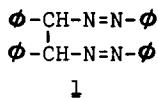


Identification du produit d'oxydation
photochimique de la phénylhydrazone du benzaldéhyde .
Jean-Claude BLOCH

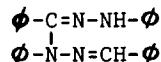
Laboratoire Associé au C.N.R.S., Institut de Chimie, 1 rue Blaise Pascal
67 - STRASBOURG

(Received in France 28 August 1969; received in UK for publication 2 September 1969)

L'oxydation de la phénylhydrazone du benzaldéhyde a fait l'objet d'un grand nombre de travaux (1,2) utilisant souvent des conditions expérimentales différentes. Leur comparaison est rendue malaisée par suite du nombre élevé de produits obtenus et du voisinage de leurs points de fusion, de la variation du point de fusion selon le mode de chauffage et de la transformation d'un produit en l'autre au voisinage du point de fusion. En outre, la plupart de ces travaux sont anciens et n'ont pas utilisé les méthodes spectrales d'identification. Parmi les produits d'oxydation caractérisés du type "dimère" se trouvent le dérivé bis-azoïque 1 et le produit de couplage C-N 2 (3).



1



2

Il y a un demi-siècle, Stobbe et Nowak ont décrit l'oxydation par illumination en présence d'air (4). Le produit obtenu, cristallisé et jaune, a été identifié à l'un des produits d'oxydation obtenus par voie chimique, par son point de fusion et par son point de fusion de mélange. Pour les raisons énumérées ci-dessus, nous avons estimé peu convaincante cette identification et nous avons profité d'un autre travail pour réexaminer l'oxydation par voie photochimique de la phénylhydrazone du benzaldéhyde.

Le produit obtenu a été identifié au dérivé bis-azoïque 1 par comparaison de son spectre I.R. avec un spectre authentique (5) et de son spectre U.V. avec celui publié (3). Nous avons également trouvé que ces caractéristiques spectrales sont identiques à celles d'un produit mineur obtenu par oxydation par le nitrite d'isoamyle (6), pour lequel une autre structure avait été proposée. Ainsi, aucun doute ne subsiste quant à l'identité (1) du produit d'oxydation obtenu par irradiation de la phénylhydrazone du benzaldéhyde.

1 - Cf. P.A.S. Smith, "The Chemistry of open-chain organic nitrogen compounds", W.A. Benjamin, Inc., New-York, 1966, Vol.2, p.165.

2 - R.B.Woodward et C.Wintner, Tetrahedron Letters, 1969, 2697, et réf. citées.

- 3 - T.W.Milligan et B.C.Minor, J.org.Chem., 1962, 27, 4663.
- 4 - H.Stobbe et R.Nowak, Ber., 1913, 46, 2887.
- 5 - Nous remercions le Dr. T.W.Milligan pour l'envoi du spectre I.R. du dérivé bis-azoïque.
- 6 - G.Minunni et E.Rap, Gazz.chim.ital., 1896, 26 I, 447.