

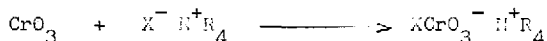
OXYDATION D'ALCOOLS PAR L'ANHYDRIDE CHROMIQUE DANS  
 LES CONDITIONS DU TRANSFERT DE PHASE SOLIDE-LIQUIDE.

Georges GELBARD,\* Thierry BRUNELT, Catherine JOUITTEAU  
 Laboratoire des Matériaux Organiques du CNRS, BP n° 24 , 69390 Vernaison ( France )

Catalytic amounts of quaternary ammonium salts afforded efficient oxidation of alcohols by chromium trioxide at room temperature in organic solvents.

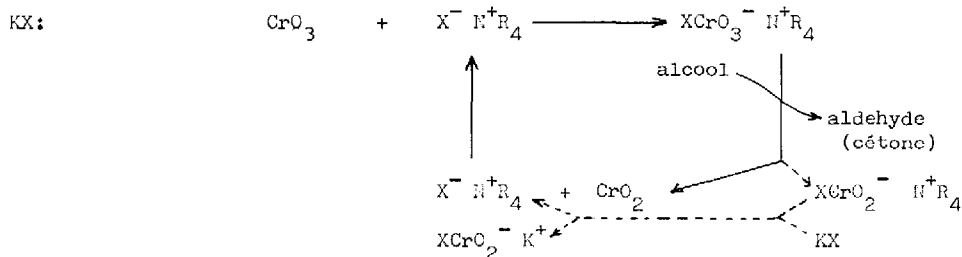
De nombreux anions du chrome-VI, associés en quantités stoechiométriques à des cations ammonium, ont été utilisés pour l'oxydation d'alcools en dérivés carbonylés correspondants (1-3).

Au cours d'une étude sur des complexes du chrome-VI fixés sur polymères, nous sommes intéressés au pouvoir oxydant des sels d'ammonium quaternaires d'anions complexes de formule générale  $XCrO_3^- N^+R_4$ . Nous avons trouvé ces sels faciles à obtenir directement à partir d'anhydride chromique et d'un sel d'ammonium quaternaire :



ils sont solubles dans le chlorure de méthylène, à la différence du chlorochromate (2) et du bichromate de pyridinium (3). Ces complexes se sont révélés très efficaces dans l'oxydation d'alcools en aldéhydes ou cétones.

Dans la plupart des cas le sel d'ammonium peut être utilisé en quantités catalytiques comme dans la catalyse par transfert de phase liquide-solide (4); cela dépend de la stabilité du complexe de Cr-IV  $XCrO_2^- N^+R_4$  formé en tant qu'espèce réduite (5): sa décomposition en  $CrO_2$  et  $X^-$  permet le cycle catalytique; si  $X^-$  reste engagé dans l'anion complexe, le système doit être alimenté en  $X^-$  en ajoutant du sel de potassium (ou de sodium)



Le sel d'ammonium quaternaire joue un triple rôle:

- activation de  $X^-$  vers la formation de l'entité  $XCrO_3^-$  à la surface du  $CrO_3$  solide
- solubilisation du sel complexe  $XCrO_3^- N^+R_4$  permettant l'oxydation
- extraction d'un anion  $X^-$  du KX solide.

Les résultats obtenus avec des quantités stoechiométriques ou catalytiques d'ammonium sont rassemblés dans le tableau et montrent l'efficacité du système.

Nous remercions le C.N.R.S. pour un soutien financier (A.T.P. n° 3475 ).

Oxidation (a) d'alcools par l'anhydride chromique en présence  
de sels d'ammonium quaternaires.

Essai	Ammonium	Sel ajouté	Alcool	Dérivé carbonylé	Rendement % (t. en min.)
1	$\text{tBu}_4\text{N}^+\text{HSO}_4^-$ (b)		octanol-2	octanone-2	70 (5)
2	$\text{tBu}_4\text{N}^+\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ (b)		"-	"-	60 (60)
3	$\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ $\text{Cl}^-$ (c)		"-	"-	60 (240)
4	$\text{tBu}_4\text{N}^+\text{HSO}_4^-$		"-	"-	99 (20)
5	$\text{tBu}_4\text{N}^+\text{F}^-$		"-	"-	99 (30)
6	$\text{tBu}_4\text{N}^+\text{Br}^-$	KBr (d)	"-	"-	99 (60)
7	$\text{tBu}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$	KCl (d)	menthol	menthone	99 (20)
8	"-	"-	alcool cinnamique	cinnamaldéhyde	85 (15)
9	"-	"-	octanol-1	octanal	65 (90)
10	"-	"-	alcool benzylique	benzaldéhyde	63 (90)
11	"-	"-	cyclohexanol	cyclohexanone	66 (120)

- (a) sur 1 ml d'alcool (essais 1-6), sur 50 ml d'alcool (essais 9-11) avec 1,5 équivalents de  $\text{CrO}_3$   
 (b) 1,5 ml  
 (c) résine échangeuse d'anions Amberlite A-26(R) chargée en  $\text{ClCrO}_3^-$ , en excès 4:1 ; voir la référence (6)  
 (d) 0,045 ml (5%) d'ammonium et 4 ml de KCl, 70 ml de KCl pour les essais 9-11

REFERENCES ET NOTES:

- (1) a) S. CACCHI, F. LA TORRE, D. MISITI, *Synthesis*, 356 (1976) ; b) R.O. HUTCHINS, N.R. NATALE, W.J. COOK, *Tetrahedron Lett.*, 4167 (1977) ; c) G. CARDILLO, A. ORENA, G. PORZI, S. SANDRI, *J.Chem.Soc., Chem. Comm.*, 836 (1979) ; d) E. SANTANIELLO, P. FERRABOSCHI, *Synth. Comm.*, 10, 75 (1980)  
 (2) E.J. COREY, J.W. SUGGS, *Tetrahedron Lett.*, 2674 (1975)  
 (3) E.J. COREY, G. SCHEIDT, *Tetrahedron Lett.*, 339 (1979)  
 (4) des quantités catalytiques d'ammonium quaternaires ont été utilisées dans des systèmes eau-solvant organique: a) D. FLETCHER, S.J.D. TAIT, *Tetrahedron Lett.* 1601 (1978) ; b) D. LANDINI, F. MONTANARI, F. ROLLA, *Synthesis*, 134 (1979)  
 (5) a) G. PIANCATELLI, A. SCETTRI, M. D'AURIA, *Tetrahedron Lett.*, 3483 (1977) ; b) H.C. BROWN, C.G. RAO, S.U. KULKARNIS, *J.Org.Chem.*, 44, 2309 (1979)  
 (6) a) G. CAINELLI, G. CARDILLO, M. ORENA, S. SANDRI, *J.Amer.Chem.Soc.* ; 98, 6737 (1976)  
 b) J.M. FRECHET, J. WARNOCK, J.H. FARRAL, *J.Org.Chem.*, 43, 2613 (1978)

(Received in France 26 June 1980)