

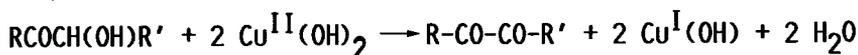
REACTION DE L'OXYGENE AVEC LES ALCOOLATES DE CUIVRE I.

Patrice CAPDEVIELLE, Pierre AUDEBERT et Michel MAUMY.

Laboratoire de Recherches Organiques de l'Ecole Supérieure
de Physique et Chimie Industrielles de la Ville de Paris, associé au CNRS
10 rue Vauquelin, 75231 - PARIS CEDEX 05 (FRANCE).

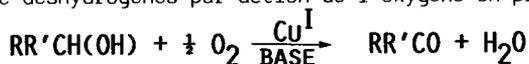
Abstract : Copper(I)alkoxides are oxidized by molecular oxygen in acetonitrile to carbonyl compounds ; a mechanism involving Cu(III) intermediates is proposed.

De nombreux α -cétoles (sucres réducteurs, benzoinés) sont oxydés en composés dicarbonylés par les sels cuivriques en milieu basique :



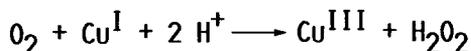
Cette réaction implique la formation d'un énolate de Cu(II)¹.

Les alcools sur lesquels Cu(II) est sans effet (c'est-à-dire dont les alcoolates cuivriques sont stables) peuvent être déshydrogénés par action de l'oxygène en présence de sels cuivreux :

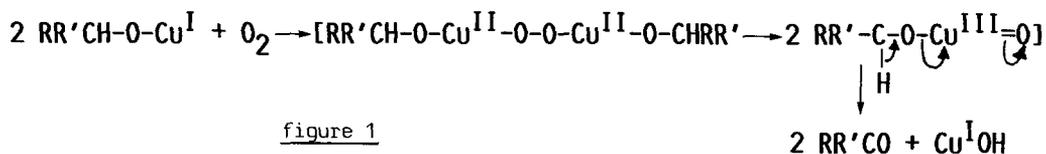


Les coordinats basiques de Cu(I) les plus fréquemment utilisés sont du type pyridinique^{2,3,4}, particulièrement pour transformer les alcools benzyliques ou allyliques en aldéhydes³. Les premiers auteurs² avaient envisagé un mécanisme complexe faisant intervenir l'anion superoxyde ($\text{O}_2^{\cdot-}$), mais plus récemment des espèces binucléaires oxo-cuivriques ont été proposées comme responsables de l'oxydation des alcools^{3,5}.

On sait d'autre part, depuis les travaux de Hamilton et coll.⁶, qu'une classe de cupro-enzymes : les galactose-oxydases (EC 1.1.3.9.) transforment la fonction alcool primaire du galactose en aldéhyde et l'oxygène en eau oxygénée. Le site actif de l'enzyme possédant un seul atome de cuivre⁷, cette réaction biélectronique suppose donc le passage $\text{Cu(I)} \rightarrow \text{Cu(III)}$, soit formellement :



Ces diverses réactions peuvent s'expliquer si l'on considère que l'activation de l'oxygène s'effectue lors de sa réaction avec un alcoolate cuivreux. Nous avons en effet supposé plus généralement⁸ que l'oxygène réagissait avec les sels cuivreux, dans les solvants aprotiques polaires (CH_3CN), pour former des intermédiaires "oxo" du cuivre trivalent, hautement réactifs qui évoluent par oxydation du coordinat initial, ce qui s'écrirait pour des alcoolates :

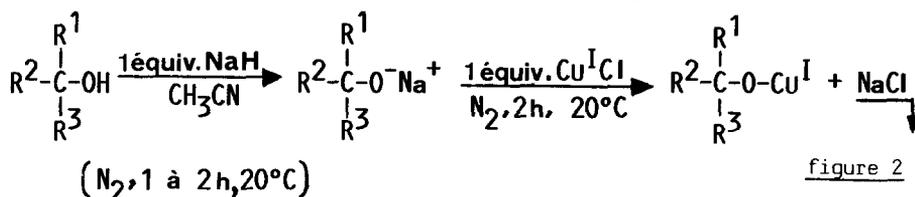


Pour vérifier cette hypothèse, nous avons soumis des alcoolates cuivreux à l'action de l'oxygène.

Les seuls travaux qui traitent de la préparation et des propriétés chimiques des alcoolates cuivreux (Whitesides et coll.⁹) ne décrivent, par réaction avec l'oxygène dans le diméthoxyéthane, que la formation d'alcoolates de Cu(II) sans oxydation du coordinat alkoxo.

Résultats :

Les divers alcoolates étudiés ont été préparés sous gaz inerte dans l'acétonitrile par la réaction d'échange du chlorure cuivreux avec les alcoolates de sodium ; la précipitation de NaCl dans ce solvant déplace l'équilibre de la réaction (fig. 2).

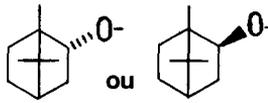
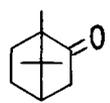
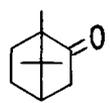


Ces alcoolates de Cu(I) sont des solides jaunes, assez solubles dans l'acétonitrile aux concentrations adoptées (0,1 Mole/litre) et stables dans ces conditions. L'oxygène sec est alors introduit dans le milieu pendant 3 heures, le solvant est évaporé et les produits extraits après hydrolyse. Les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous.

Ce procédé permet de déshydrogéner les arylalkanols primaires en aldéhydes [ex.1 : l'alcool benzylique fournit le benzaldéhyde (50 %)] et les secondaires en cétones [ex.2 : le benzhydrol s'oxyde en benzophénone (12 %)] mais aussi les alcools secondaires alicycliques en cétones [ex.3 : le bornéol et l'isobornéol en camphre (10 %)]. Le tableau indique des taux de conversion ; dans tous les cas les rendements sont excellents (pratiquement quantitatifs en produits isolés) puisqu'on récupère l'alcool non transformé après hydrolyse de son alcoolate de Cu(II) (formé par la réaction parasite : $\text{Cu}^{\text{III}} + \text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow 2 \text{Cu}^{\text{II}}$).

Lorsque l'alcool porte un groupement susceptible de former un radical libre (par exemple $\phi\text{-CH}_2^\bullet$), il se produit une coupure oxydante, majoritaire avec un alcool secondaire (ex.4) et exclusive pour un alcool tertiaire (ex.5).

Dans le cas de la formation d'un radical benzoyle ($\phi\text{-CO}^\bullet$), on retrouve sensiblement les résultats obtenus par Kinoshita¹¹ avec le système Cu(I)/O₂/pyridine : la coupure est le seul mode d'évolution des α -cétols tertiaires (ex. 7 et 8) : méthyl et phényl benzoïnes. L'obtention finale d'acide benzoïque correspond bien ici à l'oxydation très aisée des radicaux R-CO[•] par Cu(II)¹².

exemple N°	R-O-	produit de déshydrogénation (conversion %)	produit de coupure (conversion %)
1	$\Phi\text{-CH}_2\text{-O-}$	$\Phi\text{-CHO}$ (50)	-
2	$\begin{array}{c} \Phi \\ \\ \Phi\text{-CH-O-} \\ \\ \Phi \end{array}$	$\begin{array}{c} \Phi \\ \\ \Phi\text{-C=O} \\ \\ \Phi \end{array}$ (12)	-
3	 ou 	 (10)	-
4	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \Phi\text{-CH}_2\text{-C-O-} \\ \\ \Phi \end{array}$	$\begin{array}{c} \Phi\text{-CH}_2\text{-C-O-}\Phi \\ \\ \text{O} \end{array}$ (5)	$\Phi\text{-CHO}$ (70)
5	$\begin{array}{c} \Phi \\ \\ \Phi\text{-CH}_2\text{-C-O-} \\ \\ \Phi \end{array}$	-	$\Phi\text{-CHO}$ (35)+ $\begin{array}{c} \Phi \\ \\ \Phi\text{-C-O-}\Phi \\ \\ \text{O} \end{array}$ (35)
6	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \Phi\text{-C-C-O-} \\ \quad \\ \text{O} \quad \Phi \end{array}$	$\begin{array}{c} \Phi\text{-C-C-O-}\Phi \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$ (70)	$\Phi\text{-CHO}$ (1)+ $\Phi\text{-COOH}$ (1,5)
7	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \Phi\text{-C-C-O-} \\ \quad \\ \text{O} \quad \Phi \end{array}$	-	$\Phi\text{-COOH}$ (35)+ $\begin{array}{c} \Phi\text{-C-CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$ (35)
8	$\begin{array}{c} \Phi \\ \\ \Phi\text{-C-C-O-} \\ \quad \\ \text{O} \quad \Phi \end{array}$ (*)	-	$\Phi\text{-COOH}$ (35)+ $\begin{array}{c} \Phi\text{-C-O-}\Phi \\ \\ \text{O} \end{array}$ (35)

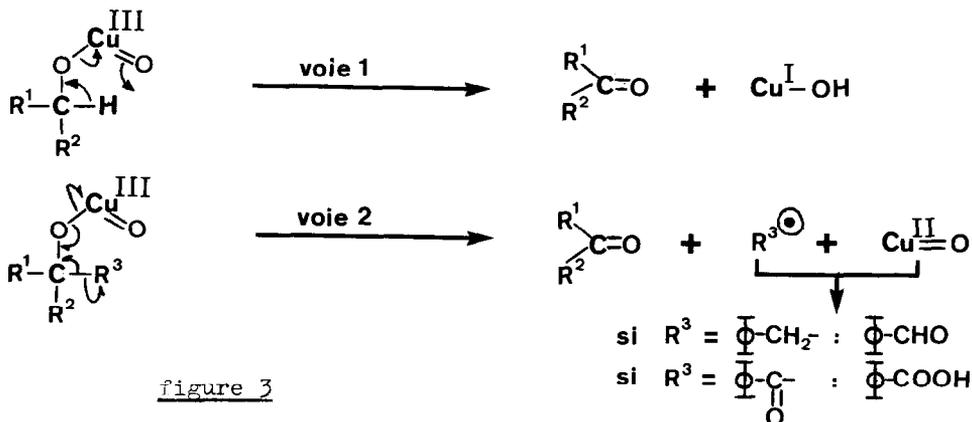
(*) Réf. 10

TABLEAU**AUTOXYDATION DES ALCOOLATES CUIVREUX RO-Cu^I**Discussion :

L'ensemble de ces réactions peut être rationalisé en considérant que l'intermédiaire "oxo" du cuivre trivalent peut accepter soit deux électrons dans une réaction cyclique de déshydrogénation (fig. 3, voie 1), soit un seul électron dans une réaction de coupure homolytique (fig. 3, voie 2). Cette coupure est une évolution classique des radicaux libres alkoxy¹³. Dans ce cas Cu(III) se comporte comme le cérium(IV) qui oxyde les arylalkanols selon cette même coupure oxydante¹⁴.

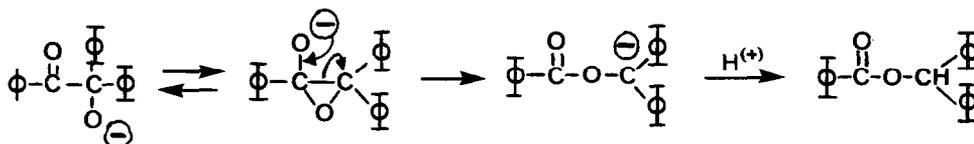
Cette analogie de comportement entre Cu(III) et Ce(IV) s'arrête aux aryl-2 alkanols: en effet, à la différence de Ce(IV) qui ne peut fournir que des produits de coupure radicalaire du squelette bornylique¹⁵, l'autoxydation du bornylate de Cu(I) conduit au camphre (ex. 3). Il faut signaler que l'oxydation des alcools primaires et secondaires a déjà été réalisée par un dérivé dipériodato de Cu(III)¹⁶ : $[\text{Cu}(\text{IO}_3)_2]^{7-}$. Rappelons également que l'oxydation des alcools^{17,18} par les persulfates ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), catalysée par Cu(II), donne lieu avec les aryl-2 alkanols¹⁸ à la même coupure oxydante décrite plus haut, et devrait impliquer Cu(III) car plu-

sieurs auteurs ont déjà obtenu^{17,19} l'oxydation de Cu(II) en Cu(III) par les persulfates. Notre hypothèse de l'existence d'intermédiaires de Cu(III) dans l'oxydation des alcoolates de Cu(I) par l'oxygène moléculaire est bien compatible avec ces résultats.



Bibliographie et Notes

1. W.G. NIGH : revue dans "Oxidation in organic chemistry", vol. B, W.S. Trahanowsky éditeur, Academic Press, 1973 p.1.
2. W. BRACKMAN, C.J. GAASBECK : Rec. Tr. Ch. Pays-Bas, 85, 242 et 257 (1966).
3. C. JALLABERT, H. RIVIERE : Tetrahedron Letters, 1215 (1977) et Tetrahedron, 1191 (1980)
C. JALLABERT, C. LAPINTE, H. RIVIERE : J. of Molec. Cat. 7, 127 (1980) et 14, 75 (1982).
4. M. MUNAKATA, S. NISHIBAYASHI, H. SAKAMOTO : J. Chem. Soc. Chem. Comm., 219 (1980).
5. H. GAMPP, A.D. ZUBERBÜHLER : J. of Molec. Cat. 7, 81 (1980).
6. G.R. DYRKACZ, R.D. LIBBY, G.A. HAMILTON : J. Am. Chem. Soc. 98, 626 (1976).
7. C.A. OWEN Jr. : "Biochemical aspects of copper", Noyes publications, Park Ridge, New-Jersey USA, p. 39 (1982) et références citées.
8. P. CAPDEVIELLE, M. MAUMY : Tetrahedron Letters, 23, 1573 (1982) et 24, 5611 (1983).
9. G.M. WHITESIDES, J.J. SADOWSKY, J. LILBURN : J. Am. Chem. Soc., 96, 2829 (1974).
10. Dans le cas particulier de la phényl benzoïne (ex.8) on observe une lente transposition de son sel de sodium (totale en 6 heures) qui fournit le benzoate de benzhydryle, vraisemblablement selon le schéma ci-dessous :



Ainsi, dans les expériences d'autoxydation du sel cuivreux (ex.8), 20 % de cet ester sont isolés.

11. K. KINOSHITA : Nippon Kagaku Zasshi, 75, 48 et 174 (1954) et Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 777 et 783 (1959).
12. R.A. SHELDON, J.K. KOCHI, in "Metal-catalyzed oxidations of organic compounds", Academic Press, p.140 et 360-361 (1981).
13. G. SOSNOVSKY, D.J. RAWLINSON, in "Organic peroxides", vol. II, D. Swern édit., Wiley-Interscience p. 153 (1971).
14. W.S. TRAHANOWSKY, J. CRAMER : J. Org. Chem., 36, 1890 (1971).
P.M. NAVE, W.S. TRAHANOWSKY : J. Am. Chem. Soc., 93, 4536 (1971).
15. W.S. TRAHANOWSKY, P.J. FLASH, L.M. SMITH : J. Am. Chem. Soc., 91, 5068 (1969).
16. W.G. MOVIUS : Inorg. Chem. 12, 31 (1973).
17. C.E.H. BAWN, D. MARGERISON : Trans. Faraday Soc., 51, 925 (1955).
18. C. WALLING, CHENGXUE ZHAO, G.M. EL-TALIAWI : J. Org. Chem., 48, 4914 (1983).
19. T.L. ALLEN : J. Am. Chem. Soc. 73, 3589 (1951).
S.C. AGARWAL, L.K. SAXENA : J. Inorg. Nucl. Chem. 42, 932 (1980).

(Received in France 12 July 1984)