

73. Contribution à l'étude de l'action oxydante du peroxyde de benzoyle, en présence d'iode, sur quelques carbures d'hydrogène non saturés

par A. Perret et R. Perrot.

(28 III 45)

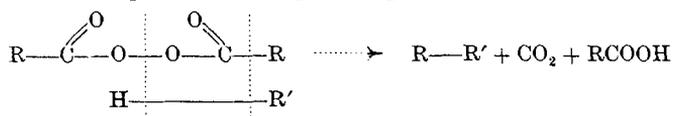
Les nombreux travaux consacrés à l'étude du problème de l'action du peroxyde de benzoyle sur les hydrocarbures ont conduit à deux interprétations du mécanisme de réaction. Ces dernières ont le grand mérite de rendre compte de nombreux faits.

La différence essentielle qui caractérise notre contribution à l'étude de ce problème d'avec celle de nos prédécesseurs, consiste dans le fait que nous avons systématiquement opéré en présence d'iode, utilisé comme catalyseur.

La présence de cet élément modifie assez profondément l'image de l'évolution de la réaction, telle qu'elle découle des interprétations proposées. Ceci nous engage à commencer par le rappel de leurs caractéristiques.

Pour *Wieland et Rasuwajew*¹⁾ la manifestation primaire de la réactivité du peroxyde de benzoyle est la formation d'une combinaison d'addition avec une molécule de l'hydrocarbure jouant en même temps le rôle de dissolvant. Ensuite, par une réaction intramoléculaire, l'hydrocarbure est déshydrogéné. La moitié de la molécule de peroxyde de benzoyle est transformée en acide benzoïque, tandis que l'autre reste benzoyle subit une décarboxylation accompagnée de la soudure de l'hydrocarbure déshydrogéné avec le reste phényle provenant du peroxyde.

L'ensemble est exprimé assez simplement par le schéma suivant:



Les lignes en pointillé représentent la localisation des scissions.

L'expérience vérifie régulièrement qu'à partir d'un hydrocarbure aromatique de forme R'H, on isole un carbure du type R—R', alors qu'à partir d'un peroxyde de formule R'—COO—OOC—R' et d'un hydrocarbure en RH on parvient au même composé R—R', mais dans le premier cas on isole un acide en R—COOH, tandis que dans le second il est de forme R'—COOH.

Ces faits confèrent à cette représentation un grand intérêt, bien que l'existence du composé d'addition primaire ne soit pas démontrée.

Elle a le mérite d'exprimer que le point de moindre résistance dans la molécule de peroxyde se trouve au milieu de la chaîne des atomes d'oxygène. Il est aisé de concevoir, lors d'une réaction avec un composé hydrogéné, qu'un de ses atomes se fixera à l'oxygène

¹⁾ A. 480, 160 (1930).

pour former un acide carboxylique, mais il est plus difficile de comprendre les raisons de la décarboxylation du reste acyle-oxyle restant.

Du point de vue qualitatif, ce schéma constitue un guide précieux. La vérification quantitative, bien qu'imparfaite, fournit la preuve que l'évolution du système initial se fait d'une façon prépondérante dans le sens qu'il exprime.

L'interprétation proposée par *Böeseken* et *Hermans*¹⁾ rejette l'hypothèse de l'existence d'une combinaison d'addition du dissolvant avec le peroxyde. Elle la remplace par celle d'une double décomposition se passant entre eux.

L'effet primaire consiste dans la permutation d'un reste aryle au moins provenant du peroxyde avec le radical de l'hydrocarbure conformément à :



Dans ces mêmes conditions, l'hydrogène du carbure peut à son tour participer à l'échange d'un reste aryle dans la molécule du peroxyde suivant :



Cette réaction devient donc génératrice de l'hydrocarbure R'R, caractéristique de la réaction.

Dès lors, l'évolution ultérieure de l'ensemble sera déterminée par les stabilités respectives des peroxydes en présence.

Il est naturel de prévoir que l'acyle-formyle-peroxyde doit être peu stable et se prêter à la décarboxylation spontanée. Il devient le générateur de gaz carbonique et d'acide carboxylique.

Par contre, le peroxyde dissymétrique fournira par sa décomposition thermique encore de l'hydrocarbure R'R et du gaz carbonique. Ceci est conforme au comportement des peroxydes sous l'action d'une élévation de température²⁾.

En outre, ce schéma explique facilement la formation d'esters observée surtout dans le cas des peroxydes aryl-aliphatiques³⁾ comme résultat d'une décarboxylation intramoléculaire incomplète, et également celle d'acides carboxyliques dont un atome d'hydrogène est remplacé par un aryle ou un alcoyle.

En particulier, la formation d'une petite quantité d'acide p-phénylbenzoïque lors de l'action du peroxyde de benzoyle sur le benzène s'interprète comme résultat d'un cas particulier de décarboxylation intramoléculaire⁴⁾.

Le schéma de *Böeseken* et *Hermans* rend compte de possibilités réactionnelles plus étendues que celui de *Wieland* et *Rasuwajew* sans cependant être supérieur quant à la vérification quantitative. Il explique d'une façon particulièrement élégante la formation de gaz carbonique comme conséquence de l'instabilité de l'acyle-formyle peroxyde. *Wieland*⁵⁾ souligne que le fait d'envisager une réaction spontanée de double échange, aboutissant à un peroxyde moins stable que celui de départ, présente en soi quelque chose de peu plausible.

¹⁾ A. 519, 133 (1935).

²⁾ *Fichter* et *Fritsch*, *Helv.* 6, 329 (1923).

³⁾ *Wieland*, *Schapiro* et *Metzger*, A. 513, 93, 1934.

⁴⁾ *Böeseken* et *Gaster*, R. 49, 102 (1930).

⁵⁾ A. 532, 175 (1937).

Nous ne pensons pas que cette objection infirme le schéma de *Böeseken*, car le concept de stabilité des peroxydes envisagés est mal défini. Il s'agit en effet davantage de vitesse de transformation plus ou moins grande que de stabilité thermodynamique. On peut penser d'ailleurs qu'il n'est pas exclu, que même si thermodynamiquement les deux peroxydes sont de stabilité différente, il se forme une petite quantité du moins stable par une réaction équilibrée du plus stable avec l'hydrocarbure servant de dissolvant. Si sa vitesse d'évolution est beaucoup plus grande, on conçoit que les choses puissent se passer dès lors conformément à l'hypothèse de *Böeseken*.

Dans toute recherche analytique concernant les produits de réaction des peroxydes avec les hydrocarbures, ces schémas constituent incontestablement des guides très précieux.

Par contre, la multiplicité des produits formés et surtout l'absence de molécules dont la constitution révèle clairement l'action oxydante de l'oxygène du peroxyde, font penser qu'aucun des schémas proposés n'interprète complètement les possibilités réactionnelles de ce composé.

Le fait que ces réactions ne se produisent qu'à chaud, montre que le peroxyde exige une énergie d'activation assez élevée pour entrer en réaction. C'est très vraisemblablement à cette particularité qu'est due la multiplicité des produits qui caractérise sa réaction avec les hydrocarbures.

On peut prévoir que lorsque ce peroxyde aura la possibilité d'entrer en réaction avec des molécules elles-mêmes activées, la réaction se fera suivant un schéma plus simple et même il sera possible qu'elle se produise au voisinage de la température ordinaire.

Des faits conformes à cette hypothèse nous paraissent être présentés dans les résultats expérimentaux d'un travail récent de *Wieland* et *A. Meyer*¹⁾.

Ces auteurs ont montré qu'en faisant réagir le radical triphénylméthyle en milieu benzénique sur le peroxyde de benzoyle, on obtient avec un rendement dépassant 50 % du benzoate de triphénylméthyle, du tétraphénylméthane et de l'acide benzoïque.

Ici, par réaction avec le radical triphénylméthyle, la coupure du peroxyde se fait au milieu du pont d'oxygène et comme la formation de gaz carbonique joue un rôle effacé, le radical benzoxyle disparaît par déshydrogénation du benzène, dont le radical phényle se soude au triphénylméthyle pour former le tétraphénylméthane.

Ce schéma vérifié chez d'autres peroxydes et d'autres carbures présente un grand intérêt.

En effet, pour entrer en réaction avec un radical qui constitue une forme moléculaire activée, il n'est pas nécessaire que le peroxyde

¹⁾ A. 551, 249 (1942).

soit porteur d'une énergie d'activation notable. La marche de la réaction devient beaucoup plus conforme à ce que devrait être la manifestation du pouvoir oxydant du peroxyde, puisque la formation du benzoate de triphénylméthyle conserve un fragment de sa molécule et que le second exerce l'action oxydante qu'on doit attendre, en déshydrogénant du benzène.

Débutant à l'état initial par la mise en jeu d'un radical, il n'y a pas lieu d'être surpris que la réaction en engendre d'autres par une réaction en chaîne.

En outre dans ces conditions, la multiplicité des produits de réaction qui est une caractéristique de l'évolution du système formé par le peroxyde et le dissolvant est considérablement réduite.

La diminution considérable du dégagement de gaz carbonique nous apparaît être le signe de ce que l'on peut considérer comme la « normalisation » de l'action oxydante du peroxyde de benzoyle.

Cette évolution « normalisée » peut se retrouver également en absence de toute intervention initiale de radicaux. En effet, *Reynhart*¹⁾, dans l'étude de l'action du peroxyde de benzoyle sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium, s'est également trouvé en présence d'un système dans lequel une des espèces moléculaires au moins est activée. Il est donc naturel que la réaction fournisse comme produit principal du benzoate de phényle et de l'acide benzoïque en s'accompagnant d'une libération très faible de gaz carbonique.

La réaction qui se produit pour un optimum de température situé vers 0° C. constitue bien un autre exemple de réaction d'oxydation « normalisée ».

Dans ce cas, le peroxyde effectue une déshydrogénation du benzène par une oxydo-réduction dans laquelle l'acide benzoïque est la forme réduite du radical benzoxyle et le benzoate de phényle le produit d'oxydation.

Nous nous sommes proposés de rechercher l'existence d'autres substances, capables par leur présence dans le milieu de réaction, de réduire l'énergie d'activation de ce peroxyde dans son action sur les hydrocarbures non saturés. Ceci dans l'intention de donner un fondement expérimental à ces considérations suggérées par l'examen des travaux de nos prédécesseurs.

Nous avons étudié l'action catalysante exercée par l'iode qui se signale d'une façon si efficace dans les réactions d'halogénéation par exemple. Ce choix fut d'ailleurs déterminé par les intéressants résultats auxquels a donné lieu l'utilisation du complexe iodo-argento-benzoïque de *Simonini*²⁾ dans la synthèse de glycols dibenzoylés³⁾ à partir de carbures à liaisons éthyléniques.

¹⁾ R. 46, 54 (1927).

²⁾ M. 13, 320 (1892); 14, 81 (1893).

³⁾ Ch. Prévost, C. r. 196, 1129 (1933); 197, 1661 (1933).

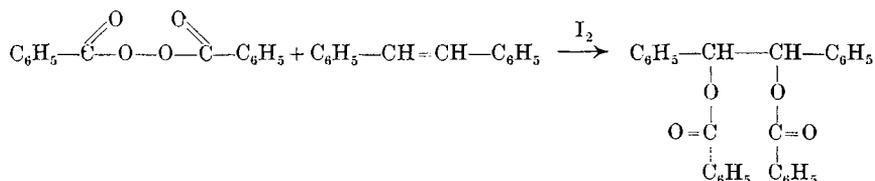
L'obtention de glycols dibenzoylés à partir de ces complexes faisait espérer qu'en présence d'un activateur approprié, le peroxyde de benzoyle les fournirait également.

Avec les hydrocarbures éthyléniques, il était naturel d'escompter une réaction plus simple qu'avec un carbure aromatique et par ce fait, mettre en évidence clairement le mécanisme de la réaction. Il est cependant important de souligner ici que la réaction de l'iode avec le benzoate d'argent ne fournit pas de peroxyde de benzoyle!

Nous avons effectivement trouvé que le produit de réaction avec le stilbène est le même, qu'on opère avec le complexe iodo-argento-benzoïque ou avec le peroxyde de benzoyle en présence d'iode.

Nous avons obtenu le même dibenzoate de stilbène diol.

En présence d'iode, le peroxyde de benzoyle ne cède au cours de sa réaction avec le stilbène qu'environ 10 % de gaz carbonique correspondant à la décomposition théorique. La formation largement prédominante du dibenzoate de stilbène diol (rendement atteignant 85 %) montre qu'il doit résulter d'une réaction pouvant se représenter par :



En l'absence d'iode, on n'obtient pas de dibenzoate et la réaction présente la complexité des réactions non « normalisées ». Par contre, en présence de ce catalyseur, le peroxyde agit conformément à son pouvoir oxydant en transformant le carbure d'hydrogène en glycol benzoylé. Tout se passe comme si en présence de l'activateur, la rupture du peroxyde se produisait au niveau du pont d'oxygène en fournissant deux restes benzoxylés, fixés rapidement sur la double liaison de l'hydrocarbure.

Il n'est guère possible de faire, dans nos conditions expérimentales, la preuve de l'existence de ces radicaux. Il est vraisemblable même qu'ils n'apparaissent pas à l'état libre pour les raisons suivantes :

L'effet activateur de l'iode ne s'exerce qu'à condition de choisir une concentration relativement élevée, environ 30 % de la concentration du peroxyde. Pour des concentrations de l'ordre de 10 % l'effet ne s'observe plus nettement.

Si l'iode n'agit qu'en concentration élevée, on est conduit à penser que c'est la conséquence de l'établissement d'un équilibre avec le peroxyde faisant apparaître du benzoyle hypoiodite.

Dès lors la benzoylation du stilbène relève du même mécanisme que dans le cas de la synthèse du benzoate de stilbène-diol par la

méthode du complexe iodo-argento-benzoïque dont la composante active est le benzoyle hypoiodite.

A cette interprétation, on peut objecter que la réaction devrait fournir, non pas le dibenzoate, mais le benzoate de l'iodhydrine correspondante. Dans le cas du stilbène, nous n'avons jamais obtenu ce composé.

Nous pensons que son absence est liée au peu de stabilité de la liaison de l'iode à la double liaison du stilbène. Le grand volume de l'atome d'iode fait que sa liaison est très fragile, tandis que la benzylation donne lieu à un composé stable et de plus, peu soluble dans le tétrachlorure de carbone utilisé comme dissolvant. Nous pensons que c'est précisément la fragilité de la liaison de l'iode au carbone qui conditionne la spécificité de l'action de l'iode dans la « normalisation » des réactions du peroxyde.

Chez les halogènes, l'iode est seul à présenter cette propriété, car la liaison du chlore et du brome avec le carbone est trop résistante.

Il est intéressant de comparer l'action du peroxyde de benzoyle sur les carbures à doubles liaisons à celle qu'exerce l'acide perbenzoïque. Un travail de *Prileshajew*¹⁾ a montré que cet acide transforme les éthyléniques en époxydes. Il y a manifestation bien claire du pouvoir oxydant de l'acide perbenzoïque. Il s'exprime d'ailleurs, comme dans le cas de l'eau oxygénée, par la cession d'un atome d'oxygène.

Le peroxyde de benzoyle, conformément à sa nature de dérivé diacylé de l'eau oxygénée, fournit le glycol diacylé correspondant à l'époxyde que donnerait l'acide perbenzoïque. Dans les deux cas il s'agit donc d'une même réaction d'oxydation.

L'intervention comme forme transitoire de dérivés iodacylés mérite d'être prise en considération. Il est d'abord bien certain que des composés de ce type existent. Par exemple, le bromure de benzoxyle²⁾ a été étudié dans son action sur le cyclohexène. Par contre, l'iodure de benzoxyle n'a pas encore été isolé, mais un travail récent de *Oldham et Ubbelohde*³⁾ démontre l'existence d'iodures d'acyles dérivant d'acides gras saturés.

Indépendamment du parallélisme de réaction existant entre le produit formé à partir du peroxyde de benzoyle en présence d'iode et celui qui apparaît sous l'action du complexe de *Simonini*, nous pensons qu'effectivement l'iodure de benzoyle est une des formes intermédiaires importante d'addition des fragments de la molécule de peroxyde. En effet, dans le cas du cyclohexène nous avons isolé à côté du dibenzoate du diol correspondant, un produit iodé et benzoylé que nous n'avons pas cristallisé. Par chauffage dans une dis-

¹⁾ B. 42, 4811 (1909).

²⁾ *Bockemüller et Hoffmann*, A. 519, 189 (1935); *Ushakow et Tchistow*, B. 68, 826 (1935).

³⁾ Soc. 1941, 368.

persion benzénique de benzoate d'argent, il nous fournit le même dibenzoate de diol. C'est donc qu'il s'est formé très probablement l'iodhydrine du glycol. Si ce composé n'apparaît pas dans le cas du stilbène, c'est dû sans doute à l'effet de la présence du groupement phényle qui affaiblit la liaison de l'iode à l'atome de carbone voisin et permet ainsi son remplacement facile par le reste benzoxyle.

Si l'ensemble des faits que nous avons observés ne permet pas de donner une interprétation certaine du mécanisme de la réaction, il a le mérite de montrer clairement que le peroxyde de benzoyle peut réagir en subissant une scission au milieu de la chaîne de ses atomes d'oxygène. Le rendement très élevé avec lequel s'obtient le produit de dibenzoxylation du stilbène le prouve.

Ce mode de réaction nous paraît devoir jouer un rôle important dans les réactions de ce peroxyde chez les carbures aryl-aliphatiques possédant une chaîne éthylénique. Nous l'avons vérifié également dans le cas du styrolène et du diphényléthylène dissymétrique.

Il s'étend d'ailleurs au cas des composés cyclo-oléfiniques comme l'a montré le comportement du cyclohexène qui nous a fourni également du cyclo-hexanediol-dibenzoate.

Les carbures aromatiques en présence d'iode et de peroxyde de benzoyle ont par contre manifesté leur état de non saturation particulière en donnant lieu à la substitution d'un atome d'hydrogène par le reste benzoyle.

C'est ainsi que le benzène se transforme en benzoate de phényle avec un rendement s'élevant à 80 % du peroxyde mis en jeu. Il n'y a pas lieu d'être surpris de ne plus observer d'addition symétrique sur la double liaison, puisque c'est précisément ici une manifestation caractéristique de l'« état aromatique ». L'action de l'iode peut être envisagée comme étant identique à celle qu'il exerce dans le cas des composés éthyléniques. L'hypothèse de la participation de l'iodure de benzoxyle fournit l'image suivante: Comme effet primaire, il se produira une addition symétrique sur une double liaison et comme effet secondaire, le retour à la configuration aromatique s'accompagnera de la libération d'une molécule d'acide iodhydrique. Celle-ci fournira, avec le peroxyde n'ayant pas encore participé à la réaction, une molécule d'acide benzoïque et une molécule d'iodure de benzoxyle.

La transformation peut se poursuivre dès lors jusqu'à consommation du peroxyde présent.

De même que dans le cas des composés oléfiniques, ce schéma ne fait pas prévoir de libération de gaz carbonique. Cependant la réaction se passant vers 80°, il est inévitable qu'une fraction du peroxyde participe à une réaction parasite qui en soit génératrice. Le dosage de ce gaz fournit d'ailleurs le moyen de mettre en évidence l'influence catalytique de l'iode. Nous avons fréquemment effectué cette mesure en chauffant, en tubes scellés sous vide, le même système

de réaction en présence et en absence d'iode. La production de gaz carbonique est toujours beaucoup plus grande en absence de catalyseur (jusqu'à six fois plus grande).

Il est aisé de prouver ainsi, que l'action de l'iode est différente de celle qui eût consisté à favoriser la décarboxylation du peroxyde, grâce à la formation d'iodure de phényle.

La régularité avec laquelle se produit la benzoxylation chez les carbures à doubles liaisons et son rendement élevé nous paraissent prouver d'une façon indirecte, que le peroxyde de benzoyle subit une scission génératrice de deux radicaux benzoxyles. Il faut cependant que le système chimique qui en est générateur les stabilise. Par exemple, par réaction avec de l'iode, ou leur donner la possibilité d'entrer en réaction immédiate avec un autre radical ou avec un hydrocarbure dont l'aptitude réactionnelle est augmentée par formation d'un composé d'addition avec du chlorure d'aluminium, comme dans le cas de la réaction étudiée par *Reynhart*¹⁾.

Nous nous sommes proposés également de vérifier, si cette représentation de l'action de l'iode fournit également une image conforme à l'expérience dans le cas de l'action du peroxyde de benzoyle sur le triphénylméthane.

Wieland et *Indest*²⁾ ont fait une étude détaillée de cette réaction, en absence de catalyseur et de dissolvant. La grande réactivité de l'hydrogène du carbone méthinique leur a permis d'isoler jusqu'à 0,56 moles de benzoate de triphénylméthyle par molécule de peroxyde. Ce résultat constitue un exemple très rare, dans le cas de ce peroxyde, de formation abondante d'esters, qui d'ailleurs est accompagnée de gaz carbonique (0,77 mol.), d'acide benzoïque (0,4 mol.) et de benzène (0,26 mol.).

Ces produits d'accompagnement montrent que la réaction s'est déroulée suivant un processus interprétable par le schéma de *Böeseken* et *Hermans*.

En présence d'iode, nous avons constaté que la formation du benzoate de triphénylméthyle devient largement prédominante et atteint un rendement de 80 à 90 %, alors que la formation de gaz carbonique est réduite proportionnellement.

L'hypothèse de l'intervention de radicaux benzoxyles, stabilisés par l'iode rend compte également ici, du résultat expérimental. La formation du benzoate de triphénylméthyle peut être envisagée comme résultant de l'action du benzoyle hypoiodite sur l'hydrogène du carbone méthinique, rendu mobile par l'action conjuguée des trois phényles. L'acide iodhydrique ainsi formé régénère l'iode en s'accompagnant d'une quantité équivalente d'acide benzoïque par la réduction d'une molécule de benzoyle hypoiodite.

L'évolution globale se résume donc à une oxydation directe du triphénylméthane.

¹⁾ loc. cit.

²⁾ A. 532, 186 (1937).

Résultats expérimentaux¹⁾.

1^o Carbures éthyléniques.

a) Peroxyde de benzoyle et stilbène.

On chauffe au bain d'huile à température réglée à 80°, pendant 48 heures, les quantités de matière suivantes: 2 gr. (11 m.mol.²⁾) de stilbène, 2,7 gr. (11 m.mol.) de peroxyde de benzoyle, 2 gr. (7,8 m.mol.) d'iode dans 25 cm³ de tétrachlorure de carbone.

L'iode consommé au cours de la réaction atteint 1 m.mol. Le poids de stilbène-diol-dibenzoate brut est de 3,5 gr. Rendement 83%. P. de f. (produit purifié) = 247^o 3).

Parmi les produits secondaires formés, nous n'avons isolé que du gaz carbonique et de l'iodure de phényle. Il est important de souligner que l'acide benzoïque n'apparaît pas. Ce résultat est de grande importance, car il apporte la démonstration du fait que vis-à-vis de carbures éthyléniques le peroxyde de benzoyle peut s'additionner symétriquement sur la double liaison.

La mise en évidence de l'influence catalysante de l'iode peut se faire en suivant le même mode opératoire, mais en le supprimant du mélange initial.

On n'obtient pas de dibenzoate de stilbène-diol, mais par contre de l'acide téréphtalique dont l'origine est le résultat de la manifestation du pouvoir oxydant du peroxyde à l'égard du tétrachlorure de carbone, le produit primaire étant soit l'acide p-trichlorométhyl-benzoïque, soit l'acide téréphtalique mono-chloro-carboxylé. Le traitement à la potasse aqueuse du produit de réaction ne nous permet d'isoler que l'acide di-carboxylique. En outre une petite partie du tétrachlorure de carbone, servant de dissolvant, est oxydée en phosgène.

Cette différence considérable d'évolution en absence d'iode est bien conforme à ce que l'on pouvait attendre de la réaction non catalysée d'un oxydant fort. Le stilbène ne limite pas le potentiel d'oxydation du peroxyde de benzoyle parce que le milieu de réaction ne contient pas l'activateur lui permettant d'entrer en réaction par l'intermédiaire de ses fragments benzoxylés.

Il est d'un intérêt considérable de mesurer le taux de décarboxylation du peroxyde au cours de sa réaction avec le stilbène.

Nous avons choisi les conditions suivantes: Le mélange est chauffé en tube scellé sous vide. Le tube est ensuite ouvert en le raccordant à une burette à mercure. Le gaz carbonique est dosé par absorption dans la potasse caustique.

Composition du système à l'état initial:

1 gr. (5,7 m.mol) de stilbène, 1,3 gr. (5,7 m.mol.) de peroxyde de benzoyle, 0,7 gr. (2,7 m.mol.) d'iode. Dissolvant: 15 cm³ tétrachlorure de carbone. Température: 80°. Durée: 48 heures.

Vol. réduit CO₂ = 20,0 cm³ (0,88 m.mol.). Ce gaz carbonique provient principalement de la réaction: I₂ + (C₆H₅COO)₂ → 2 CO₂ + 2 C₆H₅I. Le résultat de ce dosage est donc bien conforme à celui de l'essai nous ayant fourni le dibenzoate de stilbène-diol. Le taux de décarboxylation est très faible, comparé à celui de la coupure de la molécule en restes benzoxylés.

Nous avons également étudié l'évolution du système formé par le peroxyde de benzoyle et le tétrachlorure de carbone sous l'action d'une élévation de température.

Cette recherche était rendue nécessaire par l'observation de la formation d'acide téréphtalique en absence d'iode.

¹⁾ Les produits utilisés ont été, soit préparés au laboratoire, soit des produits du commerce purifiés avant l'emploi.

²⁾ m.mol. = Milli-mol.

³⁾ Les propriétés du produit ainsi obtenu ont été comparées à celles d'un échantillon préparé par le procédé de *Prévost*, loc. cit., mettant en jeu le complexe iodo-argentique de *Simonini*. L'identité est complète.

Nous avons opéré en tubes de verre fermés sous vide, chauffés à la température de 80° pendant 48 heures. Voici quelques résultats:

a) Absence d'iode.

Mis en jeu: 2 gr. (8,2 m.mol.) peroxyde et 20 gr. CCl₄. Vol. réduit du CO₂ formé = 224 cm³ (10 m.mol.). Nombre de mol. CO₂ formées par mol. de peroxyde = 1,21. Acide carboxylique formé: Acide téréphtalique chloré. P.M. par acidimétrie: 208. Autres produits d'altération du dissolvant: Traces de phosgène et hexachloroéthane en quantité assez abondante.

b) Présence d'iode.

1° Mis en jeu: 1 gr. (4,1 m.mol.) peroxyde et 0,5 gr. (2 m.mol.) d'iode dans 20 gr. de CCl₄. Vol. réduit du CO₂ formé: 104 cm³ (4,6 m.mol.). Nombre de mol. CO₂ formées par mol. peroxyde: 1,13. Acide carboxylique formé: Acide téréphtalique chloré en quantité peu abondante. Pas d'hexachloroéthane.

2° Mis en jeu: 1 gr. (4,1 m.mol.) peroxyde et 1,5 gr. (5,9 m.mol.) d'iode dans 20 gr. CCl₄. Volume réduit du CO₂ formé: 185 cm³ (8,2 m.mol.). Nombre de mol. CO₂ pour une mol. peroxyde: 2,00. Pratiquement pas d'acides carboxyliques isolables.

Ces résultats montrent qu'en absence d'accepteur pour les restes benzoxyles formés, la réaction dominante devient la décarboxylation par formation d'iodure de phényle. Elle devient de plus en plus complète quand la concentration de l'iode s'accroît.

Par contre, en absence d'iode, c'est l'oxydation du tétrachlorure (qui a lieu¹) et fournit les fragments moléculaires nécessaires à la synthèse de l'acide téréphtalique et de l'hexachloroéthane.

Mais ceci n'explique pas l'abondante formation de gaz carbonique. Nous pensons que son origine réside dans la formation de diphenyle par la décomposition thermique du peroxyde et de chlorobenzène résultant de l'action du chlore provenant de l'oxydation du tétrachlorure sur les produits de fragmentation du peroxyde.

Influence du dissolvant sur la marche de la réaction du peroxyde de benzoyle avec le stilbène.

Le tétrachlorure de carbone a été choisi pour son inertie chimique. Le choix a été heureux pour autant qu'on opère en présence de catalyseur.

Dans une partie de nos recherches nous avons utilisé le benzène. Les rendements de benzoxylation sont moins élevés. La raison de cette différence est due à la participation du benzène à la réaction de benzoxylation. Cependant le stilbène réagit avec une vitesse plus grande grâce à sa liaison franchement éthylénique.

Voici un bilan de réaction correspondant à ces conditions: Mis en jeu: 2 gr. (11 m.mol.) stilbène, 2,7 gr. (11 m.mol.) peroxyde, 0,7 gr. (7,8 m.mol.) d'iode, 30 cm³ benzène. Chauffage à 80°. Durée: 50 heures. Iode consommé au cours de la réaction: 0,3 gr. (1,2 m.mol.). Poids de stilbène-diol-dibenzoate: 2,1 gr. Rendement: 46%.

Produits secondaires: Acide benzoïque, gaz carbonique, iodure de phényle et benzoate de phényle.

En opérant en tube scellé sous vide pour doser, dans le cas du dissolvant benzène, le gaz carbonique formé, nous avons obtenu 0,6 m.mol. de gaz carbonique à partir de 5,5 m.mol. de stilbène, 5,5 m.mol. de peroxyde et 2,7 m.mol. d'iode dans 15 cm³ de benzène.

Il est donc clair que la marche de la réaction dans ce dissolvant est conforme au schéma de la benzoxylation par les fragments de la molécule de peroxyde. La différence de rendement en dibenzoate de ω, ω' -diphényl-éthane-diol n'est due qu'à la participation du benzène à la benzoxylation.

Comme complément à la question du rôle du dissolvant dans cette réaction, nous avons tenu à vérifier que la formation du dibenzoate du stilbène-diol se produit aussi, quand l'iode est présent, par le simple chauffage à sec des trois composants du mélange.

¹) Bösseken et Gelissen, R. **43**, 869 (1924), ont décrit déjà l'obtention de l'acide ω -trichloro-toluique, de l'hexachloroéthane accompagné de COCl₂ et de CO₂ dans des conditions voisines des nôtres. Cependant ces auteurs n'ont pas étudié l'action de l'iode.

La liquéfaction se fait au voisinage de 80° C. Elle est suivie d'une réaction assez vive fournissant comme produit principal le dibenzoate attendu.

Ce résultat souligne une fois de plus l'importance du rôle joué par l'iode dans le mécanisme de l'action du peroxyde de benzoyle sur le stilbène.

b) *Stilbène et acétyl-benzoyle peroxyde.*

Ce cas présente l'intérêt de se rapporter à un peroxyde mixte¹⁾ dont la molécule est fragile. Il eût été intéressant d'observer la fixation simultanée du reste acétoxyyle et du benzoyyle sur la molécule de carbure éthylénique. Or, le peu de stabilité de l'acétoxyyle ne nous a permis de saisir que du dibenzoate de ω, ω' -diphényl-éthane-diol en conduisant la réaction dans les conditions décrites plus haut.

c) *Styrolène et peroxyde de benzoyle.*

Nous avons choisi le même mode opératoire que dans le cas du stilbène. Les quantités mises en jeu ont été les suivantes: 3 gr. styrolène (29,4 m.mol.), 6 gr. (24,8 m.mol.) peroxyde, 2 gr. (8,2 m.mol.) iode, 40 cm³ de tétrachlorure de carbone. Chauffage à 80°. Durée 48 heures.

Iode consommé au cours de la réaction: 2,26 m.mol. Acide benzoïque formé: 13,9 m.mol. Poids du dibenzoate de phényl-éthane-diol: 2 gr. Indice de saponification du produit purifié (P. de f. = 94—95°) 322. (Théorie: 326.) Rendement: 25%.

Ces résultats montrent que ce carbure se prête moins favorablement à la dibenzoylation que le stilbène. Ceci est conforme à ce que l'on pouvait attendre. Le styrolène est altérable, tant par sa tendance à polymériser, tout spécialement en présence de peroxyde, que par l'oxydabilité de son groupement méthylénique. Effectivement au cours de l'évaporation de la masse de réaction, on isole une quantité assez importante de goudrons. L'essentiel est qu'on retrouve ici encore le produit d'addition des deux restes benzoyyles provenant du peroxyde. Le rendement pourrait vraisemblablement être sérieusement amélioré en maintenant la température entre 50 et 60°.

Cet hydrocarbure permet également d'illustrer d'une façon fort suggestive l'influence catalysante de l'iode sur sa réaction avec le peroxyde de benzoyle. Nous avons appliqué la technique décrite dans le cas du stilbène.

Voici quelques résultats.

a) Absence d'iode.

Chauffage en tube scellé de: 1 cm³ styrolène (10,8 m.mol.), 1,3 gr. (5,4 m.mol.) peroxyde, 15 cm³ tétrachlorure de carbone. Température: 80°. Durée: 48 heures. Volume réduit de CO₂ = 140 cm³, correspondant à 6,25 m.mol.

b) Présence d'iode.

Mis en jeu dans les mêmes conditions: 1 cm³ (10,8 m.mol.) styrolène, 1,3 gr. (5,4 m.mol.) peroxyde, 1 gr. (3,96 m.mol.) iode.

Volume réduit du CO₂ formé = 24 cm³ correspondant à 1,07 m.mol.

d) *Diphényl-éthylène dissymétrique et peroxyde de benzoyle.*

Le comportement observé avec le styrolène donnait de l'intérêt à l'étude de la réaction du peroxyde de benzoyle avec cet hydrocarbure. Les deux carbonés étant phénylés, cette molécule a moins de chances de se comporter comme le styrolène quant à la possibilité de polymériser. Quant à l'oxydation, il est connu qu'elle peut faire disparaître le groupement méthylène en conduisant à la benzophénone ou donner lieu, par une transposition, à la déoxybenzoïne²⁾.

La réaction avec le peroxyde de benzoyle a été exécutée conformément au mode opératoire ordinaire.

Les quantités suivantes ont été mises en jeu:

¹⁾ Sa préparation a été faite d'après le mode opératoire préconisé par Nef, A. 298, 284 (1897).

²⁾ Tiffeneau, C. r. 134, 1506 (1902).

10 gr. (55 m.mol.) carbure, 13 gr. (55 m.mol.) peroxyde, 5 gr. (25 m.mol.) iode et 55 cm³ tétrachlorure de carbone. Température: 80°, durée 60 heures¹). Consommation d'iode par la réaction: 5,5 m.mol. Acide benzoïque formé: 45 m.mol. Poids de dibenzoate de diphenyl-éthane-diol brut: 10 gr., ce qui conduit au rendement approximatif de 44%. Après cristallisation dans l'alcool le produit présente le p. de f. 96—97°. Indice de saponification: 241 (théorie: 266).

Il est donc bien certain qu'on a à faire au dérivé provenant de la benzoxylation de l'hydrocarbure mis en jeu. Cependant notre échantillon présente un point de fusion inférieur à celui du produit correspondant déjà décrit²). *Prévost*, par la méthode du complexe iodo-argento-benzoïque, a obtenu un dibenzoate du diol correspondant de p. de f. 108°. Nous avons cependant comparé notre échantillon à un produit obtenu en reproduisant la synthèse de *Prévost* et constaté qu'ils étaient identiques. Le produit de comparaison présentait une anomalie du point de fusion et de l'indice de saponification du même ordre de grandeur que celle de l'échantillon provenant de la benzoxylation par le peroxyde de benzoyle. Elle est peut-être due au fait que la purification à laquelle nous avons soumis ces produits, à savoir la cristallisation dans l'alcool, a exercé une légère débenzoxylation du diol.

Il est cependant loisible de conclure que dans le cas de cet hydrocarbure éthylénique, on retrouve également la dibenzoxylation caractéristique du comportement du peroxyde de benzoyle en présence d'iode.

Par mesure du dégagement de gaz carbonique en effectuant cette même réaction en tube scellé, nous avons obtenu lors de la mise en jeu de 5,5 m.mol. de peroxyde et de carbure, en présence et en absence d'iode, respectivement 0,6 m.mol. et 3,5 m.mol. de CO₂.

e) *Tétraphényl-éthylène et peroxyde de benzoyle.*

L'affaiblissement de l'état non saturé de la double liaison résultant de l'accumulation des restes phényles empêche ici la dibenzoxylation par les fragments du peroxyde de benzoyle même sous l'action catalysante de l'iode.

En résumé chez les carbures d'hydrogène éthyléniques non cycliques passés en revue, le seul exemple bien conforme à l'hypothèse de la dibenzoxylation caractéristique de l'action du peroxyde de benzoyle est celui du stilbène. Grâce à la substitution symétrique par les restes phényles, cette molécule ne peut pas se prêter à la déshydrogénation aussi facilement que les autres éthyléniques examinés.

f) *Cyclohexène et peroxyde de benzoyle.*

L'intérêt présenté par l'étude de cet hydrocarbure vient de ce qu'il possède une double liaison localisée dans le cycle carboné. En outre, un travail récent de *Farmer et Michael*³) donne une image très complète de la réactivité de cette molécule avec le peroxyde de benzoyle sous l'action d'une élévation de température en absence de catalyseur. Ces auteurs ayant fait monter la température presque à 140°, en absence de diluant inerte, retrouvèrent dans les nombreux produits formés les manifestations habituelles de la décomposition thermique du peroxyde. Il est cependant intéressant de souligner la netteté des effets oxydants exprimés par des déshydrogénations aboutissant à des condensations de cycles et par l'apparition de fonctions alcool partiellement estérifiées par l'acide benzoïque.

Par contre, dans les conditions que nous avons choisies, en présence d'iode, l'étude de cette réaction a présenté des particularités fort importantes pour préciser le mécanisme de la benzoxylation par le peroxyde de benzoyle.

¹) Il importe ici d'opérer au voisinage de 70—80°, car vers 55—65° la vitesse de réaction est trop faible. P. ex. à 55—60°, au bout de 100 heures, le peroxyde est encore présent dans le mélange.

²) *Prévost*, C. r. **197**, 1661 (1933).

Nous avons pu observer que la réaction se faisait en deux phases. Dans la première, il y a formation du benzoate du 2-iodo-cyclohexanol¹⁾. Ensuite par contact avec la solution contenant le peroxyde, ce composé se transforme graduellement en dibenzoate de cyclohexane-diol qui, d'après la valeur de son point de fusion, doit être le dérivé trans. Les conditions de dibenzoylation du cyclohexène sont au point de vue de la température assez différentes de celles des réactions précédemment décrites.

Il faut opérer au voisinage de 50°; ceci diminue la formation de goudrons et celle de produits secondaires compliquant la séparation.

La marche de la réaction peut se résumer comme suit:

A l'état initial, le mélange a la composition: 4 gr. (48 m.mol.) cyclohexène, 11,2 gr. (48 m.mol.) peroxyde, 6 gr. (23,6 m.mol.) iode et 50 cm³ tétrachlorure de carbone. Au bout de 50 heures à la température de 50°, il y a consommation de 5,14 gr. iode (20,2 m.mol.). Par contre, le peroxyde subsiste en quantité abondante.

La réaction est poursuivie à cette même température encore 150 heures.

Par dosage de l'iode on constate qu'au bout de cette durée, la consommation d'iode a rétrogradé à 3,48 gr. (13,7 m.mol.).

Cette rétrogradation de l'iode consommé est le résultat de la transformation graduelle du benzoate de 2-iodo-cyclohexanol¹⁾ en dibenzoate de cyclohexane-diol.

La séparation des acides formés accessoirement fournit 1 gr. d'acide benzoïque.

Après élimination de l'iode et de l'acide benzoïque restants, l'évaporation à température ordinaire permet d'isoler 6 gr. de matière solide enrobée de masse visqueuse.

La matière solide cristallisée dans l'alcool à 75°, après passage au noir animal, fournit 3 gr. de dibenzoate de cyclohexane-diol de p. de f. 93—94°²⁾.

Par contre, le filtrat formé de la masse très visqueuse est formé principalement du benzoate de 2-iodo-cyclohexanol²⁾. En effet, après l'avoir dilué par le benzène, on le chauffe à reflux avec du benzoate d'argent. Par filtration on sépare l'iodure d'argent et le benzoate en excès et isole dans le filtrat du dibenzoate de cyclohexane-diol.

Les deux échantillons sont identiques entre eux et également au produit synthétisé à titre de comparaison par la méthode au complexe iodo-argento-benzoïque appliquée au cas du cyclohexène.

L'indice de saponification a la valeur de 349 (théorie 357). Les purifications assez nombreuses demandées pour obtenir le point de fusion de 94° ne permettent pas de calculer une valeur correcte du rendement. Ce défaut n'a pas grande importance, car cet essai présente l'intérêt capital de montrer que la dibenzoylation par le peroxyde de benzoyle en présence d'iode, met en jeu comme produit intermédiaire, l'iodure de benzoyle.

Dans le cas de cet hydrocarbure, en opérant en tube scellé vers 80°, nous avons trouvé que pour une mise en jeu de 5,5 m.mol. de peroxyde, en présence de 2,5 m.mol. d'iode et 5,5 m.mol. de cyclohexène il n'y a formation que de 0,36 m.mol. de CO₂. La décarboxylation est donc considérablement limitée par le fait que le peroxyde participe principalement aux réactions de benzoxylation.

2° Carbures aromatiques.

a) Benzène et peroxyde de benzoyle.

L'étude détaillée du rôle de l'iode sur la réaction du peroxyde de benzoyle avec le benzène présente un assez grand intérêt, car plusieurs auteurs l'avaient, avant nous, décrite très soigneusement en absence de ce catalyseur.

¹⁾ Soc. 1942, 513.

²⁾ Le dibenzoate de cyclohexane-diol a été décrit déjà par Brunel, C. r. 136, 384 (1903), qui l'a obtenu par action de l'anhydride benzoïque sur le cyclohexène en présence d'iode et d'oxyde d'argent, donc par un mode opératoire dans lequel intervient le complexe de Simonini.

Le plus ancien travail consacré à cette question est celui de *Lippmann*¹⁾. En opérant en tube scellé au voisinage de la température de 140° cet auteur mit en évidence qualitativement les principaux produits de la réaction. Ce sont: CO₂, diphényle, anhydride benzoïque, acide benzoïque et des résines.

Plus récemment *Bösesken et Gelissen*²⁾, et *Gelissen et Hermans*³⁾ ont publiés des résultats analytiques assez complets concernant cette même réaction, conduite en employant du benzène en grand excès, à reflux. En plus des produits déjà décrits, ils ont isolé du terphényle et même du quaterphényle. Chacun d'eux est environ dix fois moins abondant que le diphényle. Le terphényle avait été d'ailleurs aussi isolé par *Fichter et Fritsch*⁴⁾ dans les produits formés au cours de la décomposition explosive du peroxyde de benzoyle.

Il est naturel d'envisager la formation de ces polyphényles comme étant la trace d'apparition de radicaux phényles, respectivement phényles déshydrogénés dans le cours de la transformation du peroxyde. Ceci est l'œuvre de l'action oxydante exercée par le peroxyde de benzoyle.

La réaction dominante reste cependant la décarboxylation, accompagnée de la formation de diphényle.

Dans cette évolution non « normalisée » du peroxyde, son mode d'action, par mise en jeu de ses fragments benzoxyyles, ne joue qu'un rôle très effacé. En effet *Gelissen et Hermans*³⁾, à partir de 60 gr. de peroxyde dissous dans 200 gr. de benzène et chauffé à reflux, n'ont isolé que 1 gr. de benzoate de phényle, composé dont l'apparition montre l'éventualité d'une participation de restes benzoxyyles.

Il y a lieu d'être surpris que ce type de produit d'oxydation soit si peu abondant. Il était normal d'attendre une transformation du carbure aromatique en phénol, comme les règles classiques⁵⁾ de l'oxydation biologique le faisaient espérer. Qu'il n'en soit pas ainsi, est pour nous une nouvelle manifestation du fait que la réactivité de ce peroxyde ne devient « normale » qu'en présence d'un catalyseur diminuant la grandeur de l'énergie d'activation.

*Gelissen et Hermans*⁶⁾ ont montré qu'en présence de chlorure d'aluminium anhydre vers 0°, le rendement en benzoate de phényle s'élève jusqu'à 26,8%, tandis qu'avec le chlorure ferrique anhydre, il atteint environ 13%.

*Reynhart*⁷⁾, par l'étude quantitative des mêmes réactions, montre qu'en présence de chlorure d'aluminium, utilisé en proportion moléculaire relativement au peroxyde, le taux de décarboxylation n'atteint que 1% et le rendement en benzoate de phényle 90% vers 0° C.

Ces résultats montrent que les catalyseurs modifient considérablement le mode de réaction du peroxyde de benzoyle. L'obtention, comme produit principal, du benzoate de phényle constitue une preuve de « normalisation » de son comportement, puisqu'elle est bien conforme à son pouvoir oxydant.

Il y avait donc un grand intérêt à rechercher si, en présence d'iode, la benzoxylation se produirait également. D'emblée on devait attendre que cette réaction prendrait un aspect différent de celui que nous avons décrit chez les hydrocarbures éthyléniques. En effet, l'ensemble des facteurs de constitution du cycle benzénique déterminant ce que l'on appelle son état aromatique, fera prédominer la réaction de substitution, bien que celle-ci soit très probablement précédée d'une addition sur la double liaison. La forme benzénique étant plus stable que la forme cyclohexadiénique, l'aboutissement est l'obtention d'un dérivé benzénique substitué.

Les manifestations de la benzoxylation du benzène par le peroxyde de benzoyle devront être caractérisées par la formation de benzoate de phényle et d'acide benzoïque en quantités équimoléculaires.

1) M. 7, 521 (1886).

3) B. 58, 285 (1925).

2) R. 43, 869 (1924).

4) Helv. 6, 335 (1923).

5) *Thomas*, Manuel de Biochimie, Masson, Paris 1936, p. 591.

6) B. 58, 479 (1925).

7) R. 46, 54 (1927).

L'expérience a permis de vérifier l'équivalence fondamentale exigée par cette représentation.

Nous avons opéré dans les conditions suivantes: 10 gr. (41,2 m.mol.) de peroxyde, 2 gr. (8,25 m.mol.) de I_2 et 50 cm³ de benzène sont portés à 70—75° pendant 72 heures.

Après élimination de l'iode restant par lavage à $Na_2S_2O_3$ et de l'acide benzoïque par lavage à Na_2CO_3 , l'évaporation du dissolvant fournit un résidu de phénylbenzoate brut de 7,5 gr. (38,8 m.mol.). La consommation d'iode s'est élevée à 0,93 gr. (3,7 m.mol.) et l'acide benzoïque retrouvé à 4,3 gr. (35,5 m.mol.).

La réaction s'accompagnant de dégagement de gaz carbonique, l'iode est consommé par la transformation d'une partie du peroxyde en iodure de phényle. Cependant cette réaction secondaire ne se fait qu'à un taux assez faible, puisqu'elle ne met en jeu que 5,1 millimol de peroxyde. Le diphenyle n'est pratiquement pas isolable.

Des chiffres de ce bilan, bien qu'entachés des erreurs résultant des séparations, il ressort clairement que l'iode exerce bien l'action catalytique attendue. Il y a correspondance satisfaisante entre le benzoate de phényle et l'acide benzoïque formés. En outre, le taux de participation du peroxyde de benzoyle à la benzoxylation, atteignant une valeur dépassant 80%, montre que, compte tenu de la nature aromatique de l'hydrocarbure utilisé, il s'agit bien ici de la même réaction que celle qui fut observée avec les dérivés à liaison éthylénique vraie. Le rôle de l'iode est d'agir par action de masse, sur la coupure du peroxyde en deux restes benzoxyles, en s'y combinant pour former l'iodure de benzoxyle. Il est donc possible d'expliquer par le même schéma les caractéristiques de la réaction du peroxyde de benzoxyle avec le stilbène et avec le benzène.

En mesurant le dégagement de gaz carbonique par la méthode décrite plus haut, l'effet de l'iode sur la marche de la réaction s'exprime d'une façon tout à fait comparable à ce qui fut observé chez les composés éthyléniques. En mettant en jeu 1 gr. (4,1 m.mol.) de peroxyde et 8 gr. de benzène (100 m.mol.) en absence d'iode, on dose 6,0 m.mol. de gaz carbonique, alors qu'en présence d'iode, on n'en trouve que 1,3 m.mol.

L'action du complexe iodo-argentique de l'acide benzoïque sur le benzène, étudiée par *Birkenbach et Meisenheimer*¹⁾, a conduit ces auteurs à l'interpréter en envisageant la participation de l'iodure de benzoxyle. Ces auteurs expliquent la formation de benzoate de phényle par l'action directe de C_6H_5COOI sur le benzène où il agit par substitution. En outre, cet ester se forme simultanément par l'effet de la température sur le complexe de *Simonini*. Cependant, malgré l'accomplissement simultané de ces deux réactions, dans le cas du benzoate d'argent, le rendement en ester ne dépasse pas 20%, alors que la formation d'iodure de phényle atteint 35%. Le rôle attribué à l'iodure de benzoxyle, dans ce cas, est conforme à celui que nous lui avons donné dans le schéma que nous proposons pour la benzoxylation du benzène par le peroxyde de benzoyle en présence d'iode.

La transformation du benzène en dérivé du phénol, accompagnée de la formation d'une molécule d'acide benzoïque, exprime bien le fait que le peroxyde s'est comporté en oxydant à l'égard du dissolvant. Le rendement élevé de la transformation montre que l'iode a été le catalyseur ayant « normalisé » sa réactivité. Pour donner une base expérimentale plus étendue à cette conclusion, nous avons étendu l'application de notre mode opératoire à quelques autres hydrocarbures aromatiques.

b) Toluène et peroxyde de benzoyle.

Plusieurs auteurs ont fait état déjà de résultats obtenus par l'action directe de ce peroxyde sur ce carbure. *Lippmann*²⁾, en plus de CO_2 , C_6H_5COOH , a isolé un hydrocarbure en $C_{14}H_{12}$ qu'il considéra comme le benzylidène-toluyène.

*W. Dietrich*³⁾, et indépendamment de lui *Gelissen et Hermans*⁴⁾ identifièrent cet hydrocarbure qui n'est autre que le p-méthyl-diphényle accompagné d'une petite quantité de dérivé ortho.

¹⁾ B. 69, 723 (1936).

²⁾ Loc. cit.

³⁾ Helv. 8, 149 (1925).

⁴⁾ B. 58, 476 (1928).

Il ne semble pas que la formation de benzoate de crésyle ait été observée.

En présence d'iode, la réaction présente les mêmes caractéristiques qu'avec le benzène. Bien que le rendement en benzoate de crésyle soit un peu plus faible, sa formation s'accompagne d'acide benzoïque. La consommation de l'iode est par contre un peu plus élevée.

Nous avons obtenu les résultats suivants à partir de: 9 gr. (37,1 m.-mol.) peroxyde, 2 gr. (7,85 m.-mol.) iode et 50 cm³ toluène chauffé à 70° pendant 80 heures.

Iode consommé: 1,6 gr. (6,3 m.-mol.).

Acide benzoïque isolé: 4,4 gr. (36,0 m.-mol.).

Benzoate de crésyle (liquide): 5 gr. (23,6 m.-mol.). Indice de saponification: 261 (théorie: 266). Rendement: 63,5%.

La consommation d'iode a pour conséquence la destruction d'un nombre égal de millimol. de peroxyde, que l'iode prenne part à l'iodation du toluène ou à la décarboxylation accompagnée d'iodure de phényle. La plus grande partie de la différence entre l'acide benzoïque retrouvé et le nombre de millimol. de benzoate isolé doit avoir pour origine la décarboxylation du peroxyde avec formation du diphenyle ou de méthyl-diphényle.

Les dérivés iodés, isolés après distillation de l'excès de toluène, constituent un mélange d'ortho- et de para-iodo-toluène. Quant au benzoate liquide à la température ordinaire, il est formé vraisemblablement d'un mélange où domine le dérivé ortho. En soumettant les crésols isolés après saponification à la trinitration, on a cependant isolé une faible quantité de trinitro-méta-crésol.

Il est donc probable que la benzoylation du toluène par le peroxyde de benzoyle fournisse un mélange des trois isomères de disubstitution, mais avec large prédominance du dérivé ortho.

Nous n'avons pas constaté de formation d'alcool benzylique. Comme signe d'altération du groupement méthyle, nous avons cependant observé la présence de traces d'iodure de benzyle reconnaissable à ses propriétés très fortement lacrymogènes.

c) p-Xylène, diphenyle, naphthalène et peroxyde de benzoyle.

Nous nous sommes bornés, avec ces trois hydrocarbures, à faire une étude surtout qualitative de l'application du mode opératoire habituel.

Avec le p-xylène, en présence d'iode, l'évolution de la transformation est semblable à celle que nous avons décrite dans le cas du toluène. (Rapport de concentration: 1 mol. peroxyde pour 20 mol. p-xylène.)

Le phénol du benzoate formé fondant à 73—74° est le 2-oxy-1,4-diméthyl-benzène.

Le cas du diphenyle présente un intérêt particulier, dû au fait de la formation de ce carbure dans la décomposition du peroxyde sous l'action d'une élévation de température, à l'état pur¹⁾ ou en solution dans les hydrocarbures²⁾, ou même à l'état pur sous l'action du rayonnement ultraviolet³⁾.

Dans nos conditions expérimentales, en présence d'iode, et où le diphenyle fondu joue le rôle de dissolvant (le rapport des concentrations est de 1 mol. peroxyde pour 10 mol. diphenyle), le peroxyde de benzoyle fournit le benzoate de p-oxy-diphenyle par la réaction habituelle en s'accompagnant de la formation d'acide benzoïque. Après saponification, nous avons isolé l'oxy-diphenyle qui a présenté un point de fusion de 154°. Cette valeur est inférieure à celle qui correspond au p-oxy-diphenyle qui est de 164—165°. Comme il n'y a pas de doutes qu'il s'agisse d'un oxy-diphenyle, l'anomalie du point de fusion provient sans doute de la présence d'une petite quantité de dérivé ortho.

¹⁾ Fichter et Fritsch, Helv. 6, 329 (1923).

²⁾ Lippmann, loc. cit.; Bösesken et Gelissen, loc. cit.

³⁾ Fichter et Schnider, Helv. 13, 1428 (1930).

Par contre, en absence d'iode, la formation d'ester ne s'observe pas. Nous n'avons isolé que de l'acide benzoïque et du terphényle.

Le naphthalène dans ces mêmes conditions s'est aussi prêté d'une façon élégante à la benzoxylation. Par chauffage vers 90° du mélange (rapport des concentrations de 1 mol. de peroxyde pour 30 mol. de naphthalène), nous avons obtenu en présence d'iode, le benzoate d' α -naphtol.

L' α -naphtol isolé après saponification et après purification a présenté le p. de f. 96°.

Ces quelques exemples démontrent bien qu'en présence d'iode, le peroxyde de benzoyle transforme conformément à sa nature oxydante les carbures aromatiques en phénols acylés.

d) Chloro- et bromo-benzène et peroxyde de benzoyle.

La substitution dans le cycle benzénique par un halogène diminue généralement la réactivité des autres atomes d'hydrogène de la molécule. Il importait de vérifier si, dans ce cas, la benzoxylation par le peroxyde de benzoyle était encore possible.

Nous avons appliqué le mode opératoire habituel: 10 gr. (41 m.mol.) peroxyde, 4 gr. (15,7 m.mol.) iode et 45 gr. (397 m.mol.) chlorobenzène.

Chauffage à 80° durant 85 heures.

Iode consommé au cours du chauffage: 3,7 gr. (14,5 m.mol.)

Acide carboxylique formé: acide benzoïque.

Poids de chlorophénol distillant sous vide à 95—96°/13 mm. Hg et provenant de la saponification du benzoate: 1,3 gr. (10 m.mol.).

Insaponifiable 1 gr. formé par un mélange d'ortho- et para-iodo-chlorobenzène. Le chlorophénol obtenu est formé par un mélange des isomères ortho et para. Il est possible, par benzoxylation, d'isoler les deux dérivés. Leurs poids respectifs permettent de fixer approximativement leurs teneurs à 25% d'ortho et 75% de para.

Le rendement en chlorophénol atteignant 24% montre que la benzoxylation est encore possible avec un rendement notable dans le cas des halogénobenzènes. La vitesse de réaction de cet hydrocarbure étant plus faible que celle du benzène, la participation de l'iode à la décarboxylation du peroxyde augmente considérablement.

D'autre part l'isolement du chloro-iodo-benzène montre que lorsque la benzoxylation est rendue plus difficile, le pouvoir oxydant du peroxyde est mis à contribution dans l'iodation directe du cycle.

En tube scellé (chauffage 48 heures à 80°) en absence d'iode 5,36 m.mol. peroxyde dissoutes dans 100 m.mol. de chlorobenzène ont fourni 5,5 m.mol. de CO₂.

Par contre, dans les mêmes conditions en présence de 2,7 m.mol. d'iode, on n'obtient que 2,6 m.mol. CO₂.

Le comportement du bromobenzène est comparable en tous points. Il fournit également à la benzoxylation un mélange de para- et d'ortho-bromo-phénol, accompagné de para- et ortho-iodo-bromo-benzène, avec un rendement du même ordre de grandeur.

e) Nitrobenzène et peroxyde de benzoyle.

La diminution du rendement de benzoxylation chez les halogénobenzènes faisait attendre que ce type de réaction ne se produirait plus avec le nitrobenzène, comme conséquence de la faible tendance à se prêter aux réactions de substitution.

D'autre part, l'étude de l'action de l'iode sur la réaction de ce dérivé avec le peroxyde de benzoyle présentait un intérêt particulier par le fait qu'elle avait déjà fait l'objet d'une communication de *Wieland et Heymann*¹⁾ en absence de catalyseur.

Nous avons chauffé 10 gr. (41 m.mol.) peroxyde, 50 gr. (405 m.mol.) nitrobenzène et 4 gr. (15,5 m.mol.) iode à 75° pendant 55 heures.

¹⁾ A. 513, 105 (1934).

La quantité d'iode restant est inférieure à 0,5 m.mol. L'acide carboxylique formé est l'acide benzoïque. Par contre, le benzoate de nitrophénol n'est pas présent. L'iodure de phényle et les autres produits iodés sont perdus lors de la distillation sous vide du nitrobenzène en excès. On isole, après lavage du résidu de distillation à la potasse, 3 gr. de matière passant à 172°/14 mm. qui consiste en un mélange d'ortho- et para-nitrodiphényle.

Dans le cas de cet hydrocarbure se prêtant peu favorablement aux réactions de substitution, la benzoxylation ne se produit pratiquement pas. Le peroxyde évolue sous l'action conjuguée de la chaleur et de l'iode, en se décarboxylant, avec formation d'iodure de phényle. D'autre part ses produits de fragmentation entrent en réaction de conjugaison avec le dissolvant suivant la voie exprimée par le schéma du RH.

En opérant en tube scellé, le dosage du gaz carbonique a permis de retrouver ces caractéristiques.

Les conditions ont été les suivantes (chauffage 48 heures à 80°): 6,2 m.mol. peroxyde, 90 m.mol. nitrobenzène et 3 m.mol. iode. CO₂ formé: 5,9 m.mol.

En absence d'iode, cette valeur ne s'élève qu'à 4,3 m.mol.

L'abondance plus grande du gaz carbonique en présence d'iode est bien conforme à une évolution se faisant principalement suivant le schéma du RH, mais accompagnée de formation d'iodure de phényle.

3° *Triphénylméthane et peroxyde de benzoyle.*

Aux conditions expérimentales de l'étude que *Wieland et Indest*¹⁾ ont consacré à cette question, nous avons apporté deux modifications en opérant en solution de tétrachlorure de carbone et en présence d'iode.

Le mélange formé de 4 gr. (16,8 m.mol.) triphénylméthane, 4,1 gr. (16,8 m.mol.) peroxyde et 2,6 gr. (10 m.mol.) iode dans 50 cm³ CCl₄ a été chauffé 100 heures à 80°.

La consommation d'iode a atteint 3 m.mol. Le poids de l'acide benzoïque isolé s'est élevé à 2,3 gr. (19 m.mol.). Par évaporation du dissolvant, on obtient 4,8 gr. de triphénylméthyle-benzoate, présentant l'indice de saponification de 156 (théorie 154). Le rendement s'élève à 84%.

La mesure du gaz carbonique accompagnant la réaction de benzoxylation a été effectuée ici également en utilisant la technique décrite plus haut.

Les conditions ont été les suivantes: Durée de chauffage: 48 heures à 80°. Nous avons opéré en présence d'un excès de carbure par rapport au peroxyde, soit: 2 gr. (8,1 m.mol.) triphénylméthane et 1,5 gr. (6,1 m.mol.) peroxyde et 5 cm³ CCl₄ comme dissolvant. Gaz carbonique formé: 6,5 m.mol.

En présence de 3 millimol. d'iode, sa formation descend à 0,2 m.mol.

L'action catalysante exercée par l'iode sur les manifestations du pouvoir oxydant de ce peroxyde apparaît ici très clairement.

Ecole de Chimie de Mulhouse et Université
de Neuchâtel.

¹⁾ Loc. cit.