

37. Études sur les matières végétales volatiles. CCII [1] Synthèse d'aldéhyde phénylacétique à partir du styrolène

par Yves-René Naves

(3 XII 47)¹⁾

La production massive de styrolène et de ses homologues, qui vise avant tout à la production d'élastomères et de résines, ouvre accessoirement un nouveau champ d'activité à la synthèse de substances odorantes. Elle permet en tout premier lieu de produire économiquement l'aldéhyde phénylacétique, l'acétophénone et leurs dérivés.

ZINKE a montré que le phénylglycol, traité par les acides minéraux, est isomérisé en aldéhyde phénylacétique C_8H_8O [2]. Cette transposition semipinacologique est accompagnée de la formation de phényl-2-naphtalène [3] et de celle d'un dimère $C_{16}H_{16}O_2$ ²⁾ [2], que FOURNEAU & TIFFENEAU ont pu regarder comme un dimère de l'époxy-styrolène [5].

EMERSON & AGNEW ont opéré en phase vapeur [6]. Ils ont imaginé de traiter la chlorhydrine du styrolène, en présence de vapeur d'eau, par des catalyseurs acides faibles (ponce, silicagel, métaphosphate de sodium). L'aldéhyde phénylacétique produit est accompagné de proportions notables de β -chlorostyrolène. Les catalyseurs acides forts (silicagel imprégné d'acide orthophosphorique) donnent de l'acétophénone (cf. [7]). Il est possible d'obtenir l'aldéhyde exempt de produits chlorés en partant de phénylglycol, de ses β -éthers, ou des éthers de l'alcool β -phényl-vinyle [8].

Tandis que ces matières premières sont produites habituellement à partir de la monochlorhydrine du styrolène, j'ai envisagé de préparer le phénylglycol en faisant réagir un peracide sur cet hydrocarbure. L'emploi de l'acide performique m'a permis de résoudre économiquement le problème.

On obtient cet acide sans difficulté en mélangeant l'acide formique et l'eau oxygénée [9], et ce réactif a été appliqué récemment à la préparation d'époxydes [10].

On peut utiliser l'acide formique à 77%, tel qu'il est obtenu par la distillation azéotropique de ses solutions aqueuses, et l'eau oxygénée à 30% (perhydrol), beaucoup plus aisément manipulable que ses solutions plus concentrées. Le styrolène donne, à des températures de l'ordre de 30 à 40°, aisément et avec d'excellents rendements, le monoformiate du phénylglycol, $C_8H_5-CHOH-CH_2-O-CHO$.

Cet ester est très aisément hydrolysé et l'on peut en obtenir directement l'aldéhyde phénylacétique en le traitant, soit par une solution aqueuse bouillante d'acide sulfurique, par exemple, soit en phase vapeur et en présence de vapeur d'eau, par un catalyseur acide tel que l'acide orthophosphorique imprégnant la pierre ponce.

Il est cependant préférable, afin de réduire l'importance de réactions secondaires, de saponifier l'ester formique par l'action d'une lessive alcaline et de traiter le phénylglycol lui-même.

¹⁾ Date de dépôt comme pli cacheté; texte reçu par la rédaction le 28 décembre 1966.

²⁾ Ce dimère diffère de celui de l'aldéhyde phénylacétique, décrit par STOBBE & LIPPOLD [4].

Dans les meilleures conditions réalisées jusqu'à présent, j'ai pu obtenir 80% d'aldéhyde phénylacétique par rapport au styrolène mis en œuvre (rendement moléculaire).

Partie expérimentale — Les microanalyses ont été effectuées par Mlle DOROTHÉE HOHL.

Les F. sont corrigés. δ représente la dispersion spécifique de la réfraction dans l'intervalle F-C, multipliée par 10^4 . I.S. = indice de saponification.

Styrolène. Le produit a été rectifié, immédiatement avant usage, sous pression réduite.

Monoformiate du phénylglycol. 285 g de perhydrol à 30% ont été coulés en 30 min, en maintenant la température entre 30 et 40° et en agitant vivement, dans le mélange de 1400 g d'acide formique à 77% et de 208 g (2 moles) de styrolène. Le tout a encore été agité durant deux h, à 30° environ; à la fin de l'opération, le peracide avait été entièrement consommé ou détruit (essai par l'iodure de potassium). L'excès d'acide formique et l'eau ont été éliminés par distillation sous pression réduite, laissant en résidu le monoformiate de phénylglycol brut: $d_4^{20} = 1,1709$, $n_D^{20} = 1,51751$; $n_D^{20} = 1,52180$; $n_F^{20} = 1,53221$; $n_F - n_C = 0,01470$; I.S. = 386,0 (théorique = 337,7).

La distillation fractionnée a donné 81% de monoformiate pur: Eb. 129–130°/1,7 Torr; $d_4^{20} = 1,1777$; $n_D^{20} = 1,52176$; $n_D^{20} = 1,52608$; $n_F^{20} = 1,53655$; $n_F - n_C = 0,01479$; $\delta = 125,6$; I.S. = 336,3; $RM_D = 43,32$ (calc. 43,34).

$C_9H_{10}O_3$ (166,17) Calc. C 65,05 H 6,07% Tr. C 64,69 H 6,27%

Oxydation en formiate de phénacyle (cf. [11]). 10 g de monoformiate ont été oxydés par l'addition de 40 g d'acide nitrique de $d = 1,36$, la réaction étant modérée par un refroidissement extérieur convenable. Après neutralisation des produits acides par l'adjonction de carbonate de potassium, les produits non salifiés ont été extraits à l'éther et ensuite hydrolysés par une ébullition de 6 h en présence de 100 ml d'eau. Le produit résultant a été neutralisé comme ci-dessus puis traité au percolateur par de l'éther. L'alcool phénacylique a été purifié par sublimation sous 1 Torr et identifié par son F. 85–86°, par l'essai du mélange et par la libération d'aldéhyde benzoïque par le chauffage avec de la lessive de soude à 2%.

Phénylglycol. 100 g de formiate brut (I.S. = 386) ont été additionnés de 200 g de lessive de soude à 15%. Le mélange, agité, s'est échauffé jusqu'à 60°. La saponification était terminée au bout de 2 h. L'excès d'alcali a été neutralisé par l'anhydride carbonique et le phénylglycol brut a été extrait par de l'éther, au percolateur. Après recristallisations dans le mélange à parties égales de benzène et d'éther de pétrole, il F. 67–68° et représentait 85% du rendement théorique par rapport au styrolène mis en œuvre.

$C_8H_{10}O_2$ (138,16) Calc. C 69,54 H 7,30% Tr. C 69,43 H 7,33%

Aldéhyde phénylacétique à partir du formiate de phénylglycol. 100 g de monoformiate et 300 ml d'acide sulfurique à 25% ont été portés à l'ébullition, avec cohobation de l'eau distillée. On a isolé, en 16 h, 52 g de distillat non aqueux qui a été séché et ensuite fractionné par distillation. Il a été obtenu 43,2 g (56,8%) d'aldéhyde phénylacétique, et 3,5 g de phényl-2-naphtalène identifié par son F. 101,5–102° et par son analyse:

$C_{10}H_{12}$ (204,336) Calc. C 94,04 H 5,96% Tr. C 94,12 H 6,07%

Aldéhyde phénylacétique à partir du phénylglycol. 100 g de phénylglycol et 300 ml d'acide sulfurique à 25% ont été traités comme ci-dessus. Il a été obtenu, après 12 h de distillation, 78 g de produits bruts, donnant 66,2 g d'aldéhyde (76%): Eb. 59–60°/2,2 Torr; $d_4^{20} = 1,0273$; $n_D^{20} = 1,51984$; $n_D^{20} = 1,52480$; $n_F^{20} = 1,53689$; $n_F - n_C = 0,01705$; $\delta = 165,9$; $RM_D = 35,80$ (calc. 35,55).

SUMMARY

On treatment of styrolene between 30 and 40°C with performic acid, phenylglycol monoformiate is produced.

By the action of boiling dilute (25%) sulphuric acid, this ester is easily hydrolyzed and the resulting phenylglycol yields phenylacetaldehyde by semipinacolic rearrangement.

Laboratoires de Recherches de GIVAUDAN S.A.
1214 Vernier-Genève

BIBLIOGRAPHIE

- [1] CCle comm.: *Helv.* **49**, 2012 (1966).
 [2] TH. ZINKE, *Liebigs Ann. Chem.* **216**, 298 (1883).
 [3] A. BREUER & TH. ZINKE, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **11**, 1404 (1878). J. VOLHARD, *Liebigs Ann. Chem.* **296**, 29 (1897); K. AUWERS & G. KARL, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36**, 3910 (1903); H. CARTER & E. J. VAN LOON, *J. Amer. chem. Soc.* **60**, 1077 (1938).
 [4] H. STOBBE & A. LIPPOLD, *J. prakt. Chem.* [2] **90**, 284 (1914).
 [5] E. FOURNEAU & M. TIFFENEAU, *C.r. Séances Acad. Sc.* **140**, 1596 (1905).
 [6] W. S. EMERSON & E. P. AGNEW, *J. Amer. chem. Soc.* **67**, 518 (1945).
 [7] E. EBERHARDT & R. STADLER, *brev. amer.* 2246299; *Chem. Abstr.* **35**, 5914 (1941).
 [8] W. S. EMERSON, *USP* 2360301; *Chem. Abstr.* **39**, 1178 (1945).
 [9] G. TOENNIS & R. P. HOMILLER, *J. Amer. chem. Soc.* **64**, 3055 (1942); D. SWERN, G. N. BILLEN, T. W. FINDLEY & J. T. SCANLAN, *ibid.* **67**, 1786 (1945); F. P. GREENSPAN, *ibid.* **68**, 907 (1946); *Ind. Eng. Chemistry* **39**, 847 (1947).
 [10] T. W. FINDLEY, D. SWERN & J. T. SCANLAN, *J. Amer. chem. Soc.* **67**, 412 (1945); D. SWERN, G. N. BILLEN, T. W. FINDLEY & J. T. SCANLAN, *ibid.* **67**, 1786 (1945).
 [11] P. HUNAEUS & TH. ZINKE, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **10**, 1487 (1877); TH. ZINKE, *Liebigs Ann. Chem.* **216**, 305, 307 (1883).

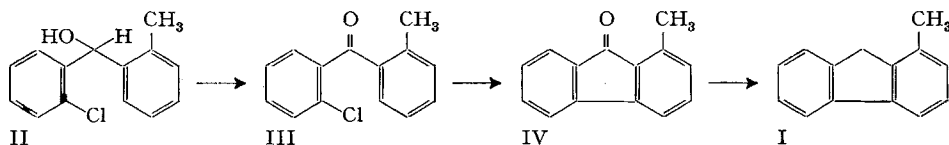
38. Sur l'acylation des méthylfluorènes I. Benzoylation et acétylation du méthyl-1-fluorène

par Louis Chardonnes et Roland Dousse

(28 XII 66)

Le problème de l'aracylation des méthylfluorènes s'est posé dans nos recherches de synthèses univoques d'indénofluorènes et de bis-indénofluorènes. Il n'a pas été, à notre connaissance, abordé jusqu'ici. Etendant la question, nous avons étudié systématiquement l'acylation suivant FRIEDEL-CRAFTS des méthylfluorènes. Le présent travail est consacré à la benzoylation et l'acétylation du méthyl-1-fluorène (I).

Cet hydrocarbure est connu. Les synthèses publiées [1] [2] étant de rendements médiocres, nous en avons élaboré une meilleure. Par réaction du magnésien de l'*o*-bromotoluène sur l'*o*-chlorobenzaldéhyde, on obtient avec un bon rendement le méthyl-2-chloro-2'-benzhydrol (II), mentionné déjà [3] mais sans mode de préparation; son oxydation fournit quantitativement la méthyl-2-chloro-2'-benzophénone (III), déjà obtenue d'autre manière [4]; la cyclisation de III par élimination de HCl [5] donne la méthyl-1-fluorénone (IV), et la réduction de celle-ci suivant WOLFF-KISHNER, le méthyl-1-fluorène (I) avec un rendement global des 4 étapes de 38,5% de la théorie.



En condensant dans le sulfure de carbone bouillant, au moyen de chlorure d'aluminium, le chlorure de benzoyle avec le méthyl-1-fluorène, on obtient comme produit unique (rdt 77%) un dérivé monobenzoylé. Nous lui attribuons la constitution du