

CHIMIE DES PEROXYDES EN MILIEU BASIQUE

III - OXYDATION DE L'AMMONIAC PAR LES ACIDES PERCARBOXYLIQUES, EN PRESENCE DE CETONES.<sup>1</sup>

Henri MATHAIS, Jean-Pierre SCHIRMANN, Pierre TELLIER et Francis WEISS

UGINE KUHLMANN, Centre de Recherches de Lyon

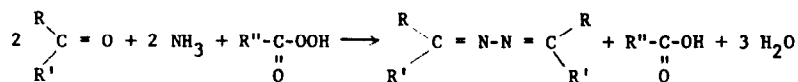
69 - Pierre-Bénite (France)

(Received in France 5 January 1972; received in UK for publication 10 January 1972)

Le chlore est resté jusqu'à présent le réactif d'oxydation presque exclusif de l'ammoniac en hydrazine, utilisé sous forme d'hypochlorite alcalin, dans la synthèse classique de Raschig et dans la méthode voisine engageant l'urée comme réactif ammoniacal<sup>2-4</sup>, ou en l'état, dans des procédés plus récents où l'oxydation de l'ammoniac par le chlore est conduite en présence d'une cétone et mène à la diaziridine ou à la cétazine correspondantes, qui peuvent ensuite être facilement hydrolysées en hydrazine<sup>4-6</sup>.

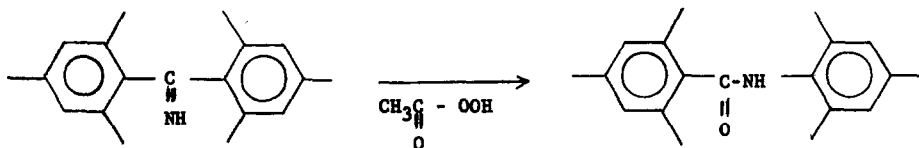
Ce n'est que tout récemment que nous avons décrit une méthode utilisant un composé peroxydique pour cette oxydation, la première du genre à notre connaissance, qui consiste à faire réagir le peroxyde d'hydrogène avec l'ammoniac, en présence d'un nitrile, comme coréactif d'oxydation, et d'un aldéhyde ou d'une cétone, et qui conduit à l'azine correspondante<sup>1</sup>. On peut présumer que l'agent d'oxydation effectif y est l'acide percarboximidique résultant, selon Wiberg<sup>7</sup>, de l'addition du peroxyde d'hydrogène sur la fonction nitrile, en milieu basique, et que la réaction passe par l'intermédiaire d'une oxaziridine<sup>1</sup>.

Nous avons trouvé maintenant que les acides percarboxyliques eux-mêmes réagissent rapidement et sélectivement, à la température ambiante, avec l'ammoniac et une cétone, en milieu aqueux ou hydroalcoolique, pour former l'azine correspondante, suivant le schéma global :



Les acides percarboxyliques oxydant les bases de Schiff en oxaziridines<sup>8</sup>, on peut penser que le mécanisme de cette réaction implique, lui-aussi, la formation intermédiaire d'une oxaziridine, réagissant ensuite, grâce à son caractère oxydant<sup>9</sup>, avec une deuxième molécule d'ammoniac et de cétone, ou avec l'imine correspondante, pour donner l'azine.

Ce résultat est donc très différent de celui observé antérieurement par Hauser et Hoffenberg dans l'oxydation d'une cétimine aromatique par l'acide peracétique, mais en milieu acide et à chaud, qui conduit sélectivement à un amide : <sup>10</sup>



Il est vrai que dans cette réaction, interprétée par les auteurs comme étant une oxydation de l'imine en oxime, suivie d'un réarrangement de Beckmann, il pourrait se former aussi une oxaziridine intermédiaire, transposable en oxime ou directement en amide dans les conditions du milieu.

Nous avons opéré par exemple comme suit, pour former l'acétoneazine. On ajoute, en 15 mn à 20°, 18 g d'acide p-nitroperbenzofique (0,0935 mole) à une solution de 8,1 g d'ammoniac (0,475 mole), 18 g d'acétone (0,31 mole), 10 g d'eau et 1 g de sel disodique de l'acide éthylènediaminotétracétique dans 160 g de méthanol, et on maintient ensuite le mélange pendant 2 h à la même température, avec un léger balayage d'ammoniac gazeux. Le mélange final contient 5,5 g d'acétoneazine (0,0495 mole ; 53 % de rendement par rapport au peracide), analysée par iodométrie et par chromatographie gazeuse. L'identité du produit a été vérifiée, après isolement par distillation fractionnée, par comparaison avec un échantillon authentique, préparé à partir d'hydrazine et d'acétone.

Les résultats suivants ont été obtenus dans des conditions analogues avec d'autres peracides et l'acétone, la butanone-2 ou la cyclohexanone (les rendements sont rapportés au peracide) : acétoneazine : acide peracétique<sup>11</sup> (76 %) ; monopermaléate de K<sup>12</sup> (68 %) ; acide monoperphtalique<sup>13</sup> (84 %) ; butanone-2-azine : acide monoperphtalique (81 %) ; cyclohexanoneazine : acide monoperphtalique (68 %).

#### REFERENCES

- 1 - II<sup>e</sup> partie : J.P. SCHIRMANN et F. WEISS, Tetrahedron Letters, sous presse.
- 2 - L.F. AUDRIETH et B.A. OGG, "The Chemistry of Hydrazine", J.WILEY and Sons, New York (1951).
- 3 - ULLMANN'S Encyclopædie der technischen Chemie, Vol.8, p.704, Urban und Schwarzenberg, Munich (1957).
- 4 - KIRK-OTTMER, Encyclopedia of Chemical Technology, 2<sup>e</sup> édit., vol.11, p.178, Interscience, New York (1966).
- 5 - H.J. ABENDROTH et G. HENRICH (Farbenfabriken Bayer), Brev. all. 1 082 889 (1958) ; Chem. Abstr., 55, 16930 b (1961).
- 6 - S. PAULSEN et G. HUCK (Bergwerksverband GmbH), Brev. All. 1 123 330 (1959) ; Chem. Abstr., 57, 7275g (1962).
- 7 - K.B. WIBERG, J. am. chem. soc., 75, 3961 (1953).
- 8 - L. NORNER et E. JÜRGENS, Chem. Ber., 90, 2184 (1957) ; H. KRIMM, ibid., 91, 1057 (1958).
- 9 - E. SCHMITZ, R. OHME et S. SCHRAMM, Chem. Ber., 97, 2521 (1964).
- 10 - C.R. HAUSER et D.S. HOFFENBERG, J. am. chem. Soc., 77, 4885, (1955).
- 11 - Obtenu par mélange de 17,3 g d'acide acétique glacial (0,29 mole), 7,2 g d'eau oxygénée à 68 % en poids de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,145 mole) et 0,7g de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et repos de ce mélange pendant 4 h.
- 12 - Préparé selon F. GONSE (L'Air Liquide), Brev. franç. 1 371 865 (1963)
- 13 - Préparé selon E. JOURDAN-LAFORTE (L'Air Liquide), Brev. Franç. 1 452 737 (1965).