

stéréoisomères d'un composé organique à double liaison s'égale à la différence des chaleurs de formation (par ozonation, à partir de l'ozone) de leurs ozonides, si ces derniers sont identiques.

Cette identité, qui peut s'interpréter par des vues théoriques (*Criegee*), a été constatée par plusieurs expérimentateurs pour diverses propriétés de ces ozonides, particulièrement leur spectre d'absorption. L'ozonide obtenu par l'ozonation est celui de l'isomère *trans*.

L'isomère *trans*, admis comme étant le plus stable, doit avoir une chaleur de combustion inférieure à celle du *cis* (ce que confirment les valeurs trouvées dans les tables pour plusieurs oléfines). Il doit en être de même, selon la relation (5), pour les chaleurs de formation (à partir de l'ozone) de l'ozonide.

Dans les applications, la relation (5) a contribué à faciliter la solution des problèmes posés, en permettant de faire intervenir dans les démonstrations les chaleurs de combustion de composés organiques, dont de nombreuses valeurs sont à disposition dans les tables.

Nous remercions bien sincèrement le Professeur *B. Susz*, Directeur du Laboratoire de Chimie physique, pour toutes les facilités qu'il nous a accordées dans nos recherches spectrographiques.

Laboratoire de Chimie physique de l'Université de Genève.

254. Sur l'autoxydation de l'éthyl-2-hexène-2-al

par **R. C. Hacman** et **A. Perret**.

(28 X 57)

Il y a quelques années, *P. Andrey*¹⁾ a publié les résultats obtenus au cours d'une étude sommaire de l'autoxydation de l'éthyl-2-hexène-2-al. La complexité de la réaction s'est montrée être la conséquence de la présence d'une double liaison en α , β et de celle d'un alcoyle en α . Comme différence essentielle d'avec le comportement des aldéhydes saturés, il a été constaté ici que l'acide carboxylique non saturé correspondant à l'aldéhyde n'apparaît, comme acide libre, que dans les limites de 10 à 20% en poids de matière transformée. D'autre part l'analyse révèle la présence de plusieurs molécules qui constituent des fragments caractéristiques de coupure de l'éthyl-2-hexène-2-al au niveau de la double liaison. Ceux-ci sont, soit des acides, soit des molécules neutres.

Une autre particularité remarquable de l'autoxydation de cet aldéhyde non saturé est de s'accompagner d'une décarbonylation²⁾

¹⁾ *P. Andrey*, Thèse, Neuchâtel 1952.

²⁾ *P. Thuring & A. Perret*, *Helv.* **36**, 13 (1953).

se révélant par la teneur en oxyde de carbone du courant gazeux sortant du réacteur. Bien que la grandeur de celle-ci soit sensiblement plus faible que dans le cas de l'autoxydation de l'aldéhyde saturé de même configuration, la décarbonylation constitue une composante caractéristique de la réaction globale.

Plus récemment, *C. Schaer*³⁾ est parvenu à montrer que cet aldéhyde non saturé fournit comme produit d'oxydation principal, sous l'action de solutions d'hypochlorite de sodium au voisinage de la température ordinaire, un dihydroxy-acide. Il s'agit de l'éthyl-2-dihydroxy-2,3-hexanoïque (isomère à haut point de fusion). Sa formation est d'ailleurs précédée de celle de l'aldéhyde époxydé en 2,3. Ce dernier est toujours isolable à raison de quelques % dans le produit brut d'oxydation.

D'autre part, en étendant ses recherches à l'étude de l'action oxydante de l'acide peracétique sur l'éthyl-2-hexène-2-al, *C. Schaer* a apporté la preuve de la formation de deux dérivés caractéristiques de l'action de ce peracide.

Ce sont les formiates de l'heptène-3-ol-3 et de l'époxy-3,4-heptanol-3, ce dernier formiate étant assez facilement isolable par distillation. Par contre le formiate de l'heptène-ol-3 n'a été obtenu qu'en mélanges dans lesquels sa teneur atteint environ 90%. Oxydé dans les mêmes conditions, l'aldéhyde saturé, l'éthyl-2-hexanal permet d'isoler le formiate de l'heptanol-3.

Ces faits conduisent naturellement à penser qu'au cours de l'autoxydation de l'éthyl-2-hexène-2-al, il se formera des molécules révélatrices du rôle que pourra jouer l'époxydation et la formylation, caractéristiques de l'oxydation exercée par les peracides. On peut s'attendre, sur la base des résultats obtenus par *P. Andrey*¹⁾, à trouver une différence notable dans la nature chimique des produits d'oxydation de l'éthyl-2-hexénal, obtenus d'un côté par autoxydation et de l'autre par oxydation dans les conditions choisies par *C. Schaer*. Mais d'autre part, l'effet de la température relativement élevée (80–85°) choisie pour l'autoxydation, pourra donner naissance à des molécules dérivant, par des réactions d'interprétation claire, des molécules époxydées et formylées définies plus haut.

Ces raisons nous ont engagés à reprendre l'étude de l'autoxydation de cet aldéhyde non saturé et ramifié, en modifiant la méthode d'analyse et en mettant à contribution l'expérience acquise au cours de son oxydation par l'acide peracétique. La technique de séparation du mélange utilisée essentiellement est la distillation. Nous l'avons appliquée directement au produit d'autoxydation et aux fractions obtenues après séparation en composants acides et neutres. Dans les deux cas les composants neutres sont les mêmes et leurs masses sont

³⁾ *C. Schaer*, Thèse, Neuchâtel 1956.

identiques. Il en est de même pour la masse et la nature chimique des acides volatils (formique, propionique et butyrique). La masse principale du produit brut de l'autoxydation est faite d'esters dont les uns sont neutres et les autres acides parce que résultant de l'estérification d'une fonction OH d'un dihydroxy-acide. Mais à une pression suffisamment basse (0,05 Torr), pratiquement tout est distillable jusqu'à 160°. Ce résultat démontre le fait important qu'au cours de l'autoxydation, il n'y a pas de résinification qui résulterait de la formation de grosses molécules par répétition périodique de liaisons mettant à contribution les mêmes groupes fonctionnels.

Les conditions expérimentales ont consisté à réaliser l'autoxydation de l'aldéhyde contenu dans un réacteur formé d'un tube de verre vertical, dont la température est réglable par un élément chauffant enroulé sur la paroi extérieure. L'oxygène est dispersé par une fritte G 3 de verre d'Iéna. L'excès d'oxygène sert d'agitateur. En règle générale, le passage de l'oxygène est poursuivi jusqu'à transformation du 95% de l'aldéhyde. A ce moment d'ailleurs, la vitesse d'absorption tombe vers le millième de sa valeur maximum. Les quantités d'aldéhyde utilisées ont été de l'ordre de grandeur de la mole et se sont élevées parfois jusqu'à 2,5 moles.

Le tableau suivant donne l'image de la composition moyenne du mélange fourni par l'autoxydation de l'éthyl-2-hexène-2-al et exprime les teneurs de composants caractéristiques isolés à l'état pur, en moles pour une mole d'aldéhyde ($M = 126$).

Tableau.

1° Composants neutres.

a) ⁴⁾ Aldéhyde inchangé	3 g	(0,02 mole)
b) ⁴⁾ Ethyl-butyl-cétone	5,5 g	(0,048 mole)
c) Heptanol-4-one-3	3,6 g	(0,027 mole)
d) Heptane-diol-3,4	3 g	(0,025 mole)

2° Esters neutres.

24 g

Mélange d'esters donnant à la saponification de l'acide butyrique, de l'éthyl-2-hexène-2-oïque et de l'éthyl-2-hexanediol-2,3-oïque. L'alcool unique isolé est l'heptane-diol-3,4. A la distillation, ces esters passent entièrement sous 0,2 Torr jusqu'à 156°. Les hydroxydes de l'acide-alcool prennent visiblement une part importante à l'estérification.

3° Acides⁶⁾.

Acides volatils (formique, propionique et butyrique) 15 g		
a) ⁵⁾ Ethyl-2-hexène-2-oïque	16 g	(0,11 mole)
b) ⁵⁾ Ethyl-2-hexanediol-2,3-oïque	13 g	(0,09 mole)

4° Esters acides⁶⁾.

40 g

Mélange d'esters donnant principalement à la saponification de l'éthyl-2-hexène-2-oïque et de l'éthyl-2-hexane-diol-2,3-oïque.

⁴⁾ La coloration jaune assez intense de ces fractions provient sans doute de la présence de petites quantités (de l'ordre du gramme au max.) d'heptanedione-3,4.

⁵⁾ Ces acides libres dans le mélange brut d'autoxydation ont été séparés par distillation après estérification azéotropique avec du butanol normal.

⁶⁾ P. Andrey¹⁾ a cru qu'il avait trouvé des composants, dans ces deux fractions, caractérisés par la présence d'une fonction aldéhyde en même temps que de double liaison et d'hydroxyle. Nos résultats nous ont montré que la détection *présumée* du groupe aldéhyde résultait de l'erreur à laquelle expose la réaction d'oximation, quand on l'utilise sur des mélanges contenant des acides à double liaison en α , β .

Tous les composés isolés à l'état pur ont été identifiés par leurs dérivés caractéristiques ou par l'analyse centésimale. L'oxydation à l'acide périodique nous a fourni de précieux renseignements par la coupure du dihydroxy-acide et par celle de l'heptanolone.

La mise à disposition des dérivés préparés au cours du travail de *C. Schaer*³⁾ a beaucoup facilité ces recherches.

Quant à la formation de gaz carbonique et d'oxyde de carbone, elle s'est maintenue dans les limites observées antérieurement par *P. Thuring & A. Perret*²⁾, à savoir par mole d'aldéhyde en moyenne 0,2 mole de gaz carbonique et 0,04 mole d'oxyde de carbone.

Ces résultats analytiques nous paraissent se prêter à une reconstitution du mécanisme de réaction.

On peut, sur la base des molécules identifiées, voir la trace de deux modes principaux de transfert de l'oxygène moléculaire sur le substrat formé par l'aldéhyde non saturé.

Tout d'abord, l'origine de l'acide non saturé à 8 atomes de carbone est conforme au comportement normal de la fonction aldéhyde dans une autoxydation⁷⁾. Il n'y a pas ici d'action particulière due à la présence en α, β de double liaison et à la présence de la ramification. Cependant cette évolution normale est concurrencée très fortement par la réaction d'époxydation qui doit se produire sur la molécule d'aldéhyde non encore transformée en acide⁸⁾.

Comme ces deux acides carboxyliques constituent les produits principaux, ils ont nécessairement été précédés de la formation de l'activateur de l'oxygène.

La nature chimique de celui-ci peut être considérée comme appartenant au type des «Mole-oxydes» envisagés depuis *Engler*⁹⁾, d'une façon systématique, lors des oxydations d'aldéhydes par l'oxygène.

Nous pensons qu'il n'est pas autre chose que l'homologue du peroxyde primaire qui se forme si facilement avec l'aldéhyde acétique et l'oxygène. Il possède la labilité qui en rend la réactivité beaucoup plus agressive et brutale que celle de l'acide peracétique résultant de l'action du perhydrol sur l'anhydride acétique.

C'est à cette forme intermédiaire d'activateur d'oxygène qu'est due en outre la dégradation partielle de l'éthyl-2-hexène-2-al, dont

⁷⁾ Bien qu'on parvienne à isoler une quantité importante d'acide non saturé, la nécessité de le séparer d'un mélange d'ester fait que l'autoxydation ne peut pas être considérée comme une méthode élégante de préparation. — Nous avons essayé, dans l'intention d'y parvenir plus commodément, de recourir à la méthode d'oxydation du cyclopentène par le perhydrol en présence de SeO_2 , préconisée par *Stoll, Lindemann & Jucker*, *Helv.* **36**, 268 (1953). Ici également cette technique s'est avérée assez satisfaisante en fournissant l'éthyl-2-hexène-2-oïque avec un rendement de 40% et très peu de dihydroxy-acide. Des tentatives d'oxydation par l'eau oxygénée en milieu alcalin ont été beaucoup moins favorables.

⁸⁾ Nous avons soumis l'éthyl-2-hexène-2-oïque (1 mole) à l'autoxydation dans les mêmes conditions que l'aldéhyde, sans observer d'absorption d'oxygène. A la distillation, l'altération de l'acide n'avait porté que sur 3 à 4 g de matière. L'époxydation n'est pas le fait d'une propriété intrinsèque de la double liaison vis-à-vis de l'oxygène. Il faut la participation de la fonction aldéhydique pour qu'elle se réalise.

⁹⁾ *C. Engler*, *Z. Elektrochem.* **18**, 945 (1912).

l'aboutissement est la formation des acides butyrique, propionique et carbonique.

En effet, dans l'oxydation par l'acide peracétique, *C. Schaer*³⁾ a constaté qu'il n'y a pratiquement pas formation d'éthyl-2-hexène-2-oïque, ni de son époxyde. De plus, la coupure au niveau de la double liaison, génératrice d'acides propionique et butyrique, ne se produit pratiquement pas. Par contre les produits d'oxydation principaux sont les formiates de l'heptène-3-ol-3 et de l'époxy-3,4-heptanol-3. Or, ces deux esters, par action de l'eau, fournissent effectivement pour le premier l'éthyl-butyl-cétone et pour le second l'hydroxy-4-heptanone-3¹⁰⁾.

La présence de ces molécules dans les composants neutres du mélange formés par l'autoxydation, tend à justifier l'hypothèse du transfert d'une partie de l'oxygène sur l'aldéhyde initial par l'intermédiaire de l'hydroperoxyde de l'éthyl-2-hexène-2-al. Il est, en effet, hautement probable qu'il puisse résulter d'une isomérisation du peroxyde ou «mole-oxyde» primaire.

Le rôle de cet hydroperoxyde dans l'autoxydation est beaucoup moins important que celui du «mole-oxyde», mais présente l'intérêt de justifier la présence de deux composants de la fraction neutre.

La décarbonylation, par contre, n'est liée qu'indirectement à l'autoxydation. Nous pensons qu'elle consiste en une réaction induite par un transfert de l'énergie accompagnant l'oxydation par l'intermédiaire du «mole-oxyde».

Selon que cette énergie est absorbée par l'aldéhyde inchangé ou par son époxyde, on parvient à l'heptène-3 ou à l'époxy-2,3-heptane, générateur du diol isolé dans la fraction neutre et dans la fraction des esters neutres. L'époxy-aldéhyde, comme molécule saturée, doit posséder une aptitude à subir la décarbonylation plus grande que l'éthyl-2-hexène-2-al pour des raisons découlant de sa structure, comme l'a montré le comportement à l'autoxydation de l'aldéhyde saturé correspondant²⁾. La conséquence pratique de ce fait est exprimée par la production plus abondante de dihydroxy-3,4-heptane que celle du carbure non saturé.

RÉSUMÉ.

1° L'autoxydation de l'éthyl-2-hexène-2-al, aldéhyde non saturé en α , β et ramifié en α , fournit comme acides caractéristiques: 1° l'éthyl-2-époxy-2,3-hexanoïque; 2° l'éthyl-2-hexène-2-oïque.

¹⁰⁾ La vérification expérimentale en a été faite sur les échantillons de ces formiates formés par l'oxydation de cet aldéhyde par l'acide peracétique. Dans le cas de la formation de la butyl-éthyl-cétone, par contre, il n'est pas exclu qu'une partie résulte d'une décarboxylation de l'acide glycidique d'après *G. Darzens*, C. r. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **141**, 767 (1905). Comme le montre la décarbonylation parallèle à l'autoxydation, il est probable que cette réaction puisse trouver son énergie d'activation dans la grande énergie libérée par l'oxydation et due au transfert d'oxygène sur l'aldéhyde par le «mole-oxyde».

Ils se trouvent à l'état libre, mais également sous forme d'esters neutres et acides.

2° Ces esters consistent surtout en produits d'estérification d'une fonction OH du diol correspondant à l'époxy-acide, par ce dernier ou par l'acide non saturé.

3° L'obtention de produits acides de fragmentation de l'aldéhyde initial (acides formique, propionique, butyrique, carbonique) est une des caractéristiques de l'intervention d'un «mole-oxyde» dans le mécanisme de réaction.

4° En outre, une partie de l'aldéhyde initial est oxydée par la mise à contribution d'un peracide, isomère probable du «mole-oxyde» primaire. Son évolution se caractérise par la formation transitoire de dérivés formylés et époxy-formylés. La trace de leur formation est révélée par la présence d'éthyl-butyl-cétone et d'hydroxy-4-heptanone-3.

5° La décarbonylation parallèle à l'autoxydation matérialise un transfert de l'énergie d'oxydation sur l'éthyl-2-hexène-2-al et sur son époxyde.

Le *Fonds National de la Recherche Scientifique* a accordé un subside pour un programme de recherches dont le présent travail constitue un résultat partiel. Nous lui en exprimons ici nos remerciements.

Institut de Chimie, Université de Neuchâtel.

255. Bemerkung betreffend Schmelzpunkt des Dihydrothiamins.

von P. Karrer.

(I. XI. 57).

Vor längerer Zeit wurde von uns¹⁾ durch Reduktion von Thiamin Dihydro-thiamin erstmals dargestellt und als dessen Smp. 138° angegeben. Später fanden andere Autoren²⁾ den höheren Smp. 150—151°.

Unsere seinerzeitige Smp.-Angabe war irrtümlich, indem unsere alten Präparate ebenfalls bei 150° schmelzen.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ P. Karrer & H. Krishna, *Helv.* **33**, 555 (1950); **35**, 459 (1952).

²⁾ G. F. Bonvicino & D. J. Hennessy, Abstracts of Papers 117th Meeting Amer. chem. Soc. Philadelphia **1950**, 48c; *ibid.* 122nd Meeting Amer. chem. Soc. Atlantic City **1952**, 7c; T. Iwatsui, *J. pharm. Soc. Japan* **75**, 677 (1955).
