

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

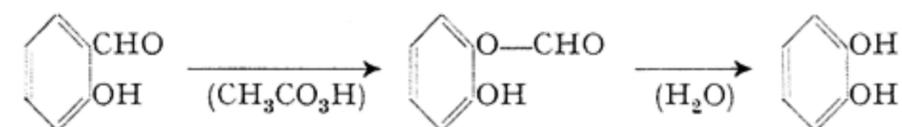
Oxydation de l'éthyl-2-hexène-2-al et de l'éthyl-2-hexanal par l'acide peracétique

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*¹⁾ 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 particulier²⁾). Ainsi dans le cas de la cyclohexanone *Baeyer & Villiger*³⁾ obtiennent l' ϵ lactone de l'hydroxy-6-hexanoïque par l'action de l'acide monopersulfurique. *Späth* et ses coll.⁴⁾ obtiennent les phénols correspondants en oxydant des aldéhydes aromatiques par de l'eau oxygénée en solution étherée.

En 1949 *Friess*⁵⁾ et *Karrer & Haab*⁶⁾ 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*⁷⁾, 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.

¹⁾ *H. D. Dakin*, Chem. Zbl. 1910, I, 634.

²⁾ *F. Mauthner*, Chem. Zbl. 1938, II, 1397.

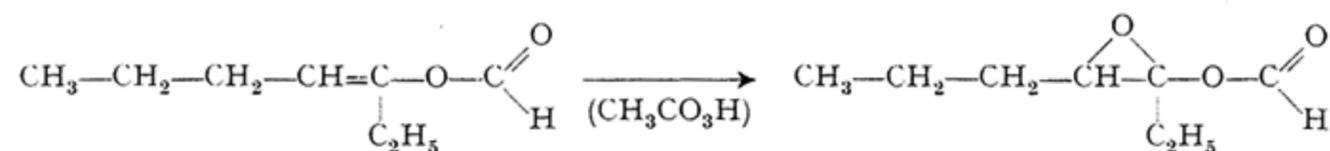
³⁾ *A. Baeyer & V. Villiger*, Ber. deutsch. chem. Ges. 32, 3625 (1899), 33, 862 (1900).

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

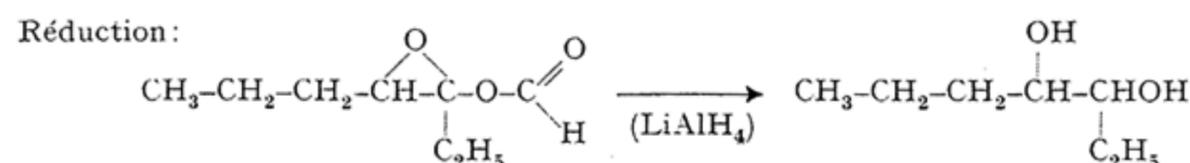
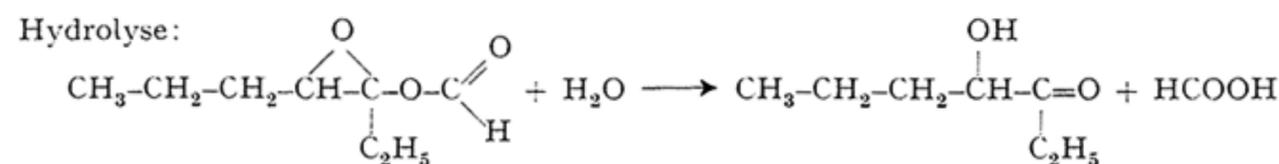
⁵⁾ *L. Friess*, J. Amer. chem. Soc. 71, 14, 2571 (1949).

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

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



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 littérature¹¹⁾.



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.⁸⁾ 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 expérimentale¹²⁾.

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 ¹³⁾

Après hydrolyse¹³⁾, le dosage gravimétrique des ions formiate¹⁴⁾ 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 acétate¹⁵⁾. 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 ¹³⁾

Le dosage gravimétrique de l'acide formique¹⁴⁾ libéré par hydrolyse¹³⁾ (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 littérature¹⁶⁾.

$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_4$ (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 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 littérature¹¹⁾. 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.

¹²⁾ Les F. ont été déterminés sur bloc Kofler et sont corrigés. Les analyses (semimicrométhode) ont été effectuées par nos soins.

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

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

¹⁵⁾ F. Feigl, Spot Tests, vol. II, p. 249, Elsevier 1954.

¹⁶⁾ E. A. Braude & C. J. Timons, J. chem. Soc. 1953, 3144.

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

