

SUR LE MECANISME D'OXYDATION DES ALCOOLS PAR LE CARBONATE D'ARGENT SUR CELITE.

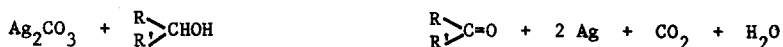
M. FETIZON, M GOLFIER et P. MOURGUES

Laboratoire de Stéréochimie, B. 420 Université PARIS-SUD 91 ORSAY FRANCE.

(Received in France 19 September 1972; received in UK for publication 25 September 1972)

LE CARBONATE D'ARGENT SUR CELITE est un oxydant doux des alcools primaires ou secondaires en aldéhydes ou cétones, avec des rendements très souvent excellents^{1,2}. Il permet d'opérer en milieu hétérogène, (facilité d'isolement des produits) et neutre (la plupart des groupes fonctionnels fragiles sont préservés). Sa sélectivité est par ailleurs remarquable vis-à-vis des composés polyhydroxylés¹⁻⁴.

L'oxydation répond à la stoechiométrie suivante :



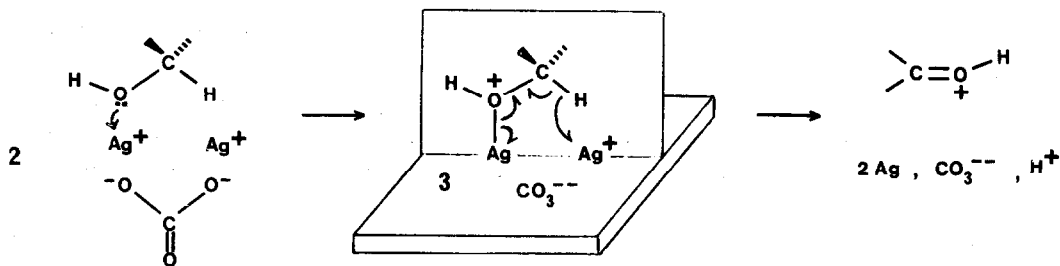
Cette réaction n'est probablement pas ionique : en particulier, des cyclopropyl carbinols tels que **1** conduisent régulièrement aux aldéhydes correspondants⁵, sans ouverture du cycle⁶.

Elle n'est vraisemblablement pas non plus radicalaire*.

l'addition d'initiateurs ne modifie pas la vitesse de réaction⁷.

En raison des rendements généralement élevés, on peut exclure la formation des sous-produits auxquels on pourrait parfois s'attendre s'il se formait un radical intermédiaire.

Le mécanisme concerté suivant explique l'ensemble des résultats connus jusqu'à maintenant :



D'après cette hypothèse, l'alcool est chimisorbé dans une première étape réversible : une liaison de coordination se forme entre un cation Ag^+ et l'atome d'oxygène, qui devient positif : la rupture homolytique de la liaison C-H est donc facilitée. La seconde étape (irréversible) est un transfert concerté d'électrons faisant intervenir un second cation argent : la distance

* L'oxydation des phénols, qui conduit à un couplage ou parfois à un radical stable⁸, procède d'un mécanisme différent.

argent-argent dans le cristal joue donc un rôle critique, puisqu'elle doit être compatible avec la géométrie de l'état de transition 3*.

Ce mécanisme, en accord avec les résultats expérimentaux, permet en outre de prévoir le déroulement des oxydations.

A) INFLUENCE DU SOLVANT

L'oxydation est d'autant plus lente que le solvant est plus polaire⁹, l'adsorption 2 étant alors défavorisée. Ainsi, l'androstanol-3 β est oxydé dans le benzène près de mille fois plus vite que dans le tertiobutanol.

B) EFFET ISOTOPIQUE DU DEUTERIUM

L'effet isotopique primaire intermoléculaire a été évalué par ECKERT, TUSEK et SUNKO⁹ qui ont trouvé k_H/k_D compris entre 3 et 4 pour les norbornanols. Ces valeurs ont été confirmées dans le cas d'alcools primaires¹⁰. Cependant, l'effet isotopique intramoléculaire (oxydation de R-CDHOH) est environ double. L'étape 3, comportant l'arrachement du proton, déterminerait donc la vitesse de la réaction.

De plus, le mécanisme est certainement différent de celui des oxydations par MnO_2 , pour lesquelles on observe¹¹ un effet isotopique intramoléculaire voisin de 14, et intermoléculaire supérieur à 18.

C) CINÉTIQUE. EFFET STÉRIQUE

L'oxydation des alcools par le carbonate d'argent obéit à une loi du premier ordre^{2,9}. Il est donc possible d'évaluer simplement le rapport des constantes de vitesse d'oxydation de deux alcools. Afin d'éliminer les difficultés inhérentes à la cinétique des réactions hétérogènes, on n'a étudié que des couples de réactions compétitives.

D'après le mécanisme proposé, c'est dans l'état adsorbé que se produit le transfert concerté d'électrons 3, qui implique la participation du second cation argent : ceci exige que l'atome d'hydrogène puisse se rapprocher de la surface du solide. Par exemple, le (5 α)pregnane diol-17 α ,20 α s'oxyde rapidement en cétol, alors que son épimère 20 β , où l'hydrogène est très encombré, conduit lentement mais exclusivement à l'androstanone-17, par clivage du glycol¹².

En outre, il est raisonnable d'admettre que, dans l'état de transition 3, les liaisons C-H et O-Ag sont coplanaires, condition du meilleur recouvrement possible des orbitales lors de la rupture homolytique des liaisons. L'observation, selon ce modèle, des interactions entre la surface du solide et le reste de la molécule permet de prévoir la réactivité de l'alcool en fonction de son environnement stérique.

Par exemple (tableaux 1 et 2), on explique de cette manière l'égale facilité d'oxydation des androstanols-2 β , 3 α et 3 β (pas d'interaction), la moindre réactivité de l'androstanol-2 α (inter-

* C'est peut-être la raison pour laquelle aucun des autres sels d'argent étudiés (nitrate, acétate, formiate, benzoate, oxalate) n'oxyde les alcools en milieu hétérogène.

action avec le méthyle 19) et la réactivité quasi-nulle de l'androstanol-6 α (interaction avec le méthyle 19 et le méthylène en 4) ou de l'androstanol-7 α (très forte interaction avec le méthylène en 15).

Tableau 1

VITESSES RELATIVES D'OXYDATION D'ANDROSTANOLS EPIMERES		
Alcool	Nbre equiv. Ag ₂ CO ₃	$\frac{k_{\beta}}{k_{\alpha}}$
(5 α)androstanol-2 β }	1	25
(5 α)androstanol-2 α }	3	25
(5 α)androstanol-3 β }	0,5	1,2
(5 α)androstanol-3 α }	1	1,2
	3	1,2
(13 α)androstanol-17 β }	3	6
(13 α)androstanol-17 α }		
(5 α)androstanol-6 β }	s'oxydent	
(5 α)androstanol-7 β }		
(5 α)androstanol-6 α }	ne s'oxydent pas	
(5 α)androstanol-7 α }		

Tableau 2

VITESSES RELATIVES D'OXYDATION D'ANDROSTANOLS COMPARES AU (5 α)ANDROSTANOL-3 β		
x	Alcool	$\frac{k_{3\beta}}{k_x}$
2 β	(5 α)androstanol-2 β	0,8
6 β	(5 α)androstanol-6 β	9
17 β	(5 α)androstanol-17 β	5

La décompression stérique ne joue qu'un rôle mineur, puisque contrairement au cas des oxydations chromiques¹³ l'androstanol-2 β ne s'oxyde pas sensiblement plus vite que l'androstanol-3 β . D'ailleurs si l'alcool 6 β (axial) réagit beaucoup plus facilement que son épimère équatorial, l'androstanol-7 α (axial) n'est pas oxydé, contrairement à l'isomère 7 β .

Les valeurs observées ne peuvent pas non plus être interprétées en ne considérant que l'environnement stérique du proton : les androstanols 3 α et 3 β s'oxydent à des vitesses comparables, et 9 fois plus vite que l'androstanol-6 β .

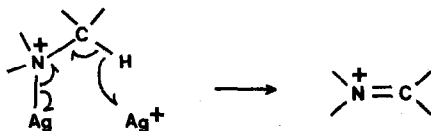
Par contre, toutes les données des tableaux 1 et 2 s'expliquent bien à l'aide du mécanisme cyclique proposé.

Enfin, l'oxydation de l'androstane-3 β ,5 α ,6 β triol fournit 5 produits. Lorsque la réaction est conduite dans le benzène, le produit majeur est le composé monoxydé en 6, ce qui paraît contredire les résultats du tableau 2. Or, dans un solvant peu polaire, où les trois hydroxyles du triol peuvent être simultanément adsorbés, le proton en 6 α est très proche de la surface du solide, alors que celui en 3 α en est relativement éloigné.

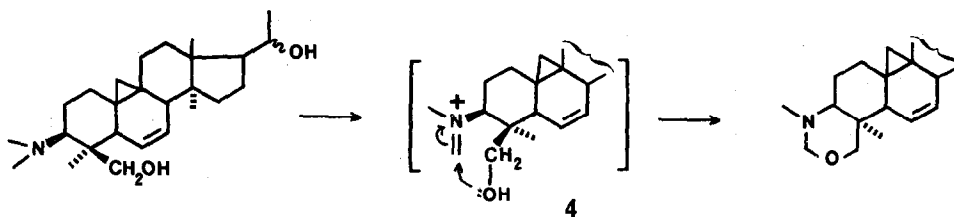
Au contraire, l'androstane-3 β ,5 α ,6 α triol n'est oxydé qu'en 3 : dans le stéroïde adsorbé, c'est le proton en 3 α qui est de beaucoup le plus proche de l'oxydant.

Si on oxyde l'androstane-3 β ,5 α ,6 β triol dans un solvant polaire, l'énergie de liaison est moins grande que dans le benzène : une notable partie du polyol n'est adsorbée que par un seul hydroxyle. On retrouve des résultats voisins de ceux obtenus pour les monoalcools : le produit majoritaire est la dihydroxy-5 α ,6 β androstanone-3.

Un mécanisme similaire explique le comportement des amines vis-à-vis du carbonate d'argent sur célite¹⁴, l'intermédiaire étant dans ce cas un ion immonium.



Ainsi, KHUONG-HUU et HERLEM¹⁵ obtiennent une tétrahydrooxazine (dont la formation implique celle de l'ion 4) par oxydation d'un aminoalcool :



REFERENCES

- 1) M. FETIZON et M. GOLFIER, C.R. Acad. Sc. (C) 1968, 267, 900.
- 2) P. MOURGUES Thèse d'Etat, Université Paris-Sud, ORSAY 1972, N° d'ordre 962.
- 3) M. FETIZON, M. GOLFIER et J.M. LOUIS, Chem. Comm. 1969, p. 1102 et p. 1118.
- 4) T.L. HOLMES et R. STEVENSON, J. Chem. Soc. (C) 1971, p. 2091.
- 5) G. OHLOFF et W. PICKENHAGEN, Helv. chim. Acta 1969, 52, 880.
- 6) voir NGUYEN TRONG ANH, "Les règles de Woodward-Hoffmann", Ediscience 1970, p. 178, réf. citées.
- 7) F.J. KARIS, résultat non publié.
- 8) V. BALOGH, M. FETIZON et M. GOLFIER, J. Org. Chem. 1971, 36, 1339.
- 9) M. ECKERT-MAKSIC, Lj. TUŠEK et D.E. SUNKO, Croat. Chim. Acta 1971, 43, 79.
- 10) T. PRANGÉ, résultats non publiés.
- 11) I.M. GOLDMAN, J. Org. Chem. 1969, 34, 3289.
- 12) M. FETIZON, J.C. GRAMAIN et J. BASTARD, Bull. Soc. Chim. France, sous presse.
- 13) J. SCHREIBER et A. ESCHENMOSE, Helv. chim. Acta, 1955, 38, 1529.
- 14) G. BUCHI et H. WUEST, J. Org. Chem. 1971, 36, 609.
- 15) F. KHUONG-HUU et D. HERLEM, Tétrahédron Lett. 1970, p. 3649.