

ANISALDEHYDE PAR OXYDATION ANODIQUE DU TOLUENE

M. RAKOUTZ, D. MICHELET, B. BROSSARD et J. VARAGNAT

Centre de Recherches des Carrières, Rhône-Poulenc Industries
69190 - SAINT-FONS - France

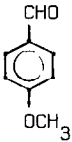
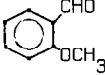
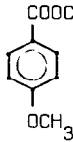
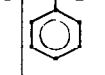

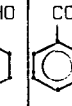
L'oxydation anodique du toluène a fait l'objet de travaux au début du siècle (1 - 7). Les produits obtenus proviennent essentiellement de l'oxydation du groupement méthyle : benzaldéhyde et acide benzoïque. En présence d'ions acétate, l'oxydation anodique du toluène conduit à l'acétate de benzyle (8), et à des acétoxytoluènes (10). En présence d'ions méthylate, l'o. et le p. méthoxytoluène ont été observés avec un rendement très faible (9 - 11 - 12).

Nous avons trouvé des conditions dans lesquelles l'oxydation anodique du toluène, en présence de méthanol, forme une proportion importante de p.méthoxybenzaldéhyde à côté de benzylméthyléther (13).

Lorsqu'on oxyde le toluène (0,12 M) dans du méthanol contenant de l'acide sulfurique (0,01 M) comme électrolyte support, à une anode de platine poli ($i = 1 \text{ A.dm}^{-2}$) il se forme principalement des produits lourds, insolubles dans l'hexane, mais aussi du p.méthoxybenzoate de méthyle (anisoate de méthyle) avec un rendement de 3 %.

Lorsqu'on remplace la plus grande partie du méthanol par du chlorure de méthylène, la proportion de produits lourds diminue remarquablement et il se forme de l'anisalaldéhyde (p.méthoxybenzaldéhyde) (Tableau I).

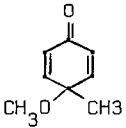
TABLEAU 1. Electrolyseur comprenant deux électrodes planes parallèles (5 cm^2) distantes de 3 mm, entre lesquelles l'électrolyte circule (60 cm.sec^{-1}) grâce à une pompe centrifuge en polypropylène. L'électrolyte est constitué par le solvant indiqué et par de l'acide sulfurique (0,01 M). Densité de courant 1 A/dm^{-2} . Température 27°C .

| N° | Solvant | CH ₃ OH M.l. ⁻¹ | ΦCH ₃ M.l. ⁻¹ | Rendement % (RT) par rapport au toluène transformé | | | | | | Rendement (%) en courant (pour les produits identifiés) |
|----|---------------------------------|--|--|---|---|---|---|---|--|---|
| | | | |  |  |  |  |  |  | |
| 1 | CH ₃ OH | 25 | 0,12 | traces | traces | 3 | 9 | traces | traces | 11,6 |
| 2 | CH ₂ Cl ₂ | 3,2 | 0,11 | 20 | traces | traces | 58 | 12 | traces | 41,5 |
| 3 | id. | 3,2 | 1 | traces | | 6 | 3 | 2 | | 9 |

Dans tous ces essais on caractérise également en chromatographie gazeuse, du p.méthoxytoluène et du (p.méthoxybenzyl) méthyléther à l'état de traces.

Pour identifier les précurseurs de l'anisaldéhyde et de l'anisoate de méthyle, on a électrolysé les produits à degré d'oxydation intermédiaire caractérisés dans les essais du tableau précédent. (Tableau II).

TABLEAU II. Oxydation anodique des substrats indiqués (0,1 M.l.⁻¹) dans les conditions de l'essai n° 2 du tableau I.

| Substrat oxydé | ΦCH ₂ OCH ₃ | p.CH ₃ O-Φ-CH ₃ | p.CH ₃ O-ΦCH ₂ OCH ₃ | ΦCOOCH ₃ |
|------------------|---|---|---|------------------------|
| Produits obtenus | ΦCHO (72 %) ΦCOOCH ₃ (25 %) | p.CH ₃ OΦCH ₂ OCH ₃ (22 %) p.CH ₃ O-ΦCHO (32 %)  (5 %) | p.CH ₃ OΦCHO (97 %) p.CH ₃ O-ΦCOOCH ₃ (1 %) | uniquement du méthylal |

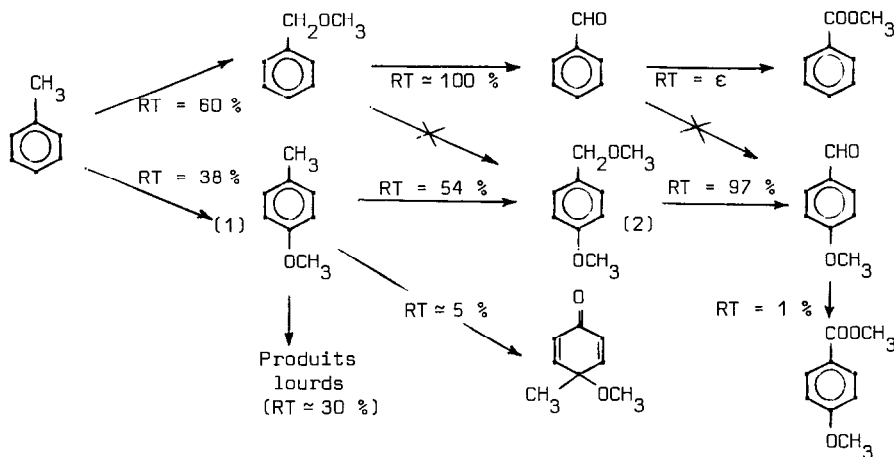
Afin d'apprécier la vitesse d'oxydation de ces différents substrats à l'anode, on a, d'autre part, enregistré les courbes voltampérométriques relatives à chacun d'eux (Tableau III).

TABLEAU III. Potentiels de demi-vague* enregistrée sur microélectrode de platine tournante. Electrolyte : CH_2Cl_2 contenant $\text{BF}_4^- \text{NEt}_4^+$ (0,1 M) comme électrolyte support.

| Substrats | CH_3OH | $\phi\text{-CH}_3$ | $p\text{CH}_3\text{O-}\phi\text{-CH}_3$ | $p\text{CH}_3\text{O-}\phi\text{CH}_2\text{OCH}_3$ | $p\text{CH}_3\text{O}\phi\text{CHO}$ | $\phi\text{-CH}_2\text{OCH}_3$ |
|--|------------------------|--------------------|---|--|--------------------------------------|--------------------------------|
| $E^{1/2}$ / Réf. Ag/Ag^+ (0,1 M) dans CH_3CN | >2,2 v | 1,90 v | 1,2 v | 1,3 v | 1,7 v | 1,9 v |

* Potentiel pour lequel la vitesse de la réaction électrochimique est égale à la moitié de la vitesse maximum de diffusion du substrat à l'électrode.

Le tableau II montre que l'anisaldéhyde provient uniquement de l'oxydation du p.méthoxytoluène intermédiaire. Le benzylméthyléther conduit uniquement au benzaldéhyde et au benzoate de méthyle. La première étape de la réaction consiste donc en une méthylation du toluène, soit sur le noyau pour donner le p.méthoxytoluène, soit sur le groupement méthyle pour donner le benzylméthyléther. A partir des résultats obtenus dans les conditions de l'essai n° 3 du tableau I, on peut calculer les rendements respectifs des deux réactions de méthylation primaire.



Le tableau III montre que le p.méthoxytoluène et le (p.méthoxybenzyl)méthyléther sont les deux produits les plus oxydables ; leur concentration doit donc se maintenir à une valeur stationnaire faible, ce qu'on observe effectivement.

Les résultats exposés dans le tableau I sont en faveur d'une compétition entre le toluène et le méthanol en temps que réactifs nucléophiles vis à vis des radicaux-cations aromatiques produits à l'anode (Essais 3, 4 et 5).

Le rôle favorable du chlorure de méthylène pourrait être interprété soit par un accroissement du caractère nucléophile du méthanol dans ce milieu, soit par une réduction de l'activité du toluène à l'électrode, les carbures aromatiques étant susceptibles de donner des phénomènes d'adsorption dans les alcools (14 - 15).

Les conditions de l'essai n° 1 du tableau I appliquées antérieurement par PARKER (16) à l'anisole avaient donné lieu à une réaction de carboxylation oxydante en anisoate de méthyle (RT = 20 %). Il est remarquable que dans les mêmes conditions, le toluène donne lui aussi du p.anisoate de méthyle ; il est vrai avec un rendement faible. En remplaçant le méthanol par du chlorure de méthylène (conditions de l'essai n° 2), on n'observe pas de changement notable dans l'oxydation anodique de l'anisole (RT en anisoate de méthyle : 5,5 %).

Ces derniers exemples montrent qu'il est difficile d'expliquer le rôle du méthanol uniquement par son simple caractère nucléophile ; il reste par ailleurs à trouver comme orienter la première méthylation sur la chaîne ou sur le noyau aromatique.

Nous remercions MM. MOTTET et TORRENT pour leur aide dans l'identification des différents produits par chromatographie couplée à la spectrométrie de masse et par RMN.

Références

1. Organische Elektrochemie, F. FICHTER (1942) 103 (Ed. épuisée)
2. A.MERZBACHER et E.F.SMITH, J.Am.Chem.Soc. 22, 723 (1900)
3. F. FICHTER et E. UHL, Helv.Chim.Acta, 3, 33 (1920)
4. F. FICHTER et R. STOCKER, Ber, 47, 2016 (1914)
5. F. FICHTER Trans.Am.Electrochem.Soc., 45, 120 (1924)
6. F. FICHTER et F. ACKERMANN, Helv.Chim.Acta, 2, 595 (1919)
7. F. FICHTER, Helv.Chim.Acta 10, 829 (1935)
8. ORGANIC ELECTROCHEMISTRY, An Introduction and a guide, M.M. BAIZER Ed, M. DEKKER, New-York, 1973, 789 et références citées
9. id. 786 et références citées
10. L. EBERSON, J.Am.Chem.Soc. 89, 4669 (1967)
11. K. SASAKI, H. URATA, K. UNEYAMA et S. NAGURA, Electrochim. Acta 12, 137 (1967)
12. S. TSUTSUMI, Disc. Faraday Soc. 45, 247 (1968)
13. Brevet Français n° 2.351.932 du 21/05/1976.
14. ADSORPTION OF ORGANIC COMPOUNDS ON ELECTRODES
B. DAMASKIN, O.A. PETRI et V.V. BATRAKOV, Ed. PLENUM (1971) 473
15. M.Y. FIDSHIN et Y.B. VASILEV, Dokl. akad. Nauk SSSR 1963, 437
16. V.D. PARKER Chem.Ind. 1968, 1363.

(Received in France 28 March 1978; received in UK for publication 25 July 1978)