

## 76. Recherches sur l'oxydation de l'éthyl-2-hexène-2-al et de quelques aldéhydes apparentés. III.

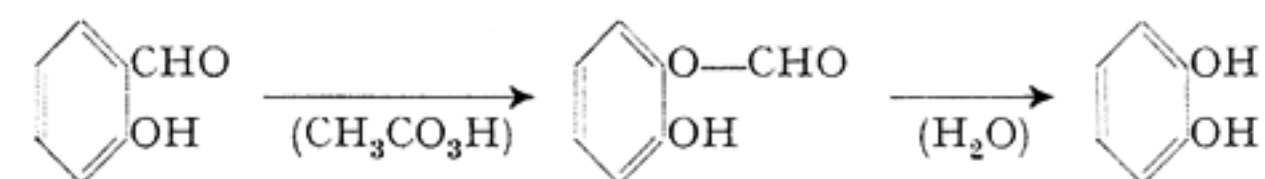
## Oxydation de l'éthyl-2-hexène-2-al et de l'éthyl-2-hexanal par l'acide peracétique

par C. Schaer.

(10 II 58)

Dans l'oxydation des aldéhydes par des combinaisons peroxydées on obtient, dans certains cas, une coupure de la molécule au niveau du carbone porteur de la fonction carbonyle, parallèle à l'oxydation de l'aldéhyde en acide. Un des premiers exemples signalés est celui de *Dakin*<sup>1)</sup> où l'oxydation des aldéhydes benzoïque et salicylique par l'eau oxygénée en milieu alcalin, conduit à la formation respective d'hydroquinone et de pyrocatechol. Cette rupture d'une liaison carbone-carbone par oxydation a pu être étendue à d'autres exemples (voir en particulier<sup>2)</sup>). Ainsi dans le cas de la cyclohexanone *Baeyer & Villiger*<sup>3)</sup> obtiennent l' $\epsilon$  lactone de l'hydroxy-6-hexanoïque par l'action de l'acide monopersulfurique. *Späth* et ses coll.<sup>4)</sup> obtiennent les phénols correspondants en oxydant des aldéhydes aromatiques par de l'eau oxygénée en solution étherée.

En 1949 *Friess*<sup>5)</sup> et *Karrer & Haab*<sup>6)</sup> proposent un mécanisme pour l'interprétation de la rupture de la liaison carbone-carbone. Le mécanisme de *Friess*, qui s'applique au cas de l'oxydation de la cyclohexanone par l'acide perbenzoïque, peut se transposer aux autres cas connus d'une rupture de la liaison carbone-carbone, tout comme l'interprétation de *Karrer & Haab*. L'oxydation se fait par intercalation d'un atome d'oxygène au niveau du carbone porteur de la fonction carbonyle; les termes ultimes de la réaction ne sont, en général, que les produits de l'hydrolyse de l'ester ainsi formé. En 1941 *von Wacek & von Bézard*<sup>7)</sup>, en oxydant l'aldéhyde salicylique par l'acide peracétique, obtenaient un ester formique facilement hydrolysable en pyrocatechol.



L'isolement du terme intermédiaire, l'ester formique, n'apportait qu'une preuve supplémentaire aux hypothèses dont nous avons parlé précédemment.

<sup>1)</sup> *H. D. Dakin*, Chem. Zbl. 1910, I, 634.

<sup>2)</sup> *F. Mauthner*, Chem. Zbl. 1938, II, 1397.

<sup>3)</sup> *A. Baeyer & V. Villiger*, Ber. deutsch. chem. Ges. 32, 3625 (1899), 33, 862 (1900).

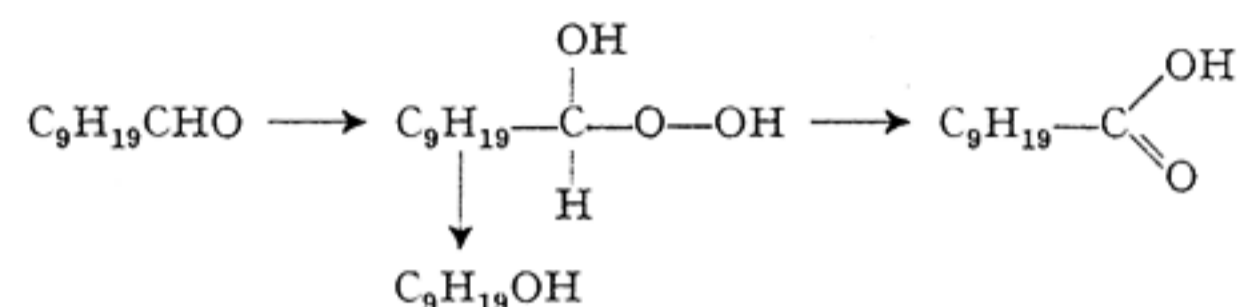
<sup>4)</sup> *E. Späth* et coll., Ber. deutsch. chem. Ges. 73, 238, 935 (1940).

<sup>5)</sup> *L. Friess*, J. Amer. chem. Soc. 71, 14, 2571 (1949).

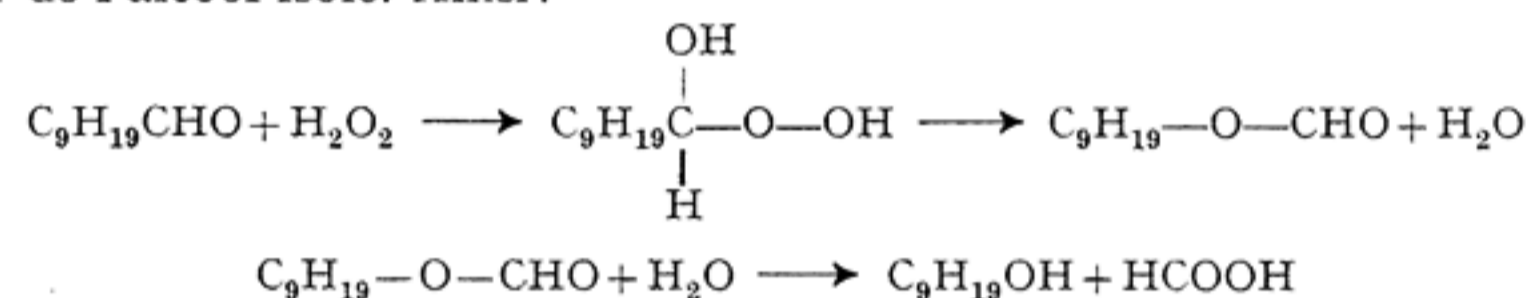
<sup>6)</sup> *P. Karrer & F. Haab*, Helv. 32, 950, 973 (1949).

<sup>7)</sup> *A. von Wacek & A. von Bézard*, Ber. deutsch. chem. Ges. 74, 845 (1941).

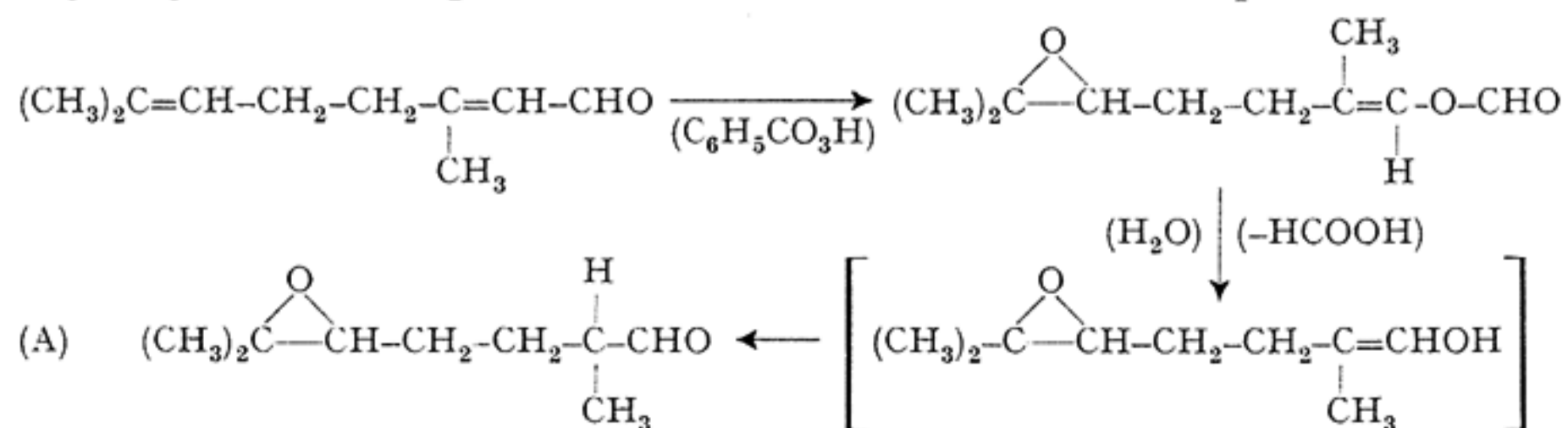
Si l'on consulte la littérature sur l'oxydation d'aldéhydes aliphatiques par des combinaisons peroxydées, on s'aperçoit que les exemples en sont peu nombreux. *Späth* et ses coll.<sup>8)</sup> ont oxydé, par l'eau oxygénée en solution étherée à 2%, le dodécanal, l'undécanal, le décanal et l'heptanal. L'oxydation fournit une combinaison d'addition ( $\alpha$ -hydroxy-hydroperoxyde selon *Späth*) qui a pu être isolée dans certains cas; sa décomposition à environ 100° conduit à l'acide correspondant à l'aldéhyde de départ, avec un rendement de 50%. L'acide est accompagné d'un alcool possédant un atome de carbone de moins que l'aldéhyde de départ. *Späth* ne donne que le schéma:



Pour *Karrer & Haab*<sup>6)</sup> la formation inattendue d'alcool s'interprète au moyen du mécanisme proposé pour rendre compte de la rupture d'une liaison carbonée. C'est le produit intermédiaire obtenu, un ester formique, qui est générateur de l'alcool isolé. Ainsi:



Il n'existe, à notre connaissance, qu'une seule mention d'oxydation d'un aldéhyde non saturé par une combinaison peroxydée: il s'agit du travail de *Prieleshajev*<sup>9)</sup>. Celui-ci a oxydé le citral et le citronellal par l'acide perbenzoïque de manière à en obtenir les époxydes correspondants. Si le citronellal réagit dans le sens attendu - époxydation de la double liaison -, le citral, lui, donne un époxy-aldéhyde possédant un atome de carbone de moins que l'aldéhyde de départ (voir schéma). L'action époxydante de l'acide perbenzoïque se porte sur la double liaison en fin de chaîne, alors que celle qui est placée en  $\alpha$  de la fonction carbonyle est coupée et donne naissance à la nouvelle fonction carbonyle. L'interprétation de la réaction par le mécanisme déjà présenté laisse prévoir que le produit isolé par *Prieleshajev* (A) n'est que le produit de l'hydrolyse du terme primaire de la réaction, un ester formique:



<sup>8)</sup> E. *Späth* et coll., Ber. deutsch. chem. Ges. **74**, 845 (1941).

<sup>9)</sup> N. *Prieleshajev*, Chem. Zbl. **1911**, II, 268; Bull. Soc. chim. France [4] **41**, 687 (1927).

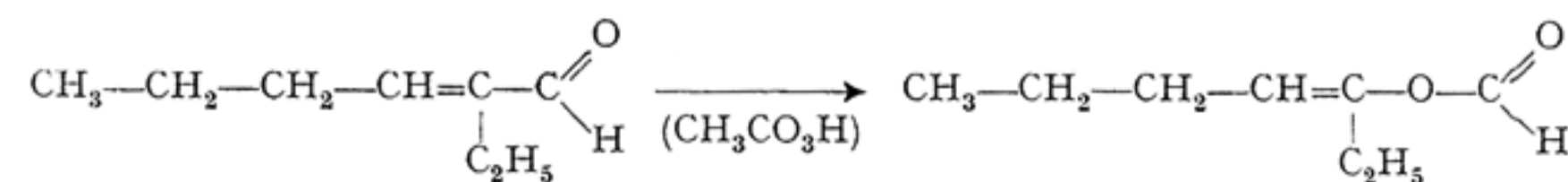
Ainsi, comme en chimie aromatique, l'oxydation des aldéhydes peut provoquer la rupture de la chaîne carbonée par l'intercalation d'un atome d'oxygène. Jusqu'ici le terme primaire de la réaction n'avait été isolé qu'en chimie aromatique<sup>7)</sup>. En série aliphatique on pouvait en présumer l'existence en se référant à la réaction de *Späth* ou à celle de *Prieleshajev*. Notre but était de tenter d'isoler un équivalent aliphatique de la réaction de *von Wacek* et *von Bézard*.

La réaction de *Späth* sur les aldéhydes aliphatiques saturés donne un rendement important en acide carboxylique. C'est pourquoi une oxydation se rapprochant de celle de *Prieleshajev* - celui-ci ne signale pas la présence d'acide dans l'oxydation du citronellal - pouvait laisser escompter l'isolement de l'ester formique. Nous rapprochant des conditions de *von Wacek* et *von Bézard*, nous avons choisi l'acide peracétique pour nos oxydations. Parmi les aldéhydes non saturés nous avons choisi l'éthyl-2-hexène-2-al; cela nous permettait de compléter nos connaissances sur son oxydation. De plus, l'ester formique obtenu devait posséder un point d'ébullition suffisamment élevé pour être séparé facilement de la solution oxydante, par distillation.

La méthode ayant fourni les meilleurs résultats consiste à oxyder l'aldéhyde à 25-27° par de l'acide peracétique (préparé selon la méthode de *Findley* et coll.<sup>10)</sup>). Après 9 h d'agitation la réaction est terminée (on emploie environ 1,5 mole d'oxydant par mole d'aldéhyde). Le produit de réaction est distillé sous pression réduite pour en séparer l'acide acétique. Le peroxyde d'acétyle, toujours présent en petite quantité, est éliminé par distillation sous 9 Torr. On obtient finalement 50% d'une fraction contenant l'ester formique cherché (Eb. 50-60°/9 Torr) et environ 30% d'une fraction (Eb. 60-90°/9 Torr) constituant un produit inconnu (% exprimé par rapport à l'aldéhyde de départ).

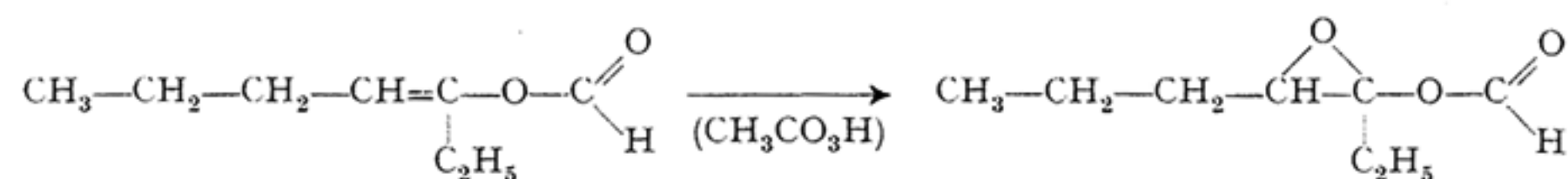
Il n'a malheureusement pas été possible de séparer l'ester formique à l'état pur. La distillation permet d'obtenir un produit à 90% environ. Une hydrolyse du produit distillé a révélé la nature des impuretés; il s'agit surtout d'aldéhyde de départ et probablement d'une petite quantité d'ester sous forme d'acétate, comme le laisse supposer la présence d'ions acétate dans la solution d'hydrolyse. L'ester formique fournit par hydrolyse de l'éthyl-butyl-cétone facilement identifiable et de l'acide formique qui peut être dosé. La quantité d'acide formique libéré (dosage) est en accord avec le degré de pureté de l'énol-formiate (voir partie expérimentale).

L'identification de la seconde fraction apporte une preuve supplémentaire à la présence d'énol-formiate. Cette fraction est en effet constituée par l'énol-formiate époxydé. Sa formation, à partir de l'énol-formiate, est conforme aux possibilités réactionnelles de l'acide peracétique. On a donc:

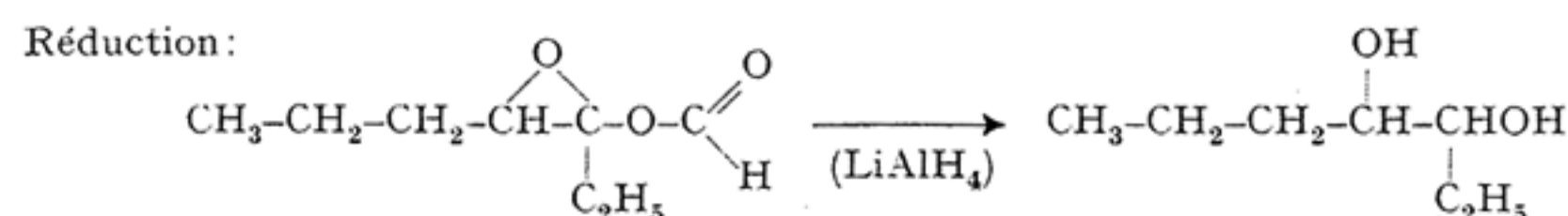
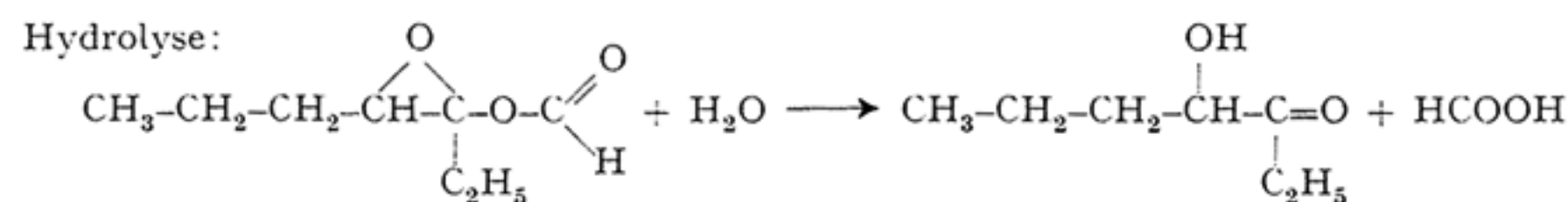


<sup>10)</sup> T. W. *Findley* et coll., J. Amer. chem. Soc. **67**, 412 (1945).





L'énol-formiate époxydé, grâce à son point d'ébullition relativement élevé, a pu être aisément séparé des autres produits et obtenu à l'état pur. Son hydrolyse et sa réduction ont confirmé la constitution envisagée. L'hydrolyse donne de l'heptanol-4-one-3 facilement identifiable par les moyens usuels (osazone et dinitro-2,4-phénylhydrazone). La réduction fournit l'heptanediol-3-4, F. 98-99° conforme à celui de la littérature<sup>11)</sup>.



Les deux produits principaux de l'oxydation sont l'énol-formiate, environ 31%, et l'énol-formiate époxydé, environ 25% de l'aldéhyde de départ. Ces valeurs ont été obtenues grâce à une hydrolyse du produit brut de l'oxydation et à la séparation de l'éthyl-butyl-cétone et de l'heptanol-4-one-3 formées. A côté de l'aldéhyde de départ (env. 8%) déjà mentionné comme produit accompagnant, on n'obtient que 3% d'acides de même longueur de chaîne que l'aldéhyde de départ, à savoir: l'éthyl-2-hexène-2-oïque, 2%, et l'éthyl-2-hexanediol-2,3-oïque, 1%. Ainsi la réaction d'oxydation observée avec l'éthyl-2-hexène-2-al et conduisant à l'acide correspondant n'a pratiquement pas lieu. L'hydrolyse permet également de mettre en évidence de petites quantités de produits de coupure, en particulier du butanal et un acide de dégradation (voir partie expérimentale).

Dans le but de connaître la réactivité d'un aldéhyde saturé, nous avons oxydé, dans les mêmes conditions, l'éthyl-2-hexanal. L'oxydation de la molécule avec rupture d'une liaison carbonée et intercalation d'un atome d'oxygène, comme nous l'avons schématisé plus haut, se fait encore dans une proportion de 25-30%. Cependant, dans ce cas, l'ester formique  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{O}-\text{CHO}$  est accompagné de 40% d'éthyl-2-hexanoïque. On se rapproche ainsi des résultats de Späth et coll.<sup>8)</sup> qui obtenaient, par une oxydation au moyen d'eau oxygénée en solution étherée, 50% d'acide correspondant à l'aldéhyde de départ et 3-9% d'alcool. Dans notre réaction, nous avons isolé l'ester formique avant son hydrolyse en alcool.

La présence du système conjugué de doubles liaisons de l'éthyl-2-hexène-2-al favorise certainement l'oxydation par rupture de la liaison carbone-carbone et l'intercalation d'un atome d'oxygène.

### Partie expérimentale<sup>12)</sup>.

*Oxydation de l'éthyl-2-hexène-2-al.* 100 g d'aldéhyde (0,79 mole) sont introduits dans une solution (970 g) d'acide peracétique à 10,15% (1,3 mole) dans l'acide acétique. Après 9 h d'agitation à 20-25°, la réaction est terminée. L'acide acétique est éliminé par distillation sous 20 Torr (colonne Vigreux de 150 cm). Les dernières traces d'acide acétique et le peroxyde d'acétyle présent sont éliminés sous 9 Torr sans qu'il soit nécessaire de dépasser 45° à l'intérieur de la masse. On évite ainsi la décomposition du peroxyde d'acétyle, qui peut être très vive (explosion!). On isole ensuite l'ester formique, Eb. 50°-60°/9 Torr par redistillation, Eb. 53°/9 Torr,  $d_4^{22} = 0,907$ ,  $n_D^{22} = 1,4288$ .

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$	Calculé C 67,6	H 9,92%	p. équ. 142
(142)	Trouvé „ 66,3	„ 9,42%	„ 155 <sup>13)</sup>

Après hydrolyse<sup>13)</sup>, le dosage gravimétrique des ions formiate<sup>14)</sup> donne: 0,81 mmole d'acide formique libéré par mmole d'ester formique, alors que le titrage acidimétrique en donne 0,91 mmole. La différence est due à la présence d'énol-acétate libérant de l'acide acétique par hydrolyse.

L'hydrolyse d'une plus grande quantité d'ester formique (18 g) confirme les dosages: le produit n'est pas pur. Il contient en particulier de l'aldéhyde de départ (8%), identifié par sa semicarbazone. A côté de l'acide formique libéré par l'hydrolyse on peut mettre en évidence des ions acétate<sup>15)</sup>. Ceux-ci proviennent certainement de l'hydrolyse d'une petite quantité d'énol-acétate, présent comme impureté. Le produit principal de l'hydrolyse est l'éthyl-butyl-cétone, facilement identifiable par sa semicarbazone.

La distillation du produit d'oxydation donne une seconde fraction, Eb. 60°-90°/9 Torr. Sa redistillation fournit un produit pur: Eb. 84°/9 Torr,  $d_4^{22} = 0,985$ ,  $n_D^{22,5} = 1,4266$ .

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$	Calculé C 60,6	H 8,91%	p. équ. 158
(158)	Trouvé „ 60,6	„ 8,83%	„ 159 <sup>13)</sup>

Le dosage gravimétrique de l'acide formique<sup>14)</sup> libéré par hydrolyse<sup>13)</sup> (temps de chauffage porté à 4 h) donne 0,97 mmole d'acide formique par mmole, alors qu'on obtient 0,98 mmole par titrage acidimétrique.

*Hydrolyse du produit inconnu  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$ .* L'hydrolyse de 6,5 g de produit par 4 h de chauffage à reflux avec 10 ml d'acide sulfurique 1-n. et 30 ml d'eau donne 5,5 g de produit neutre à côté de l'acide formique signalé. Par distillation du produit de l'hydrolyse on obtient un corps Eb. 65°/9 Torr,  $d_4^{21} = 0,929$ ,  $n_D^{20,5} = 1,4300$ . Il s'agit de l'heptanol-4-one-3 identifiée par sa dinitro-2,4-phénylhydrazone F. 95-96° et sa phénylosazone F. 105,5-107°. Les F. sont conformes à la littérature<sup>16)</sup>.

$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_4$ (308)	Calculé N 18,2	Trouvé N 18,2%
--	----------------	----------------

*Réduction du produit inconnu  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$ .* 11 g de produit (0,07 mole), dissous dans 50 ml d'éther anhydre, sont introduits en 20 min dans une solution de 2,5 g de  $\text{LiAlH}_4$  dans 80 ml d'éther anhydre. Après l'introduction de l'ester on maintient ½ h à l'ébullition. On hydrolyse par l'acide sulfurique dilué, sépare la couche étherée et distille. On obtient 7 g de produit Eb. 101-103°/9 Torr, F. 98-99° après sublimation. Il s'agit de l'heptanediol-3,4; F. conforme à celui de la littérature<sup>11)</sup>. Une preuve supplémentaire en est fournie par l'oxydation périodique de ce glycol en butanal et propanal, facilement identifiés par leurs dinitro-2,4-phénylhydrazones respectives.

<sup>12)</sup> Les F. ont été déterminés sur bloc Kofler et sont corrigés. Les analyses (semi-microméthode) ont été effectuées par nos soins.

<sup>13)</sup> Effectuée par chauffage de 2 h de l'ester formique en présence d'une quantité connue d'acide chlorhydrique 0,2-n.

<sup>14)</sup> F. Auerbach & H. Zeglin, Z. physikal. Chem. 103, 161 (1922).

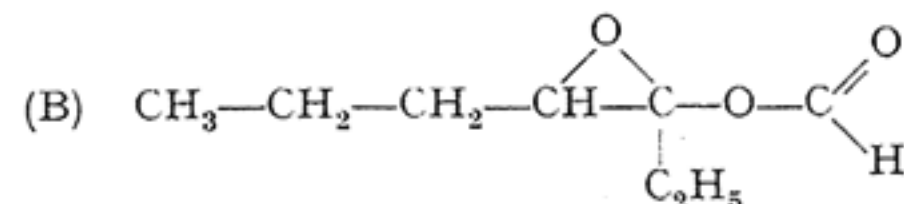
<sup>15)</sup> F. Feigl, Spot Tests, vol. II, p. 249, Elsevier 1954.

<sup>16)</sup> E. A. Braude & C. J. Timons, J. chem. Soc. 1953, 3144.

<sup>11)</sup> V. Danilowa, Bull. Soc. chim. France [4] 43, 577 (1928).



Le produit inconnu est donc l'énol-formiate époxydé (B).



Il libère l'iode d'une solution d'iodure de potassium dans l'acide acétique cristallisable (réaction qualitative caractéristique des époxydes).

La détermination plus précise des produits obtenus par l'oxydation de l'éthyl-2-hexène-2-al a été faite par hydrolyse du produit brut d'une oxydation effectuée dans des conditions expérimentales identiques à celles qui ont déjà été décrites (50 g d'aldéhyde (0,4 mole) sont oxydés par 0,65 mole d'une solution d'acide peracétique à 10,15% dans l'acide acétique). Après l'oxydation, l'acide acétique est éliminé par distillation sous 50 Torr. La redistillation de la fraction de tête de cet acide permet la séparation de 1 g de butanal identifié par sa dinitro-2,4-phénylhydrazone. L'acide acétique éliminé, le produit restant est hydrolysé par 250 ml de soude caustique 12% (chauffage à reflux et agitation). L'hydrolyse alcaline est plus rapide et elle conduit au même résultat que l'hydrolyse acide. La fraction neutre de l'hydrolyse est extraite à l'éther et distillée. On obtient 13 g d'éthyl-butyl-cétone Eb. 50-53°/20 Torr, 2,5 g d'éthyl-2-hexène-2-al Eb. 50-62°/9 Torr et 15 g d'heptanol-4-one-3 Eb. 62-68°/9 Torr. L'éthyl-butyl-cétone et l'aldéhyde de départ sont identifiés par leurs semicarbazones, l'hydroxy-cétone l'est par sa phénylosazone. Après l'élimination de la fraction neutre, la solution aqueuse des produits d'hydrolyse est acidifiée par l'acide sulfurique et les acides organiques sont extraits par l'éther, à la continue, puis distillés. A côté de l'acide acétique provenant de la solution oxydante (son élimination n'est jamais complète), il est facile de mettre en évidence 1 g d'acide butyrique. La poursuite de la distillation sous vide permet d'isoler 1,3 g d'acide Eb. 70-75°/0,5 Torr. Il s'agit d'éthyl-2-hexène-2-oïque impur.

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$  Calculé p. équ. 142 Trouvé p. équ. 166 (acidimétr.); 159 (add. de brome)

Repris dans un peu de benzène, le résidu de la distillation laisse déposer environ 0,2 g d'éthyl-2-hexanediol-2,3-oïque (pas de dépression du F. d'un mélange avec l'acide obtenu par oxydation de l'éthyl-2-hexène-2-al par l'hypochlorite de sodium<sup>17</sup>). D'après ces résultats, les produits de l'oxydation de l'éthyl-2-hexène-2-al par l'acide peracétique sont: 31% d'énol-formiate, 25% d'énol-formiate époxydé, environ 3% d'acides de même longueur de chaîne carbonée que l'aldéhyde de départ, et des produits de dégradation: acide butyrique et butanal.

*Oxydation de l'éthyl-2-hexanal.* L'aldéhyde saturé a été oxydé dans les mêmes conditions que son homologue non saturé. 75 g d'éthyl-2-hexanal (0,58 mole) sont oxydés par 0,68 mole d'acide peracétique à 8,25%. 0,48 mole d'oxydant est consommée après 20 h de réaction à 20-25°. Le traitement préliminaire (élimination de l'acide acétique) est conduit comme décrit plus haut. Une partie du produit de l'oxydation a été distillée, l'autre, hydrolysée.

La distillation de 50 g fournit deux fractions principales: Eb. 20-50°/9 Torr (26 g) et Eb. 100-114°/9 Torr (20 g).

L'élimination de l'acide acétique restant dans la première fraction par une solution aqueuse d'hydrogencarbonate de sodium, suivie de la destruction du peroxyde d'acétyle par chauffage à 100°, permet d'obtenir 10 g d'ester formique redistillé, Eb. 47°/9 Torr,  $d_4^{20} = 0,876$ .

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$  Calculé p. équ. 144 Trouvé p. équ. 149

Impureté probable: aldéhyde de départ.

La seconde fraction est constituée par l'éthyl-2-hexanoïque, Eb. 113°/9 Torr,  $d_4^{20} = 0,906$ .

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$  Calculé p. équ. 144 Trouvé p. équ. 143

*Hydrolyse.* L'hydrolyse de 37 g de produit, en milieu acide (acide sulfurique à 2%), demande 2 h de chauffage à reflux (agitation). La distillation des produits de la réaction fournit deux fractions principales, Eb. 65-78°/18 Torr (8 g) et Eb. 110-114°/9 Torr (12 g).

<sup>17</sup>) Helv. 41, 614 (1958).

Redistillée, la première fraction a les constantes: Eb. 54-56°/9 Torr,  $d_4^{20} = 0,827$ , alors que les constantes de l'heptanol-3 sont: Eb. 152,7°/745 Torr,  $d_4^{25} = 0,8159$ <sup>18</sup>).

$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}$  (116) Calculé H actif 0,86% Trouvé H actif 0,80%

Oxydé par le mélange sulfochromique, cet alcool donne de l'éthyl-butyl-cétone identifiée par sa semicarbazone.

La seconde fraction est l'éthyl-2-hexanoïque.

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$  (144) Calculé p. équ. 144 Trouvé p. équ. 144,5

L'oxydation de l'éthyl-2-hexanal par l'acide peracétique fournit donc 24-28% d'ester formique et environ 40% d'éthyl-2-hexanoïque.

Nous remercions Monsieur le Professeur *A. Perret* de ses conseils et de l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

## RÉSUMÉ.

L'oxydation de l'éthyl-2-hexène-2-al par l'acide peracétique est caractérisée par la rupture de la liaison carbone-carbone au niveau de la fonction carbonyle et l'intercalation d'un atome d'oxygène. La réaction fournit un ester formique, isolé pour la première fois en série aliphatique. L'oxydation de l'aldéhyde en acide ne joue ici que le rôle d'une réaction secondaire négligeable.

L'isolement de l'ester formique époxydé comme produit secondaire de l'oxydation confirme le mécanisme proposé.

L'oxydation de l'éthyl-2-hexanal dans les mêmes conditions se différencie par l'apparition d'une fraction acide importante (40% de l'aldéhyde). Cependant la formation d'ester formique par rupture de la liaison carbone-carbone a encore lieu (25-30% de l'aldéhyde).

Institut de Chimie de l'Université de Neuchâtel.

<sup>18</sup>) *R. T. Dillon & H. J. Lucas*, J. Amer. chem. Soc. 50, 1711 (1928).