

## ÉTUDES SUR LA DÉTECTION, LA CARACTÉRISATION ET LE DOSAGE DES ALDÉHYDES

### I. MÉTHODES D'OXIMATION

par

STIG VEIBEL ET INGER GRETE KROGH ANDERSEN

*Laboratoire de Chimie Organique, Université Technique du Danemark, Copenhague (Danemark)*

Parmi les méthodes proposées pour la détection et le dosage des aldéhydes, il faut sélectionner la ou les méthodes dont l'application semble être la plus universelle. Le réactif parfait serait celui qui précipiterait un aldéhyde quelconque, en formant un dérivé avec un point de fusion compris entre 50° et 200° par exemple, avec un rendement de 100 %, suffisamment stable pour être séché à poids constant. Un tel réactif permettrait à la fois la détection, la caractérisation et le dosage des aldéhydes.

Faute de ce réactif parfait, on peut essayer de trouver un composé, permettant par exemple le dosage par titrage, suivi de la séparation du dérivé obtenu, même si le rendement n'est pas de 100 %. L'oximation des aldéhydes a souvent été proposée. Ayant l'intention de faire une étude critique des diverses méthodes existantes, nous traiterons d'abord des méthodes d'oximation.

Parmi les procédés indiqués pour le dosage des aldéhydes par oximation, ceux recommandés par BRYANT ET SMITH<sup>1</sup>, par WANKA, JUREČEK ET HOLÁNEK<sup>2</sup>, par SMITH ET MITCHELL<sup>3</sup>, par JOHNSTON<sup>4</sup> et par PERRET<sup>5</sup> semblent être les mieux étudiés et de la plus grande universalité.

On constate que certains radicaux liés au groupement aldéhyde peuvent gêner le dosage, en empêchant une réaction complète entre l'aldéhyde et l'hydroxylamine, ou en ralentissant considérablement la réaction.

Une oximation incomplète peut être due à un „empêchement stérique”, causé par une ramification de la chaîne de carbone en position  $\alpha$  par rapport au groupement aldéhydique. Un ralentissement de la vitesse de l'oximation peut être dû à la présence d'autres groupements dans la molécule, causant une déformation du système électronique du groupement aldéhyde.

Comme aldéhydes témoins, nous avons choisi les aldéhydes indiqués dans le Tableau I. Un empêchement stérique peut être prévu pour certains aldéhydes (I-IX), tandis que l'influence d'une déformation du système électronique peut être prévue parmi les numéros X-XIV.

Dans les Tableaux II et III, nous indiquons les poids moléculaires des aldéhydes examinés et les poids moléculaires que nous avons trouvés, en nous servant des 5 méthodes indiquées et en suivant les indications aussi rigoureusement que possible. D'après nos résultats, la méthode de SMITH ET BRYANT semble la plus universelle

TABLEAU I  
ALDÉHYDES TÉMOINS POUR LES TITRATIONS

	Poids moléculaire
I. Paraformaldéhyde	30.0
II. Acétaldéhyde	44.0
III. Aldéhyde isobutyrique	72.1
IV. Aldéhyde triméthylacétique	86.1
V. Heptaldéhyde	114.2
VI. Benzaldéhyde	106.1
VII. <i>o</i> -Tolualdéhyde	120.1
VIII. <i>p</i> -Tolualdéhyde	120.1
IX. 2.6-Diméthylbenzaldéhyde	134.2
X. Furfural	96.0
XI. 2-Thiofénaldéhyde	112.1
XII. 2-Pyridylaldéhyde	107.1
XIII. 3-Pyridylaldéhyde	107.1
XIV. 4-Pyridylaldéhyde	107.1

TABLEAU II  
TITRATION DES ALDÉHYDES TÉMOINS D'APRÈS DES MÉTHODES DIFFÉRENTES D'OXIMATION

Aldéhyde témoin	Méthode de BRYANT ET SMITH		Méthode de WANKA, JURČEK ET HOLÁNEK Électrode d'antimoine	Méthode de SMITH ET MITCHELL pH 2.9	Méthode de JOHNSTON pH 3.0
	Électrode de verre	Électrode de platine			
I	30.1	—	30.3	33	33.1
II	—	—	42.5	45.2	44.7
II*	46.7	—	—	—	—
III	—	—	78.8	73.6	72.3
III*	72.2	—	—	72.3	—
IV	100.7	—	132.8	132	126.3
V	113.0	109.4	153.3	125	—
V*	—	—	—	118.8	120.0
VI	108.8	106.2	—	109.7	107.8
VI*	105.8	—	107.8	105.1	—
VII*	124.5	120.5	132.0	125	131.9
VIII*	119	134	127.3	120.7	123.8
IX*	190.5	—	392	271	236
X*	94.8	100	93.9	97.2	97.4
XI	112.5	—	119.0	118	130.4
XII	103.5	—	—	104.5	146.2
XII*	109.6	108.2	—	—	—
XIII	105.8	—	—	—	—
XIV*	106.4	110.2	—	—	—

\* fraîchement distillé

TABLEAU III  
TITRATION DU BENZALDÉHYDE ET DU FURFURAL D'APRÈS LA MÉTHODE DE PERRET

Minutes de repos	Poids moléculaires trouvés	
	Benzaldéhyde	Furfural
30	107.4	108.8
60	107.5	97.6
90	108.6	98.2
120	108.8	96.4
180	—	116.2

des méthodes examinées, mais même pour cette méthode nous avons trouvé des inexactitudes assez graves, dues partiellement à la détermination difficile du virage, le saut de potentiel n'étant pas suffisamment prononcé (voir Fig. 1).

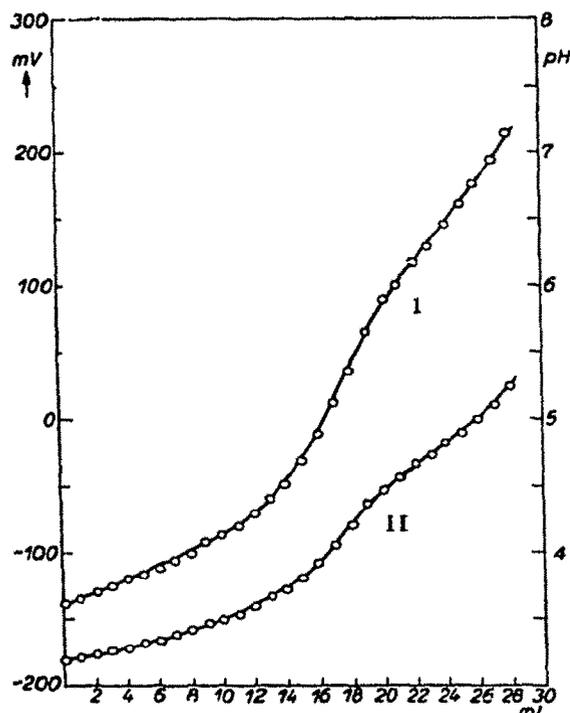


Fig. 1. Titration potentiométrique de l'oxime du furfural. Électrode de verre/Électrode au calomel  
 Courbe I: Ordonnée à droite (pH)  
 Courbe II: Ordonnée à gauche (mV).

Pour les méthodes où le point final de la titration est fixé au pH 2,5 ou pH 3,0, la présence dans la molécule d'un atome d'azote peut causer des inexactitudes (cas des pyridylaldéhydes) de même que la présence de l'hétéroatome soufre (2-thiofénaldéhyde).

Quelques inexactitudes correspondant aux déviations prévues par un empêchement stérique sont observées en comparant les numéros II, III et IV, et les numéros VI, VII, VIII et IX.

De plus, il faut s'assurer que les aldéhydes sont tout à fait purifiés des produits de polymérisation ou d'oxydation (peroxydes ou acides), deux déterminations faites avec un intervalle de 24 heures donnant souvent des différences de plusieurs %.

#### PARTIE EXPÉRIMENTALE

*Méthode de BRYANT ET SMITH*<sup>1</sup>. Nous avons suivi les indications des auteurs, échangeant toutefois la bouteille à pression avec un gobelet, et fixant le temps de repos, après addition de l'aldéhyde au réactif, à 2 heures. La titration visuelle a été abandonnée pour une titration potentiométrique, utilisant le système électrode de verre — électrode au calomel, ou électrode de platine — électrode au calomel. Pour ce dernier système, la fixation du virage a été extrêmement difficile, même en appliquant les méthodes recommandées par GRAN<sup>6</sup> ou par SÖRENSEN<sup>7</sup>. JENSEN<sup>8</sup>, qui a comparé la méthode de SMITH ET BRYANT avec une détermination par réduction avec le borohydrure de sodium a eu les mêmes difficultés en fixant le virage (communication privée).

*Méthode de WANKA, JUREČEK ET HOLÁNEK*<sup>2</sup>. Nous n'avons examiné que la titration en solution aqueuse. La précision de cette méthode n'est pas suffisante. Quatre déterminations simultanées de l'aldéhyde isobutyrique ont eu un écart trop grand. La substitution de l'hydroxylamine libre au chlorhydrate d'hydroxylamine n'a pas donné des résultats plus satisfaisants.

*Méthode de SMITH ET MITCHELL*<sup>3</sup>. Suivie rigoureusement, cette méthode nous a donné des résultats concordant avec les résultats indiqués par les auteurs. Un empêchement stérique est trouvé pour le triméthylacétaldéhyde, pour l'*o*-toylaldéhyde et pour le 2,6-diméthylbenzal-déhyde. Une erreur causée par la présence d'un hétéroatome est trouvée pour le 2-thiofénaldéhyde et pour les pyridylaldéhydes, ces derniers étant trop basiques pour permettre une titration jus-qu'au pH 2.5.

*Méthode de JOHNSTON*<sup>4</sup>. Nous n'avons trouvé aucun avantage en substituant l'alcool butylique tertiaire à l'alcool éthylique.

*Méthode de PERRET*<sup>5</sup>. Nous n'avons examiné que quelques-uns des aldéhydes, trouvant qu'il faut déterminer pour chaque aldéhyde le temps de repos nécessaire pour terminer l'oximation (voir Tableau III).

#### Oximes nouvelles

Parmi les oximes de nos aldéhydes témoins, il y en a trois que nous n'avons pas trouvés mentionnés dans la littérature et dont nous indiquons ici la préparation et les points de fusion.

Pour la préparation, nous nous sommes servis d'une méthode courante: 0.2 g de l'aldéhyde sont ajoutés à une solution de 0.5 g de chlorure d'hydroxylammonium dans 3 ml d'eau, puis 5-6 ml d'une solution de carbonate de sodium à 10 %. Le mélange est chauffé 10 minutes au bain-marie et refroidi dans l'eau glacée. Les oximes ne tardent pas à cristalliser, la cristallisation étant facilitée en grattant les parois avec une spatule. Ils sont ensuite recristallisés dans l'eau.

Dans le Tableau IV, nous indiquons les points de fusion et les analyses des oximes des pyri-dylaldéhydes -3 et -4 et de la 2,6-diméthylbenzal-déhyde.

En préparant l'oxime de la 4-pyridylaldéhyde, nous avons obtenu deux modifications avec les points de fusion 121-122° et 133-133.5°. La modification à point de fusion le plus élevé représente la forme stable.

TABLEAU IV  
POINTS DE FUSION ET ANALYSES DE QUELQUES OXIMES

Oxime de	Point de fusion		%C	%H	%N *)
3-Pyridylaldéhyde	146-146.5°	calculé	59.00	4.95	22.94
		trouvé	58.90	4.82	22.36
4-Pyridylaldéhyde	133-133.5°	calculé	59.00	4.95	22.94
		trouvé	59.20	4.95	22.70
	121-122°	calculé	59.00	4.95	22.94
		trouvé	59.30	5.07	22.40
2,6-Diméthylbenzal-déhyde	158-159°	calculé	72.45	7.43	9.39
		trouvé	72.25	7.50	9.44

\*) Microanalyses par M. PREBEN HANSEN, Laboratoire de l'Université de Copenhague.

Pour examiner s'il s'agit des formes *syn* et *anti* de l'oxime nous avons, d'après les indications de A. HANTZSCH<sup>9</sup>, traité les deux oximes par l'anhydride acétique froid, puis par une solution froide de carbonate de sodium. La solution alcaline est extraite par l'éther, la couche étherée est séparée et le solvant est évaporé. Le résidu est recristallisé dans l'essence de pétrole (point d'ébullition 60-100°). Les deux modifications ont donné une substance avec point de fusion 95-96°, que nous considérons comme l'acétate du 4-pyridylal-doxime:

$C_8H_8N_2O_2$ 164.2	calculé	C 58.53 %	H 4.91 %	N 17.07 %
	trouvé	C 59.15 %	H 5.21 %	N 17.22 %

L'acétylation semble être plus nette pour la substance avec point de fusion 133° que pour l'autre substance. Généralement c'est la forme *syn* qu'on peut acétyler, et l'expérience tend à indiquer, que les deux formes isolées sont des formes polymorphes, n'excluant tout de même pas complètement la possibilité d'une isométrie géométrique.

#### REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier Statens almindelige Videnskabsfond et Otto Monsted's Fond pour des bourses qui ont permis à l'un de nous de prendre part au travail.

#### RÉSUMÉ

On a comparé 5 méthodes pour le dosage des aldéhydes par oximation. Pour toutes les méthodes, une ramification simple ou double, en position  $\alpha$  pour les aldéhydes aliphatiques et en positions 2 et 6 pour les aldéhydes aromatiques tend à diminuer la précision des méthodes (empêchement stérique).

Parmi les méthodes examinées celles de BRYANT ET SMITH<sup>1</sup> et de SMITH ET MITCHELL<sup>2</sup> sont les plus universelles.

Trois oximes nouvelles sont décrites. Pour l'une d'elles, deux modifications sont isolées, qui sont, toutes deux, transformées en acétate par l'action d'anhydride acétique et de carbonate de sodium. On discute s'il s'agit des formes *syn* et *anti* de l'oxime ou de deux modifications polymorphes.

#### SUMMARY

Five methods for the estimation of aldehydes by oximation have been compared. In all the methods, a single or double branching in position  $\alpha$  in the case of aliphatic aldehydes, and in positions 2 and 6 in the case of aromatic aldehydes, tends to lessen the accuracy (steric hindrance). Of the methods examined those of BRYANT AND SMITH<sup>1</sup> and SMITH AND MITCHELL<sup>2</sup> are the most common.

Three new oximes are described. For one of these, two modifications have been isolated, both of which are converted to acetate by the action of acetic anhydride and sodium carbonate. The question is discussed whether this is a case of the *syn* and *anti* forms of the oxime or of two polymorphic modifications.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden 5 Methoden für die Bestimmung von Aldehyden durch Oximation verglichen. Für alle diese Methoden wirken Verzweigungen der Moleküle im Sinne einer Verminderung der Präzision (sterische Hinderung), und zwar eine einfache oder doppelte Verzweigung in  $\alpha$ -Stellung für aliphatische Aldehyde und in 2 und 6 Stellung für die aromatischen Aldehyde. Von allen diesen geprüften Methoden sind die von BRYANT UND SMITH<sup>1</sup> und von SMITH UND MITCHELL<sup>2</sup> die allgemeinsten.

Es werden drei neue Oxime beschrieben. Für eines von diesen wurden zwei Modifikationen isoliert, welche beide unter dem Einfluss von Essigsäureanhydrid und Natriumkarbonat in Acetate verwandelt werden. Die Frage wird erörtert ob es sich um die *syn*- und *anti*-Formen des Oximes oder um 2 polymorphe Modifikationen handelt.

#### BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup> W. M. D. BRYANT ET D. M. SMITH, *J. Am. Chem. Soc.*, 57 (1935) 57.
- <sup>2</sup> J. WANKA, M. JUREČEK ET F. HOLÁNEC, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 14 (1949) 162.
- <sup>3</sup> D. M. SMITH ET J. MITCHELL, *Anal. Chem.*, 22 (1950) 750.
- <sup>4</sup> V. D. JOHNSTON, *Mfg. Chemist*, 25 (1954) 337.
- <sup>5</sup> J. J. PERRET, *Helv. Chim. Acta*, 34 (1951) 1531.
- <sup>6</sup> G. GRAN, *Acta Chem. Scand.*, 4 (1950) 559; *Analyst*, 77 (1952) 661.
- <sup>7</sup> P. SÖRENSEN, *Kemisk Månedssblad*, 32 (1951) 73.
- <sup>8</sup> E. H. JENSEN, *A Study on Sodium Borohydride with Special Reference to its Application in Organic Chemistry*, Thèse, Copenhagen 1954, p. 177; Nyt Nordisk Forlag.
- <sup>9</sup> A. HANTZSCH, *Ber.*, 24 (1891) 13.