

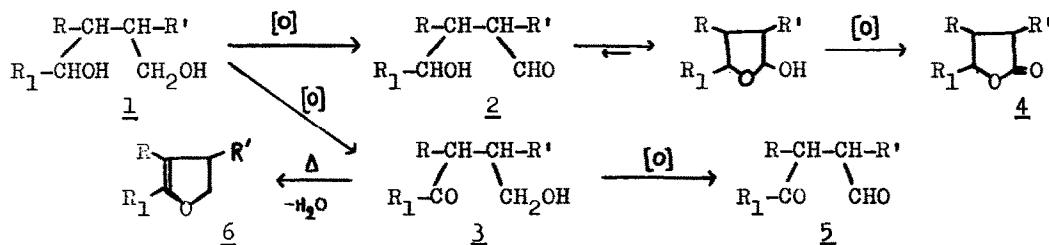
SUR UNE METHODE D'OXYDATION SELECTIVE DE DIOLS-1,4 PRIMAIRESES-SECONDAIRES.

J.P. GIRAULT, G. DANA.

Laboratoire de Chimie Organique Structurale, Faculté des Sciences de Paris,
8 Rue Cuvier, Paris Ve.

(Received in France 11 September 1970; received in UK for publication 14 September 1970)

L'oxydation progressive des deux carbones fonctionnels d'un diol-1,4 primaire-secondaire en vue d'obtenir un composé dicarbonylé peut s'effectuer avec passage intermédiaire par un stade γ -aldol 2 ou γ -cétol 3.



avec $R=R'=H$ et $R_1=\text{phényl}$ ou α -furyl

$R=CH_3$, $R'=H$ et $R_1=\text{phényl}$, α -furyl ou propényle } mélanges équimoléculaires
 $R=H$, $R'=CH_3$ et $R_1=\text{phényl}$ ou α -furyl } des 2 diastéréoisomères(1)

Lorsque le radical R_1 est saturé, l'oxydation de la fonction alcool primaire est la plus rapide, et la formation du γ -aldol 2 est privilégiée. Comme les γ -aldols peuvent en général former très facilement des hémiacétals internes eux-mêmes oxydables, la réaction conduit alors à une lactone 4.

Par contre, lorsque le radical R_1 est insaturé (éthylénique ou aromatique)(1), la fonction secondaire est activée, et nous avons pu l'oxyder sélectivement par l'emploi du dioxyde de manganèse en suspension (2) dans l'éther anhydre à reflux, ou dans l'acétone (surtout dans le cas $R_1 = C_6H_5$). Le passage du γ -cétol 3 ainsi formé à la molécule γ -dicarbonylée (céto-aldéhyde 5) devient alors possible, à condition d'utiliser un oxydant permettant d'arrêter l'oxydation de la fonction alcool primaire au stade aldéhyde.

Dans tous les cas examinés, les γ -cétols 3 intermédiaires sont obtenus purs, avec des rendements d'environ 80 %. Toutefois, ils sont thermiquement insta-

bles, et, par simple distillation, ils conduisent à une importante série de composés dihydro-2,3 furanniques 6, avec un rendement de l'ordre de 70 %.

La deuxième étape de l'oxydation (passage des γ -cétols aux composés dicarbonylés, γ -céto-aldéhydes) est réalisable par le carbonate d'argent sur célite (3) dans de très bonnes conditions (90 à 95%).

On peut, plus simplement, remplacer l'éther anhydre par du benzène après la fin de la première étape sans changer d'oxydant: le dioxyde de manganèse permet bien, alors, d'obtenir le composé dicarbonylé, mais les rendements ne sont pas satisfaisants (25 à 30%).

D'autre part, l'oxydation directe du γ -glycol par le dioxyde de manganèse à reflux dans le benzène ou par le carbonate d'argent sur célite conduit à une attaque moins sélective des deux fonctions alcools, et on trouve alors un mélange du composé dicarbonylé 5 et de lactone 4 en proportions dépendant des substituants et de l'oxydant: par exemple, avec Ag_2CO_3 et $R_1 =$ phényle ou furyle, on trouve un mélange contenant en lactone, 45 % pour $R = R' = H$, 90 % pour $R = \text{Me}$, $R' = H$, et 30 % pour $R = H$, $R' = \text{Me}$. Ces valeurs montrent l'importance du facteur stérique dans l'orientation de l'attaque initiale par Ag_2CO_3 .

La caractérisation des différents produits obtenus au cours de ces préparations a été effectuée par les méthodes spectroscopiques courantes (RMN, IR, UV, masse) et grâce à leurs propriétés chimiques.

Ainsi le choix judicieux de deux oxydants utilisés dans un ordre bien défini permet d'oxyder sélectivement les γ -glycols étudiés (1) en composés γ -dicarbonylés, et, par les différents produits obtenus, la méthode constitue une voie d'accès pour la synthèse de divers hétérocycles aromatiques à cinq chaînons (furanne, thiofène, pyrrole).

Bibliographie..

- 1) A.Zysman, G.Iana, J.Wiemann, Bull.Soc.Chim., 1019, (1967).
- 2) a) J.Attenburrow, A.F.B.Cameron, J.H.Chapman, R.M.Evans, B.A.Hems, A.B.A.Jansen, T.Walker, J.Chem.Soc., 1094 (1952).
b) E.Adler, H-D.Becker, Acta Chem.Scand., 15, 849 (1961).
c) R.M.Evans, Quart.Revs., 13, 61 (1959).
- 3) M.Pétizon, M.Golfier, C.R.Acad.Sc., 267, série C, 900 (1968).