

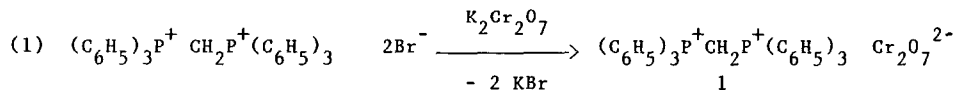
BICHROMATES DE PHOSPHONIUM : REACTIFS D'OXYDATION

Henri-Jean Cristau*, Eliane Torreilles*, Philippe Morand et Henri Christol
 Laboratoire de Chimie Organique ENSCM, Associé au CNRS
 8, rue de l'Ecole Normale, 34075 - MONTPELLIER (France)

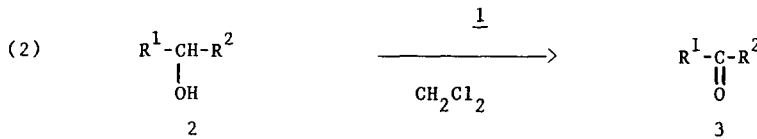
Abstract : The bisphosphonium bichromate 1, appears as particularly mild and selective for the oxidation of primary or secondary alcohols. It performs the oxidation of primary alcohols into aldehydes without further oxidation in acid and without double-bond isomerisation or migration for such alcohols as geraniol ; it allows also the fully selective oxidation of benzylic or allylic alcohols versus aliphatic alcohols.

Bien que les méthodes et les réactifs⁽¹⁻³⁾ permettant l'oxydation des alcools en dérivés carbonylés soient nombreux, la recherche d'agents sélectifs, actifs en milieu neutre et dans des conditions douces est toujours d'actualité.

Nous rapportons ici les résultats obtenus avec un nouveau sel de cette série, le bichromate de méthylène bis (triphénylphosphonium) 1. Ce composé (solide jaune, stable, stockable durant plusieurs mois, insoluble dans l'eau) est obtenu⁽⁴⁾ à partir du bromure correspondant⁽⁵⁾ par échange d'anions, avec précipitation, en milieu aqueux.

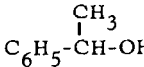
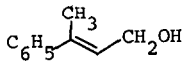
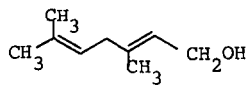
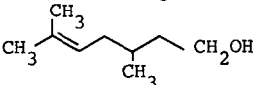


Dans le tableau 1 sont rassemblés les résultats obtenus dans l'oxydation de différents types d'alcools, en utilisant des quantités sensiblement équimoléculaires du substrat alcoolique 2 et du réactif 1 à température ambiante ou au reflux du CH_2Cl_2 ⁽⁶⁾. Dans tous les cas où l'oxydation a lieu, elle conduit au dérivé carbonylé attendu avec des rendements et des sélectivités (Tableau 1) comparables à ceux décrits dans la littérature pour ce type de transformation utilisant les dérivés du Chrome VI⁽⁷⁹⁾ ou le bioxyde de manganèse^(10,11).



Les alcools benzyliques primaires et secondaires, ainsi que les alcools allyliques, sont rapidement oxydés en aldéhydes (sans aucune trace d'oxydation ultérieure en acides) et cétones correspondants (essais 1 à 5). Les alcools aliphatiques saturés restent pratiquement inchangés (essais 6 à 8), ce qui permet de réaliser l'oxydation sélective des alcools benzyliques ou allyliques en présence d'alcools aliphatiques. Enfin, il faut noter la conservation complète de stéréochimie dans le cas du géraniol (essai 4).

Tableau I : Oxydation d'alcools 2 par le réactif 1 [Réaction (2)]⁽⁶⁾

n° d'essai	<u>2</u>	<u>1</u> <u>2</u>	Température (°C)	Rendement ^{a)} %	Temps (h)
1	C ₆ H ₅ -CH ₂ OH	1,2	Reflux	68 (5,0)	1
2	C ₆ H ₅ -CH ₂ OH	1,5	25	75 (0,0)	12
3		1,0	Reflux	80 (7,5)	4
4		1,0	20	82 (0,0)	3
5		1,2	25	80 (4,0)	2
6		1,2	25	6 (80)	2
7	C ₆ H ₅ -(CH ₂) ₂ CH ₂ OH	1,0	28	0 (30)	2,5
8	CH ₃ -(CH ₂) ₁₀ CH ₂ OH	1,0	Reflux	8 (80)	4

a) Rendement en produit 3 isolé et entre parenthèses, rendement en alcool 2 inchangé.

Bibliographie et Notes.

- 1 - K.W. Wiberg, *Oxidation in Organic Chemistry*, Academic Press Inc., New York, 153 (1965).
- 2 - H.O. House, *Modern Synthetic Reactions*, 2nd ed., W.A. Benjamin, Menlo Park, California, 257 (1972).
- 3 - D. Kramer, *Methoden der Organischen Chemie*, Houben-Weyl, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, VII/2a, 718 (1973).
- 4 - A une solution aqueuse de bromure de méthylène bis(triphénylphosphonium)⁵ (20 mmoles dans 120 ml d'eau) chauffée à 85°C, on ajoute une solution aqueuse chaude de bichromate de potassium (24 mmoles dans 90 ml d'eau). Le réactif 1 précipite dès le début de l'addition. Après refroidissement, il est récupéré par simple filtration, et lavé à l'eau, puis à CH₂Cl₂ (Rdt. = 90-95 %), F. = 128-129°C. Analyse élémentaire (C,H : correcte à 0,2 % près); IR-ν cm⁻¹ 929, 877, 763 et 730, RMN ³¹P :δppm 24,44 (DMSO).
- 5 - J.C. Driscoll et C.N. Matthews, (Monsanto Research Corp.) Brevet, 3, 374, 256 (CL 260-429,9) 19 Mars 1968, Chem. Abst., 69, 36255n (1968).
- 6 - Dans les conditions opératoires précisées dans le tableau 1, on procède à l'oxydation des alcools 2 par le bichromate d'onium 1. Le mélange réactionnel est ensuite versé dans 5 volumes d'éther. Les sels de chrome qui précipitent sont éliminés par filtration. Le filtrat séché (Na₂SO₄) est concentré et débarrassé des traces de sels restants par passage sur une mini colonne de silice. Les analyses quantitatives et qualitatives du mélange réactionnel obtenu sont effectuées par CPV et RMN ¹H en utilisant le bromo-4 anisole comme étalon interne.
- 7 - E.J. Corey et G.W.J. Fleet, *Tetrahedron Lett.*, 4499 (1973).
- 8 - J.M.J. Fréchet, P. Darling et M.J. Farall, *J. Org. Chem.*, 46, 1728 (1981).
- 9 - F.S. Guziec Jr., et F.A. Luzzio, *J. Org. Chem.* 47, 1787 (1982).
- 10 - A.J. Fatiadi, *Synthesis*, 65 (1981).
- 11 - E.F. Pratt, J.F. Van de Castle, *J. Org. Chem.*, 26, 2973 (1961).

(Received in France 5 February 1986)