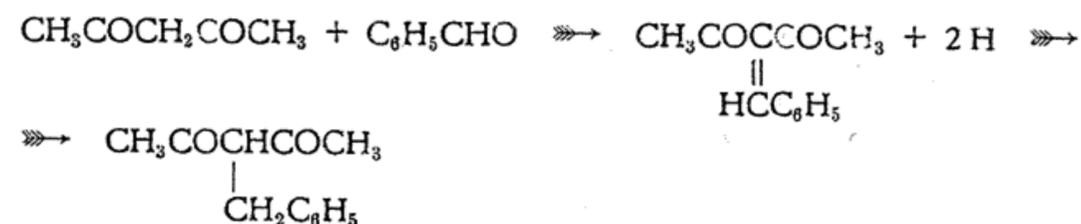
En distillant avec un peu de  $K_2Cr_2O_7$  et  $H_2SO_4$  nous avons pu montrer avec la phénylhydrazine la présence d'acétone:



La réaction est donc analogue à celle de l'acétylacétone et nous rencontrons d'ailleurs la même phénomène que pour les éthers acétylacétique, à savoir que la réaction est retardée considérablement par la substitution de l'hydrogène par le méthyle.

*L'oxydation de la benzylacétylacétone (5 benzyl-pentanedione-2,4)*

Cette substance a été obtenue selon la méthode de Harries et Gollnitz <sup>10)</sup>:



p.d'éb. 151—152/16 mm. Cette dicétone a été mélangée à un petit excès d'acide peracétique, il n'y avait pas d'élévation de la température. Après 20 jours le produit a été fractionné. Une petite fraction p.d'éb. 80/20 mm donnait la réaction de l'acide pyruvique. La majeure fraction se composait de dicétone inchangée, une très petite fraction passa à 160°/20 mm; elle contenait l'acétate de méthylbenzylcarbonol (v. ci-dessus pag. ).

La réaction marche très lentement, on peut la suivre par dosage du  $CO_2$  qui se forme au dépens de l'acide pyruvique en prenant un excès de l'oxydant.

2.211 g	de benzylacétylacétone	donnent ainsi, après 6 heures,
0.019 g	de $CO_2$	ou 2 % de la quantité calculée.

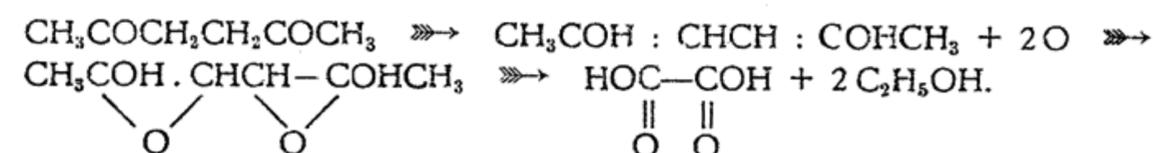
La diméthylacétylacétone n'est pas attaquée par l'acide peracétique.

Quoique n'appartenant plus au thème de cette recherche, nous avons constaté que la dicétone- $\gamma$ , l'acétonylacétone, est très facilement oxydée par l'acide peracétique et donne une molécule d'acide oxalique.

1.056 g	de $CH_3COCH_2CH_2COCH_3$	oxydé par 10 cm <sup>3</sup>	de $CH_3CO_3H$ à 17 %	donnait, après un jour, une quantité oxalique (pesé comme CaO = 0.477 g)
				équivalente à 0.92 mol.

1.146 g donnait 0.515 de CaO equiv. à 0.91 mol.

La réaction suit donc probablement le même cours, mais elle est alors doublée



Nous y reviendrons plus tard.

<sup>8)</sup> Bodendorf, Arch. Pharm. 268, 491 (1930).

<sup>9)</sup> Holleman, Rec. trav. chim. 39, 1716 (1906).

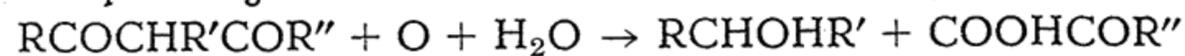
<sup>10)</sup> Ann. 330, 235 (1913).

## Sommaire et conclusions.

1. Les dicétones 1-3 sont oxydées par l'acide peracétique s'il se trouve au moins *un* atome d'hydrogène liée au carbone 2.

2. Ceux ayant le groupe  $-\text{COCH}_2\text{CO}-$  sont beaucoup plus facilement attaqués que les dicétones monosubstituées  $-\text{COCHR}\text{CO}$ .

3. L'oxydation des dicétones 1-3 *aliphatiques* peut être représentée par l'équation générale:

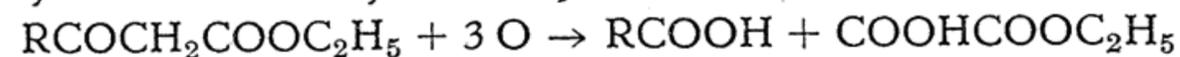


dans laquelle  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$  ou  $\text{C}_5\text{H}_{11}$

$\text{R}' = \text{H}, \text{CH}_3$  ou  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$

$\text{R}'' = \text{CH}_3$  ou  $\text{OC}_2\text{H}_5$

4. Si R est le phényl ou l'*p*-nitrophényle,  $\text{R}' = \text{H}$  et  $\text{R}'' = \text{OC}_2\text{H}_5$ , l'oxydation doit être symbolisée par le schéma:



5. Il est très probable que la première phase de la réaction corresponde à la transmission de l'oxygène actif de l'acide peracétique à la liaison double de la cétone énolisée:



et la deuxième phase à l'ouverture de l'anneau triatomique avec déplacement du groupe  $\text{R}'$  de  $\text{C}_2$  à  $\text{C}_3$ , suivi immédiatement de l'hydrolyse (acétolyse):

