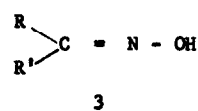
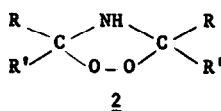
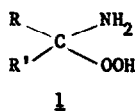


CHIMIE DES PEROXYDES EN MILIEU BASIQUE
II - SYNTHÈSE D'AZINES PAR OXYDATION DE L'AMMONIAC AVEC LE PEROXYDE D'HYDROGENE,
EN PRESENCE DE COMPOSES CARBONYLES.¹

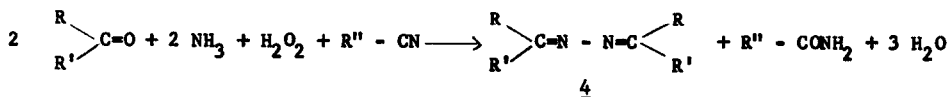
Jean-Pierre SCHIRMANN et Francis WEISS
 Uguine-Kuhlmann, Centre de Recherches de Lyon
 69 - PIERRE-BENITE (France)

(Received in France 9 November 1971; received in UK for publication 18 January 1972)

On sait que le peroxyde d'hydrogène réagit avec l'ammoniac et les cétones, ou les aldéhydes, pour former des α -aminohydroperoxydes 1 ou des aminoperoxydes 2,² que, en présence de tungstate de sodium, les trois réactifs se combinent en donnant une oxime 3,³ et que, enfin, l'ammoniac peut être oxydé en azote et en acide nitrique par le peroxyde d'hydrogène, en présence de tungstate de sodium, mais en l'absence de composé carbonylé.³



Nous avons trouvé qu'en présence d'un nitrile comme coréactif d'oxydation la réaction du peroxyde d'hydrogène sur un mélange d'ammoniac et d'un dérivé carbonylé, aldéhyde ou cétone, conduisait sélectivement à l'azine 4 correspondante, suivant le schéma global :



Il s'agit là du premier cas, à notre connaissance, d'une oxydation directe de l'ammoniac en hydrazine, captée sous forme d'une azine, au moyen d'un composé peroxydique. Le mécanisme de cette réaction complexe est encore à l'étude. La formation facile d'oxaziridines par oxydation des bases de Schiff avec le même système H₂O₂-nitrile¹ laisse à penser que la réaction passe par l'intermédiaire d'une oxaziridine non substituée sur l'atome d'azote, cette oxaziridine réagissant ensuite avec une deuxième molécule d'ammoniac et de composé carbonylé ou avec l'imine correspondante pour former l'azine.⁴

On opère par exemple comme suit. On prépare un mélange de 49 g de cyclohexanone (0,5 mole), 45 g d'ammoniac à 18,8 % en poids de NH₃ (0,5 mole), 0,5 g de sel disodique de l'acide éthylènediamine tétracétique et 16 g de méthanol, que l'on introduit, en même temps que 24,3 g d'eau oxygénée à 70 % en poids de H₂O₂ (0,5 mole), dans une solution de 20,5 g d'acétonitrile (0,5 mole) dans 160 g de méthanol. On laisse réagir pendant 4 heures à 40°,

durée d'addition comprise, puis on évapore la solution sous 200 mm de mercure, à 50°, on extrait au chloroforme, on évapore cet extrait et on le distille pour obtenir 29,4 g de cyclohexanoneazine (rendement 61 %), $E_{b_{0,2}}$: 87-88°; F : 37°; ⁵ spectre IR : 1640 cm^{-1} ($>C=N$)⁶; spectre UV (cyclohexane) : λ max. à 216 nm, avec un épaulement à 234 nm; spectre de RMN à 60 megahertz (CDCl_3) : deux massifs de pics, centrés à $\delta = 1,60$ et 2,38 ppm, dans un rapport d'intensité 3/2. Le produit est identique avec un échantillon préparé par réaction de l'hydrazine avec la cyclohexanone.

D'autres résultats, obtenus dans des conditions opératoires analogues, sont donnés dans le tableau ci-dessous. Les rendements indiqués sont calculés par rapport au peroxyde d'hydrogène engagé, et sont déterminés avant séparation du mélange de réaction, par dosage chimique et chromatographique.

R	R'	R''	temp. (°C)	durée (heures)	Rend ^t en azine <u>4</u> (%)
$i\text{-C}_3\text{H}_7$	H	C_6H_5	25	48	32,5
CH_3	CH_3	CH_3	50	7	78,5
C_6H_5	CH_3	CH_3	50	1	23
$-(\text{CH}_2)_5-$		C_6H_5	25	3	69
$-(\text{CH}_2)_{11}-$		CH_3	50	2	12

- REFERENCES -

- 1 . J.P. Schirmann et F. Weiss, communication précédente.
- 2 . E.G.E. Hawkins, J. Chem. Soc. (C), pp. 2663, 2671, 2678, 2682, 2686 (1969).
- 3 . O.L. Lebedev et S. N. Kazarnovskii, Zh. obshch. Khim., 30, 1631 (1960).
- 4 . E. Schmitz, R. Ohme et S. Schramm, Chem. Ber., 97, 2521 (1964).
- 5 . A. N. Kost et I.I. Grandberg, Zh. obshch. Khim., 25, 2064 (1955).
- 6 . L. D. Frederickson, Jr., Anal. Chem., 36, 1349 (1964).