

Oxydation d'Alcools Benzylques et Allyliques par le système MnO_2 /Bentonite sous irradiation aux micro-ondes ou ultrasons en absence de solvant.

Luis A. Martínez, Olivia García.

Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán-UNAM. Depto. de Ciencias Químicas. Sección de Q,
Orgánica. Campo I. Cuautitlán Izcalli, Edo. de México.

Francisco Delgado.

Escuela Nacional de Ciencias Biológicas-IPN. Depto. Química Orgánica. Prol. de Carpio y Plan de
Ayala. 11340, México, D.F.

Cecilio Alvarez^a, Rocío Patiño.

Instituto de Química-UNAM. Circuito Exterior, Cd. Universitaria, Coyoacán, México, D. F., 04510.

Abstract: A new selective and simple method for benzylic and allylic alcohols oxidation to aldehydes is reported. The oxidation is achieved with MnO_2 /bentonite³/microwave and MnO_2 /bentonite/ultrasound, both in dry medium.

Introduction.

L'oxydation d'alcools en cétones et aldéhydes est sans doute une des transformations les plus courantes. De nos jours, il existe un grand nombre d'agents oxydants pour mener à bien cette transformation; parmi les plus utilisés, nous pouvons citer les dérivés de sels de Cr(VI), Mn(VII), Mn(IV), Pb(IV), Ag(I), etc.^{2,3}. La majorité de ces réactifs requiert l'utilisation de solvants, des temps de réaction relativement longs (plusieurs heures à plusieurs jours) et un excès d'agent oxydant.

MnO_2 est un agent oxydant sélectif qui peut être préparé par diverses méthodes, lesquelles consistent à précipiter le réactif en milieux acides, basiques ou neutres⁴⁻⁶. D'autre part, ces dernières années, ce sont développées de nouvelles procédures qui ont pour objectifs d'améliorer les temps, la sélectivité et les rendements des réactions. Une de ces techniques consiste à déposer les agents oxydants sur divers supports inorganiques^{7,8} (SiO_2 , Al_2O_3 , graphite, célite, argile, etc.). Plus récemment, cette technique fut combinée avec l'utilisation de l'irradiation aux micro-ondes⁹ ou aux ultrasons¹⁰.

Dans notre laboratoire, nous avons utilisé l'une de ces procédures pour oxyder diverses dihydroxydines en pyridines, avec d'excellents rendements, en utilisant le système MnO_2 /bentonite/micro-ondes^{11,12}.

Dans ce travail, nous présentons deux nouvelles méthodes sélectives et simples pour la conversion des alcools benzylques et allyliques en leurs aldéhydes correspondants, utilisant les systèmes: MnO_2 /bentonite/micro-ondes ou MnO_2 /bentonite/ultrasons, les deux en absence de solvant (table 1).

L'oxydation avec le système MnO_2 /bentonite/micro-ondes conduit à des résultats qui vont de moyens à excellents, dans un temps de réaction d'une minute quelles que soient la nature et la position des substituants du noyau aromatique. Dans le cas des alcools allyliques, on obtient des résultats similaires pour l'oxydation sélective de la fonction alcool.

Les données présentées dans la table montrent que le système MnO_2 /bentonite/ultrasons conduit à des résultats similaires à ceux de l'irradiation aux micro-ondes quant à la sélectivité. Cependant, les rendements sont plus faibles dans des temps de réaction de quinze minutes. Néanmoins, les rendements peuvent être augmentés en utilisant des temps de réaction plus longs. D'autre part, le réactif MnO_2 /bentonite peut être réutilisé avec une efficacité identique.

Table 1. Oxydation d'alcools benzylques et allyliques.

ALCOOL	PRODUIT	RENDEMENT ^a (%)		
		MICRO-ONDES ^b	ULTRASONSC ^c	CHAUFFAGE CONVENTIONNEL ^d
Benzylque	Benzaldéhyde	40	15	<3
<i>o</i> -Méthoxy-	<i>o</i> -Méthoxy-	60	45	<3
<i>m</i> -Méthoxy-	<i>m</i> -Méthoxy-	45	38	<3
<i>p</i> -Méthoxy-	<i>p</i> -Méthoxy-	98	66	3
<i>m</i> -Nitro-	<i>m</i> -Nitro-	99	14	<5
Géraniol	Géranial	32	47	-
Nérol	Néral	53	29	-
Cinnamique	Cinnamaldéhyde	100	39	<8

^a Les pourcentages de conversion ont été déterminés par chromatographie en phase vapeur.

^b Temps d'irradiation: une minute; ^c Temps d'irradiation: quinze minutes.

^d Temps de chauffage: une minute. Température 175°C.

Finalement, quand les réactions ont été effectuées par chauffage conventionnel en conservant les mêmes conditions de temps et de température, les résultats obtenus furent extrêmement bas (table 1), comparativement à ceux obtenus par la technique aux micro-ondes, ce qui corrobore que dans cette dernière l'oxydation ne dépend pas exclusivement des facteurs thermiques. De plus, il a été effectué une réaction pour l'alcool *o*-méthoxy-benzylque dans les mêmes conditions de température mais pendant 15 minutes. Le taux de conversion obtenu (14%), nous permet d'affirmer de nouveau que la réaction ne dépend pas uniquement d'effets thermiques.

En conclusion, l'oxydation des alcools benzylques et allyliques par le système MnO₂/bentonite, en absence de solvant, induite par l'irradiation aux micro-ondes ou ultrasons est une nouvelle méthode simple et sélective pour la préparation des benzaldéhydes et aldéhydes α,β -insaturés dans des temps de réaction courts.

Partie expérimentale

Dans une expérience type, $4,63 \cdot 10^{-3}$ moles de l'alcool ont été mis dans un tube en verre scellé avec 5 g du système MnO₂/bentonite¹¹ et irradiés dans un four à micro-ondes (Modèle Kenmore DMR-604, 2450 MHz, T_{max} = 175°C) pendant une minute. Le même procédé a été utilisé pour les ultrasons (Branson 200W) pendant quinze minutes. A la fin de l'irradiation, le mélange réactionnel a été extrait à l'acétate d'éthyle et filtré sur célite. Les pourcentages de conversion ont été déterminés par chromatographie en phase vapeur (Hewlett-Packard, Modèle 5890/1 FID) sur le brut réactionnel. Les aldéhydes ont été purifiés par chromatographie sur colonne et caractérisés par leurs données spectroscopiques.

Remerciements. Nous remercions le CONACyT (México), pour son support financier.

† Contribution No.1179 de l'Institut de Chimie de l'Université Nationale Autonome de México.

Bibliographie

1. Salmón, M., Angeles, E., Miranda, R., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1990, 1188-1190.
2. Bowden, K., Heilbron, I. M., Jones, E. R. H., Weedon, B.C. L., *J. Chem. Soc.*, 1946, 39-45.
3. McKillop, A., Young, D. W., *Synthesis*, 1979, 401-422.
4. Attenburrow, J., Cameron, A. F., Chapman, J. H., Evans, R. M., Jansen, A. B. A., Walker, T., *J. Chem. Soc.*, 1952, 1094-1111.
5. Golman, I. M., *J. Org. Chem.*, 1969, 34, 1979-1981.
6. Carpino, L. A., *J. Org. Chem.*, 1970, 35, 3971-3972.
7. Fatiadi, J. A., *Synthesis*, 1976, 65-104.
8. Fatiadi, J. A., *Synthesis*, 1976, 133-167.
9. Gutiérrez, E., Loupy, A., Bram, G., Ruiz-Hitzky, G., *Tetrahedron Lett.*, 1989, 30, 945-948.
10. Varma, R. S., Kabalka, G. W., *Heterocycles*, 1985, 23, 139-141.
11. Alvarez, C., Delgado, F., García, O., Medina, S., Márquez, C., *Synth. Commun.*, 1991, 21, 619-624.
12. Delgado, F., Alvarez, C., García, O., Penieres, G., Márquez, C., *Synth. Commun.*, 1991, 21, 2137-2141.