

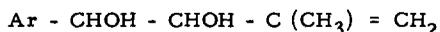
OXYDATION SELECTIVE D' α DIOLS ARYL-ETHYLENIQUES
EN α -CETOLS

par Mme SA LE THI Thuan et M. Pierre MAITTE

Laboratoire de Chimie des Hétérocycles
Université de Paris VI
4, Place Jussieu - 75230 PARIS CEDEX 05

(Received in France 13 March 1975; received in UK for publication 8 May 1975)

L'oxydation par le carbonate d'argent sur célite des α glycols.



Ar = a) p. Cl C₆H₄-, b) C₆H₅-, c) p. CH₃C₆H₄- nous a permis de montrer la stéréo-sélectivité de la réaction : les glycols thréo sont coupés en aldéhydes et les glycols érythro conduisent régulièrement aux α cétoles (Tableau I).

En outre, l'influence du facteur électronique (nature de Ar) a été analysée. Fétizon⁽¹⁾ a mis en évidence (1,3) les facteurs stériques, mais peu d'auteurs mentionnent les effets électroniques sur la réaction (4,5).

Les glycols soumis à l'oxydation sont des mélanges érythro-thréo de composition connue.

Dans tous les cas étudiés, on obtient les deux cétoles possibles dont le pourcentage varie dans le mélange suivant le caractère plus ou moins donneur du groupe Ar (Tableau II).

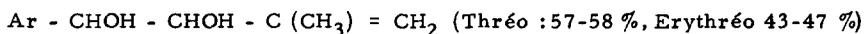
TABLEAU I - Oxydation de mélanges érythro-thréo de composition variable



| Composition des isomères | | Rdt global | Ar CHO | Glycol restant | Dicétone | Ar-CO-CH-R A OH | Ar-CH-CO-R OH B | B/A |
|--------------------------|-------|------------|--------|----------------|----------|--------------------|--------------------|------|
| Erythro | Thréo | | | Thréo | | | | |
| 0 | 100 | 85 | 85 | 0 | 0 | 0 | 0 | - |
| 10 | 90 | 86 | 76 | 0 | 3 | 4 | 3 | 0,75 |
| 42 | 58 | 86 | 43 | 6 | 3 | 20 | 14 | 0,7 |
| 66 | 34 | 86 | 36 | 5 | 4 | 32 | 22 | 0,69 |

Le rendement est calculé par rapport au glycol de départ.
Expérience à reflux dans le benzène (durée : 30 minutes).

TABLEAU II - Oxydation par le carbonate d'argent



| Glycols | | Rendements % | | Distribution des cétoles | | | Equilibre |
|---------|---|----------------------|-------|--------------------------|--------------------|------|-----------|
| Ar | | % cétoles + dicétone | ArCHO | Ar-CO-CH-R A OH | Ar-CH-CO-R OH B | B/A | B/A |
| a | Ar = p. Cl C ₆ H ₄ | 45 | 40 | 20 | 80 | 4 | 5,6 |
| b | Ar = C ₆ H ₅ - | 41 | 40 | 56 | 44 | 0,78 | 0,25 |
| c | Ar = p. CH ₃ C ₆ H ₄ - | 37 | 43 | 60 | 40 | 0,72 | 0,25 |

Les mélanges des α -cétoles A et B ont été, soit replacés dans les conditions de l'oxydation, soit mis en présence de soude pour voir si le mélange obtenu résultait ou non d'une équilibration.

Les résultats obtenus montrent que le milieu réactionnel oxydant ne provoque pas d'équilibration : le rapport molaire des cétoles Ar - CHOH - CO - R et Ar - CO - CHOH - R est fixe après séjour dans ce milieu, différent du rapport thermodynamique ; ils sont donc obtenus sous contrôle cinétique.

L'ensemble des résultats consignés dans les tableaux I et II dégage donc une image assez cohérente. L'arrachement de l'hydrogène de CHOH est conditionné par les facteurs stériques, comme l'a montré Fétizon(1).

Dans notre cas, on voit que dans la conformation stable où les deux OH sont chélatés, le glycol érythro possède un H bien plus dégagé que l'isomère thréo.



Schéma 1

Ceci est en accord avec le fait que seuls les glycols érythro conduisent régulièrement aux α -cétoles.

L'étude du rapport B/A (tableau II) montre que le site préférentiel de l'oxydation est en relation avec les effets électroniques des substituants.

Signalons, enfin, une différence sensible des vitesses de réaction entre les diols a (Ar = p. Cl - C₆H₄-) et c (Ar = p. Me - C₆H₄-) dans les mêmes conditions (solution de 0,05 mole de diols dans 800 cm³ de benzène à reflux en présence de 2 équivalents de carbonate d'argent sur célite à 50 %) : le diol c est complètement oxydé en 30 minutes alors que a nécessite environ 400 minutes. Dans ce dernier cas, nous avons pu noter la composition du mélange au cours de la réaction : le rapport B/A est de 7 à 170 min., de 32/7 à 210 minutes et de 38/9 à 390 minutes. La petite variation du rapport B/A au cours du temps peut être attribuée, d'une part, à la variation du rapport oxydant/substrat au cours de la réaction et, d'autre part, à l'oxydation plus rapide de l'un des α -cétoles en α dicétole que l'on trouve présente (5 à 10 %) dans le mélange final.

Les dosages ont été effectués par R. M. N. sur les mélanges bruts, après évaporation du solvant à température ordinaire. Les spectres des diverses substances pures de référence ont été obtenus après purification ou enrichissement par distillation et cristallisation fractionnée : la C. C. M. est inefficace dans les conditions habituelles.

REFERENCES

- 1) M. Fétizon, M. Golfier et P. Mourgues, *Tetrahedron Lett.*, 1972, 4445.
- 2) V. Balogh, M. Fétizon et M. Golfier, *J. Org. Chem.*, 1971, 10, 1339.
- 3) M. Fétizon et P. Mourgues, *Tetrahedron*, 1974, 30, 327.
- 4) Mme Sa Lê Thi Thuan, *C.R. Acad. Sc.*, 1971, 272, 233.
- 5) J. P. Girault, G. Dana, *Tetrahedron Lett.*, 1970, 4135.