

PREPARATION D'ESTERS PAR DESHYDROGENATION D'ALCOOLS PRIMAIRES EN PHASE LIQUIDE  
CATALYSEE PAR L'OXYDE DE CUIVRE - OBSERVATIONS PRELIMINAIRES

Bruno BERTHON, Alain FORESTIERE, Gérard LELEU et Bernard SILLION

Institut Français du Pétrole, C.E.D.I., B.P. n° 3, 69390 VERNAISON, France

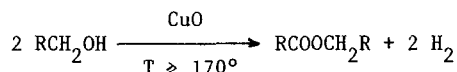
Abstract : Linear primary alcohols with at least 7 carbon atoms are quite quantitatively transformed in esters, by CuO, at temperatures > 170°, without air in liquid phase. Preponderant influence of carbon in position 2 is evidenced. In the same conditions lactones are obtained from diols, and benzylic alcohols undergoes, by hydride transfer, a disproportionation into toluene, benzaldehyde and water.

Depuis les travaux de Sabatier et Senderens (1), la déshydrogénation des alcools primaires sur des catalyseurs à base de cuivre n'a jamais cessé d'être étudiée.

Dans le cas des alcools primaires légers, la formation d'esters par simple passage en phase vapeur sur du cuivre réduit est bien connue mais reste une réaction peu sélective (2)(3) et références citées.

Dans le cas des alcools primaires lourds (possédant 5 et plus atomes de carbone) la déshydrogénation en phase vapeur à 250-300° sur oxyde de cuivre conduit sélectivement aux aldéhydes correspondants (4).

Nous avons observé qu'un alcool primaire possédant 7 et plus atomes de carbone fournit, vers 170°, en phase liquide et en présence d'oxyde de cuivre (5) en quantité catalytique, un rendement élevé en ester suivant la réaction :



Le mode opératoire général est le suivant : dans un ballon équipé d'un appareil à éliminer l'eau de type Dean et Stark, on introduit l'alcool et une quantité d'oxyde de cuivre correspondant à 1 % en poids de l'alcool. Le mélange est chauffé et agité à une température supérieure à 170°. L'avancement de la réaction est suivi par chromatographie en phase gazeuse et le mélange réactionnel est ensuite distillé.

La réaction n'est observée que si l'on opère à l'abri de l'air et en absence d'eau, ce qui oblige à éliminer la légère quantité d'eau qui se forme en début d'opération. Deux observations doivent être signalées : on note la formation de cuivre métallique au cours de la réaction et si on agite à l'air la masse réactionnelle incolore après filtration, une coloration bleue se développe.

Les résultats rassemblés sur le tableau ci-après donnent un aperçu des limites de cette réaction.

Tableau

	R-CH <sub>2</sub> OH	Temp. de la réaction	Durée (en h)	% molaire de CuO	Conversion de l'alcool	Rendement en ester ou lactone (c) et (e)	Autres produits identifiés (Rendement)
1	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>	180°	20	0,014	100	91	tridécane-7 (4 %) (a)
2	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub>	230°	23	0,019	100	92	nonadécane-10 (traces) (a)
3	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub>	260°	5	0,023	100	90	trieicosane-12 (10 %) (a)
4	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> (0,5) CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> (0,5)	210°	20	0,015	100	90 (b)	mélange de cétones (traces)
5	HO-CH <sub>2</sub> -	200°	20	0,060	-	-	Alcool de départ
6	HO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	200°	15	0,010	95	80	Polyesters
7	HO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	230°	10	0,012	85	41 (d)	Polyesters
8	HO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	230°	10	0,013	85	5	Polyesters
9	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> - $\begin{array}{c} \text{CH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	235°	23	0,026	80	44	Méthyl-2 décane (29 %) (a)
10	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> - $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	235°	24	0,023	-	-	Alcool de départ
11	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{CH}_2 \quad \text{O} \quad \text{CH} \end{array}$	220°	23	0,025	-	-	Alcool de départ
12	CH <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -	215°	23	0,026	-	-	Alcool de départ
13	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	176°	6	0,013	75	0	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHO + C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> (a) (a) + H <sub>2</sub> O

(a) Les structures ont été déterminées par spectroscopie de masse et/ou par spectroscopie infrarouge, résonance magnétique nucléaire du proton, analyse élémentaire des composés et éventuellement de leur dinitro-2,4 phénylhydrazone dans le cas des cétones.

(b) La composition du mélange d'esters est celle du mélange statistique comme on a pu le montrer par chromatographie gazeuse mais aussi, après saponification, par analyse chromatographique des alcools et acides formés.

(c) Les esters formés par ailleurs ont été analysés par couplage chromatographie en phase vapeur - spectroscopie de masse, mais aussi par analyse de leurs produits de saponification. Dans tous les cas ils ont été comparés à des échantillons d'esters préparés indépendamment ou commerciaux, notamment pour les lactones.

- (d) Une partie de la valérolactone obtenue par distillation provient de la dépolymérisation au moment de la distillation.
- (e) Les rendements donnés ont été déterminés par chromatographie en phase gazeuse.

Le seul produit secondaire décelable dans le cas des alcools primaires non ramifiés (essais 1, 2, 3 et 4) en fin de réaction est la cétone symétrique qui se forme avec départ de CO. Ce gaz a été détecté par chromatographie en phase gazeuse à côté de l'hydrogène formé par la réaction principale.

Néanmoins, si l'on analyse l'évolution des produits de la réaction en fonction du temps (6) (fig. 1), on observe la formation d'aldéhyde, en début de réaction, qui disparaît après quelques heures.

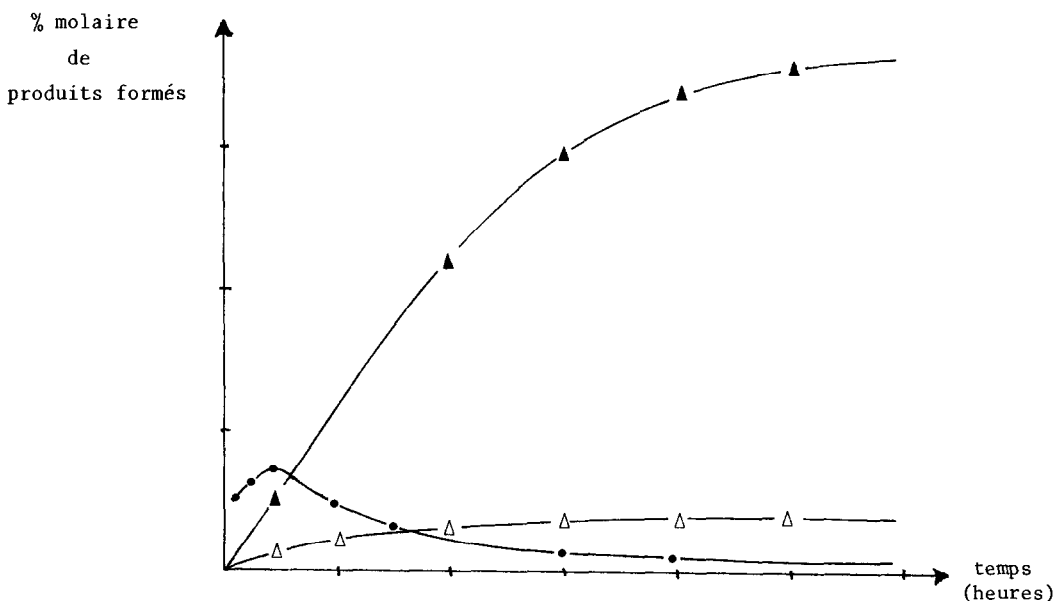


Fig. 1 - Condensation du decanol-1 en présence de 1 % de CuO à 227°  
( ▲ décanoate de décyle, Δ nonadécanone-10, ● décanal)

L'examen de cette figure montre en outre que la cétone se forme dès le début de réaction, vraisemblablement par un processus concurrent de celui de la formation des esters.

La substitution sur le carbone en position 2 diminue ou inhibe la réactivité. C'est ainsi que dans le cas de substitution par un groupement alcoyle (essai 9) on observe à côté de l'ester la formation d'aldéhyde en quantité importante ; dans le cas d'une

disubstitution en position 2 (essai 10), la réaction est totalement inhibée. Il en est de même lorsque le substituant est un atome d'oxygène (essais 5, 11 et 12).

Dans le cas des diols 1-4, 1-5 et 1-6 (essais 6, 7 et 8), la conversion est totale et la réaction évolue vers la formation de lactone et/ou de polyesters lorsque les lactones formées sont sensibles à la polymérisation (7). En ce qui concerne l'alcool benzylique, on n'observe pas de formation d'ester mais une réaction de disproportionation conduisant à des quantités équimoléculaires de benzaldéhyde, de toluène et d'eau. Une observation semblable avait été faite par Kawamoto et Nishimura (2) qui par passage de phényl-1 éthanol en phase gazeuse sur du cuivre réduit ont obtenu des quantités équimoléculaires d'acétophénone et d'éthylbenzène. Nous avons, en outre, observé que la réaction de l'alcool benzylique o-deutérié conduit sélectivement à du benzaldéhyde et du toluène non deutériés, le deutérium se retrouve intégralement dans l'eau formée, ce qui traduit un mécanisme par transfert d'hydrure.

La simplicité de mise en oeuvre rend cette réaction intéressante pour la synthèse d'esters lourds substitués de certaines cires naturelles comme les cires de spermacéti et pour l'obtention d'oligoester dihydroxytéléchéliques intermédiaires de polyuréthanes (8).

L'étude des aspects cinétiques et du mécanisme de cette réaction est en cours.

#### Bibliographie et notes

- (1) a/ P. Sabatier et J. B. Senderens, C.R. Hebd. Séances Acad. Sci. 136, 738.  
b/ *ibid.* 136, 923.
- (2) K. Kawamoto et Y. Nishimura, Bull. Chem. Soc. Japan 44, 819 (1971).
- (3) K. Takeshita, S. Nakamura et K. Kawamoto, Bull. Chem. Soc. Japan 51, 2622 (1978).
- (4) M.Y. Sheikh et G. Eadon, Tetrahedron Letters 257 (1972).
- (5) Les expériences ont été réalisées avec l'oxyde de cuivre CuO d'origine Prolabo séché à 100° à l'étuve.
- (6) Les produits de réactions sont dosés par chromatographie gazeuse avec un appareil Hewlett-Packard 5710 A et une colonne SE 30 10 % sur Chromosorb.
- (7) H.C. Brown, J.H. Brewster et H. Schechter, J. Amer. Chem. Soc. 76, 467 (1954).
- (8) A. Forestière, G. Leleu et B. Sillion, Brevet français n° 2.449.668 du 23.2.1979

(Received in France 15 June 1981)