

Preliminary communication

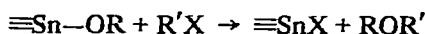
Oxydation d'alcools en dérivés carbonylés par voie organostannique

JEAN-CLAUDE POMMIER, MAX RATIER et DANIEL CHEVOLLEAU

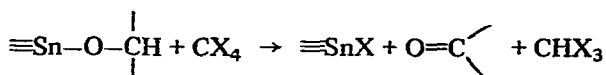
Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire de Chimie des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain, associé au C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33 - Talence (France)

(Reçu le 16 juillet 1971)

D'une manière générale, la réaction des halogénures d'alkyle avec les alcoxyétains, conduit à une réaction d'échange¹ selon:



Cependant, lorsqu'on s'adresse à des dérivés polyhalogénés, (CCl_4 , CBr_4 , HCBBr_3 , BrCCl_3), on assiste non plus à un échange mais à l'oxydation du fragment alcoxylé, selon:



Il s'agit d'une réaction radicalaire initiée par l'AIBN, les radiations ultraviolettes ou une haute température, et complètement inhibée par la présence de galvinoxyle (Cf. Tableau).

Elle conduit à des rendements intéressants en dérivé carbonylé et présente sur les autres méthodes l'avantage qu'à aucun moment, un réactif polaire n'est présent dans le milieu.

En effet, l'oxydation d'alcools par les polyhalogénométhanés catalysée par l'AIBN est décrite dans la littérature². Cependant, cette réaction conduit à la formation d'une quantité équivalente de dérivé carbonylé et d'hydracide halogéné.

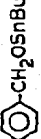
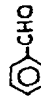
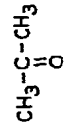
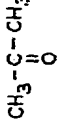
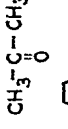
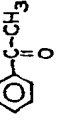
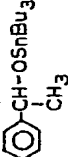
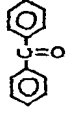
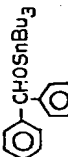

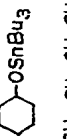

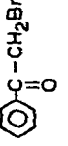
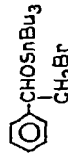

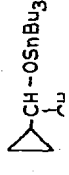

Les principaux résultats que nous avons obtenus sont rassemblés dans le tableau.

Le processus expérimental type est le suivant: à 0.021 mole d'alcoxyétain (obtenu par transalcoxylation entre l'alcool à oxyder et le méthoxytributylétain), on ajoute 0.039 mole du dérivé halogéné. Le mélange est soit irradié pendant 14 h (lampe Philips HPK 125), soit chauffé 6 heures à 100° en présence d'AIBN. La distillation permet ensuite d'isoler l'excès de dérivé halogéné et son produit de réduction, le dérivé carbonylé, une faible quantité de produits secondaires et enfin l'halogénure de tributylétain.

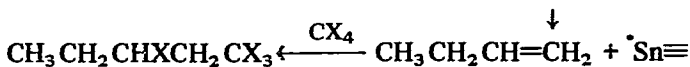
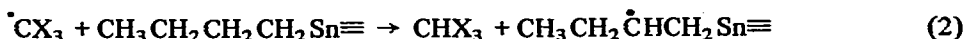
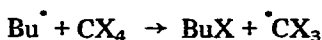
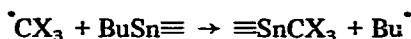
Les produits secondaires observés sont constitués d'alcool initial entre 0 et 15%, (pouvant provenir partiellement d'une hydrolyse de l'alcoxyétain) d'halogénure de butyle (moins de 2%) et de dérivé polyhalogéné du pentane (5%). L'origine de ces deux derniers

TABLEAU I

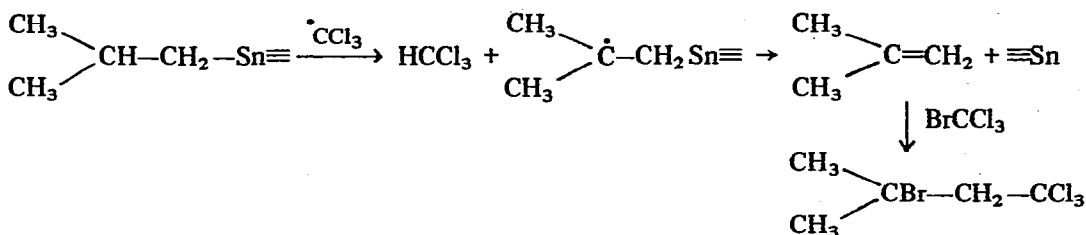
RENDEMENTS EN DERIVES CARBONYLES OBTENUS DANS DIFFERENTES CONDITIONS EXPERIMENTALES ET EN PRESENCE DE DIFFERENTS CATALYSEURS

Dérivé halogéné	CBr ₄		CHBr ₃		BrCCl ₃		CCl ₄		Dérivé carbonylé	
	T (°C)	UV (80°)	T (°C)	UV (80°)	T (°C)	UV (80°)	UV (°C)	UV		
Conditions							14 h	14 h		
	40 (200)	58	43 (200)	61	65		83 (80)			
(CH ₃) ₂ CHOSnBu ₃						31 (100)	76 (90) 52 (60)	60	41	
(CH ₃) ₂ CHOSnBu ₃						3 (100) + galvanoxylyle	32 (53)			
(CH ₃) ₂ CHOSnBu ₃							28 (23)			
(CH ₃) ₂ CHOSnBu ₃	27 (200)		32 (200)	57	58		83 (80)			
	24 (200)		26 (200)	50	53		74 (80)			
										
	4 (200)	43	0 (200)	45			70 (80)			
CH ₃ -CH=CH-CH ₂ OSnBu ₃				38						
							54 (80)			
							50 (80)			

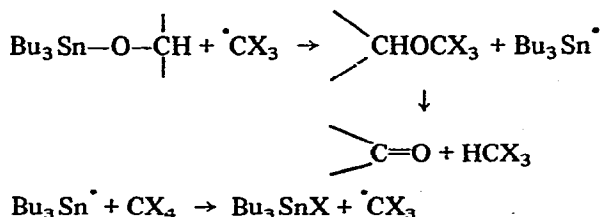
produits se trouve vraisemblablement dans une attaque radicalaire classique sur le radical butyle lié à l'étain³.



La nature radicalaire de la formation de tétrahalogénopentane est confirmée par l'expérience suivante: la même réaction effectuée à l'aide de l'isopropoxytriisobutylétain (possédant des hydrogènes tertiaires en β de l'étain) conduit à 39% de méthyl-3 bromo-3 trichloro-1,1,1 butane:



Le mécanisme de l'oxydation elle-même est en cours d'étude, cependant, les premiers résultats montrent que l'attaque initiale ne se fait pas sur l'hydrogène du carbone porteur du groupe alcoylé, mais plutôt sur la liaison Sn-O avec formation intermédiaire d'un éther polyhalogéné dont la décomposition conduirait au dérivé carbonylé et au produit de réduction du polyhalogénométhane initial:



La vérification de cette hypothèse et l'application de cette méthode à différents dérivés alcoylés sont en cours au laboratoire.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J.C. Pommier et J. Valade, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 260 (1965) 4549.
- 2 J.W. Heberling Jr. et W.B. McCormack, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78 (1956) 5433.
- 3 En particulier S. Boue, M. Gielen et J. Nasielski, *J. Organometal. Chem.*, 9 (1967) 461 et Références citées.