

OXYDATION SELECTIVE DANS L'ETHYLENEGLYCOL
DE L'ANTHRACENE EN ANTHRAQUINONE
PAR O₂, CATALYSEE PAR CuBr₂

B. Brossard, R. Janin, L. Krumenacker*, J. Varagnat

Centre de Recherches des Carrières
RHONE-POULENC INDUSTRIES 69190 ST-FONS

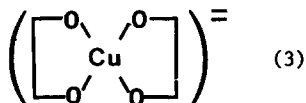
(Received in France 22 February 1977; received in UK for publication 20 May 1977)

INTRODUCTION -

Les réactions d'oxydation de composés organiques par l'oxygène moléculaire, catalysées par des sels métalliques, suscitent un intérêt permanent parmi les chimistes.

CROCKER (1) a décrit l'oxydation de l'anthracène en anthraquinone par le couple O₂, CuCl₂ en milieu diglyme - acide chlorhydrique aqueux concentré. Mais, les conditions décrites ne sont pas sélectives : on observe la formation de chloro-9 anthracène, en quantité équivalente à celle de l'anthraquinone. Cette dernière réaction est à rapprocher de l'halogénéation de l'anthracène par CuCl₂ ou CuBr₂ dans CCl₄ (2).

L'éthylèneglycol donne avec l'ion cuivrique des composés du type :



On peut donc concevoir dans ce milieu une solvataion sinon une complexation des halogénures cuivriques propre à inhiber la réaction de transfert d'halogène. Effectivement, nous montrons que dans l'éthylèneglycol l'anthracène est sélectivement oxydé en anthraquinone par O₂ en présence de CuBr₂.

OXYDATION DE L'ANTHRACENE DANS L'ETHYLENEGLYCOL ET DANS LE DIGLYME -

Le tableau montre l'influence du solvant, en présence ou en absence de HBr, sur la répartition des produits d'oxydation de l'anthracène.

- dans le diglyme on observe la réaction de bromation avec réduction de CuBr₂ en CuBr et la réaction d'oxydation. En absence de HBr, CuBr₂ n'est pas régénéré ; il est le réactif limitatif : la transformation de l'anthracène s'arrête rapidement. En présence de HBr, CuBr est réoxydé et la transformation de l'anthracène peut progresser.

- l'éthylèneglycol supprime la formation de bromoanthracène que l'on soit en présence de HBr ou non.

- on remarquera que dans le mélange diglyme, HBr aqueux il y a modification du rapport anthraquinone/bromoanthracène en faveur de l'anthraquinone. H₂O est vraisemblablement responsable de cette modification.

Milieu	Température	Durée (h)	Taux de transformation %	Rend / A transformé %	
				AQ	BrA
éthylèneglycol	140°C	7	98	97,5	0
diglyme *	140°C	6	6	26,5	73,5
éthylèneglycol/HBr aq.40% v/v 58/2	80°C	8	20	100	
diglyme/HBr aq.40 % v/v 58/2	80°C	8	75	74	26

Conditions communes : anthracène 20 mmole, CuBr_2 3,3 mmole, solvant 60 ml
barbotage d' O_2 dans le mélange réactionnel

* apparition de CuBr AQ = anthraquinone ; BrA = bromoanthracène ; A = anthracène.

OXYDATION DU BROMOANTHRACENE DANS L'ETHYLENEGLYCOL ET LE DIGLYME

Le bromoanthracène est stable dans l'éthylène glycol, à 140°C, sous oxygène. Dans le même solvant, le couple CuBr_2/O_2 le transforme en anthraquinone. Ainsi, dans les conditions suivantes : éthylèneglycol 60 ml / bromoanthracène 20 mmole / CuBr_2 2,95 mmole, on observe, en 6 h 45 à 140°C, un taux de transformation de 87,5 %, un rendement en anthraquinone par rapport au bromoanthracène transformé de 91 %. Si l'on admet une réaction d'ordre 1 par rapport au bromoanthracène et CuBr_2 , la constante de vitesse d'ordre 2, k_{BrA} , est égale à $0,174 \cdot 10^{-2} \text{ mole}^{-1} \text{ l}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Dans le diglyme, il y a les deux réactions concurrentes d'oxydation et de bromation en dibromo-9,10-anthracène.

Comme dans le cas de l'anthracène, on retrouve la différence de comportement entre éthylèneglycol et diglyme.

CINETIQUE DE L'OXYDATION DE L'ANTHRACENE DANS L'ETHYLENEGLYCOL

La figure 1 représente les variations, en fonction du temps, des % molaires de l'anthracène et des produits d'oxydation : l'anthraquinone et l'oxo-9-dihydro-9,10-anthracène-spiro-10-dioxolanne-2' caractérisé par :

- spectre de RMN (appareil Varian HA 100) $\delta = 4,32$ (s)- $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$
 $\delta = 7,3$ à $7,6$ multiplet complexe
 $\delta = 8,18$ (d.d) $^3\text{J} = 7,5 \text{ Hz}$
 $^4\text{J} = 1,5 \text{ Hz}$ H en β de C=O
- spectre IR (appareil LEITZ III G, prime NaCl) $\nu_{\text{CO}} = 1670 \text{ cm}^{-1}$;
 $\nu_{\text{C-O-C}} = 1075 \text{ cm}^{-1}$;
ortho disubstitution = 765 cm^{-1}
- SM : M/e = 252 formule brute $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_3$.

(Nous remercions MM. BILLET, MOTTET et TORRENT du Service des Recherches

Quel que soit le taux de transformation de l'anthracène on ne détecte pas de bromo-anthracène.

La cinétique de disparition de l'anthracène est en parfait accord avec une loi de vitesse du premier ordre par rapport à l'anthracène. Si l'on admet qu'elle est aussi du premier ordre par rapport à CuBr_2 la constante de vitesse d'ordre 2, k_A , est égale à $5,2 \cdot 10^{-2} \text{ mole}^{-1} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

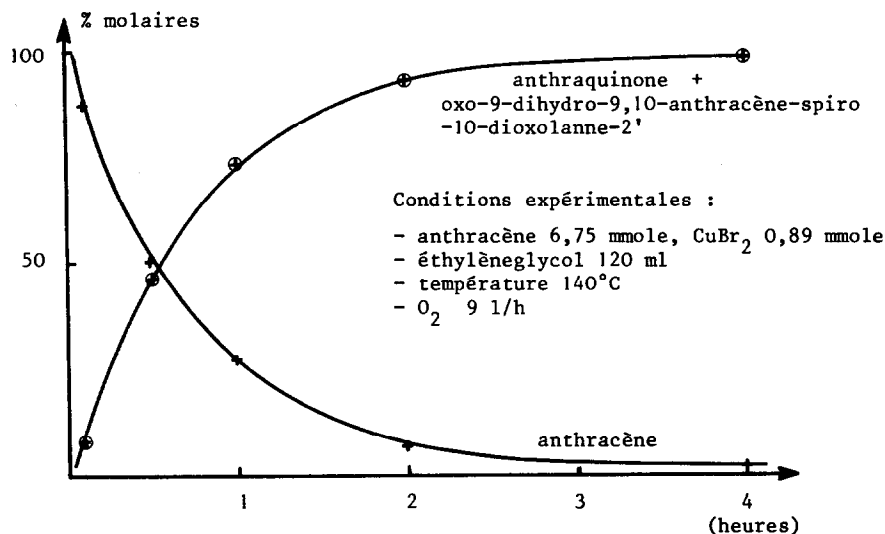


FIGURE 1

DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

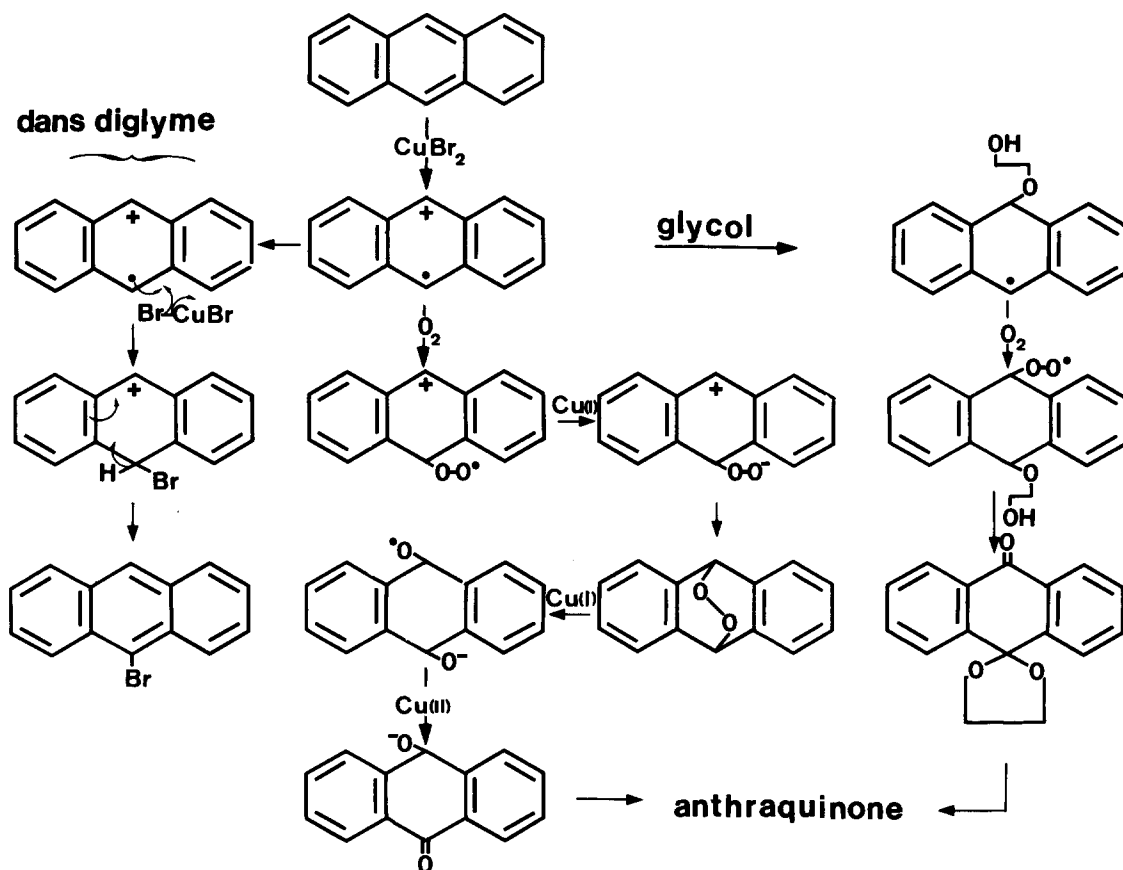
Compte tenu de la valeur du rapport $k_A/k_{\text{BrA}} \approx 30$ et du fait que l'on ne détecte pas le bromoanthracène lors de l'oxydation de l'anthracène en anthraquinone, même pour des taux de transformation de l'anthracène limités, cette dernière réaction ne peut transiter par la formation de bromoanthracène.

Nous pensons que le rôle sélectif de l'éthylèneglycol réside dans la complexation ou la solvatisation de CuBr_2 empêchant la formation de bromoanthracène.

La caractérisation de l'oxo-9-dihydro-9,10-anthracène-spiro-10-dioxolanne-2' est un argument en faveur de l'intervention du solvant dans le mécanisme d'oxydation. Ce produit ne se forme en effet pas par chauffage de l'antraquinone dans l'éthylèneglycol dans les conditions d'oxydation de l'anthracène.

Nous pensons que l'acte réactionnel primaire de l'oxydation de l'anthracène est la formation d'un radical cation à partir duquel entrent en compétition les deux réactions : bromation (inhibée dans l'éthylène glycol) et oxydation.

Le schéma suivant rend compte qualitativement de l'ensemble de nos observations.



CONCLUSION

Dans l'éthylèneglycol, la réaction de bromation de l'antracène par CuBr_2 n'a pas lieu. Dans ces conditions, en présence d'oxygène, on oxyde sélectivement l'antracène en anthraquinone.

Outre l'intérêt que représente une réaction sélective d'oxydation par l'oxygène moléculaire, la présente réaction est attrayante sur un plan industriel. En effet, elle évite l'emploi de réactifs coûteux ou de régénération difficile comme Cr(VI) , V(V) , SeO_2 , Ce(IV) , HIO_4 , HNO_3 , NO_2 , peracides, décrit dans la littérature (4-12).

REFERENCES

- 1/ - H.P. Crocker et R. Walser J. Chem. Soc. (C) 1970 p. 1982
- 2/ - D.C. Nonhebel J. Chem. Soc. 1963 p. 1216
- 3/ - P. Pfeiffer, H. Simons, E. Schmitz Z. anorg. Ch. 1948 256 p. 318
- 4/ - Brevet U.S. n° 3.510.498 du 21/6/1965
- 5/ - Brevet U.S. n° 2.794.813 du 15/9/1953
- 6/ - H.W. Underwood et W.L. Walsh J. Am. Chem. Soc. 1936 58 p. 646
- 7/ - G.M. Badger J. Chem. Soc. 1947 p. 764
- 8/ - B. Rindone et C. Scolastico J. Chem. Soc. (B) 1971 p. 2238
- 9/ - A.J. Fatiadi Chem. Comm. 1967 p. 1087
- 10/ - Brevet U.S. n° 2.865.933 du 28/3/1956
- 11/ - Brevet U.S. n° 3.405.171 du 11/5/1962
- 12/ - F.P. Greenspan Ind. Chem. Eng. 1947 39 p. 847.