

I - OXYDATION CATALYTIQUE DES HYDROXYMETHYL-2 PHENOLS PAR DES SYSTEMES $M^nCl_n/M^o/O_2$ ($M = Cu, Fe$)

Daniel Sparfel*, Joële Baranne-Lafont, Nguyen Kim Cuong
Patrice Capdevielle et Michel Maumy

Laboratoire de Recherches Organiques de l'E.S.P.C.I. et de
l'Université Pierre et Marie Curie, associé au CNRS,
10 rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05, France.

(Received in Belgium 16 October 1989)

Abstract : *New oxygen-activating systems for dehydrogenation of 2-hydroxymethyl phenols **1** ($a: R = tBu$; $b: R = CH_3$; $c: R = H$) to the corresponding salicylaldehydes **3** are described. These systems are composed of a transition metal ($M^o = Fe^o$ or Cu^o), a transition metal ion ($M^nCl_n = Fe^{II}Cl_2$ or $Cu^I Cl$) in catalytic amount and molecular oxygen. The most active systems are $Fe^o/FeCl_2/O_2/CH_3OH$ and $Cu^o/CuCl + FeCl_2/O_2/CH_3OH$. Based on all the results so far obtained a mechanistic hypothesis is proposed.*

De nombreux réactifs réalisent l'oxydation d'alcools primaires (notamment benzyliques) en aldéhydes, toutefois cette évolution est très souvent accompagnée d'une oxydation ultérieure des aldéhydes en acides carboxyliques. Une grande variété d'oxydants (eau oxygénée, hypochlorite de sodium¹, etc...) ainsi que des conditions expérimentales particulières (phase gazeuse², transfert de phase³ etc...) ont été utilisées pour éviter cette réaction parasite. Ces techniques améliorent notablement les rendements mais ne permettent pas de traiter les molécules bifonctionnelles comportant une fonction sensible telle qu'un phénol. Cependant, il a été montré récemment que certains métaux (Pd^4 , Cr^5 , $Fe^{6,7}$, etc...), en présence d'oxygène moléculaire, réalisent des oxydations sélectives. Ces résultats nous ont incités à entreprendre une étude dans cette voie.

Nous présentons ici un système original d'oxydation catalytique $M^o/\epsilon M^nCl_n/O_2/CH_3OH$ ($M^o = Fe^o$ ou Cu^o) qui permet d'oxyder sélectivement la fonction alcool primaire des saligénols, **1**, via les complexes **2** de Fe^{III} ou de Cu^{II} , en aldéhydes salicyliques, **3**, Schéma 1, avec de bons rendements et ce, sans oxyder le noyau phénolique. Ce travail a été annoncé dans une note préliminaire⁸.

RESULTATS

Pour cette étude nos essais ont été réalisés selon une procédure standard (voir partie expérimentale).

La réaction est toujours effectuée dans un récipient en pyrex : ballon (à pression normale) ou revêtement intérieur d'un réacteur à pression en acier inox (pour les essais sous pression moyenne, 2 à 8 bars). Les meilleurs résultats sont obtenus dans le méthanol, toutefois la réaction est encore possible dans un solvant

tel que l'acétonitrile bien qu'avec des taux de transformation inférieurs. Les métaux (Fe° ou Cu°) sont utilisés en poudre fine et en excès. Les chlorures anhydres de ces métaux sont introduits en quantité catalytique (0,1 équivalent). Dans ces conditions, l'oxydation des trois saligénols **1a** ($\text{R} = \text{tBu}$), **1b** ($\text{R} = \text{CH}_3$) et **1c** ($\text{R} = \text{H}$) conduit, après hydrolyse acide des complexes métalliques **2** stables formés, aux trois aldéhydes salicyliques **3a**⁹, **3b**¹⁰ et **3c**, selon le Schéma 1. Les complexes de type **2** sont isolables après filtration puis concentration du solvant. Dans le cas du cuivre ($\text{R} = \text{tBu}$) le complexe est vert, fond à 230 °C et les résultats de la microanalyse sont en accord avec la formule $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{Cu}$, correspondant à la structure **2** ; dans celui du fer, jusqu'à présent l'isolement du complexe ne nous a pas permis d'obtenir des cristaux purs, de ce fait les résultats de l'analyse ne sont pas reproductibles, empêchant ainsi d'établir avec certitude la formule de ce complexe.

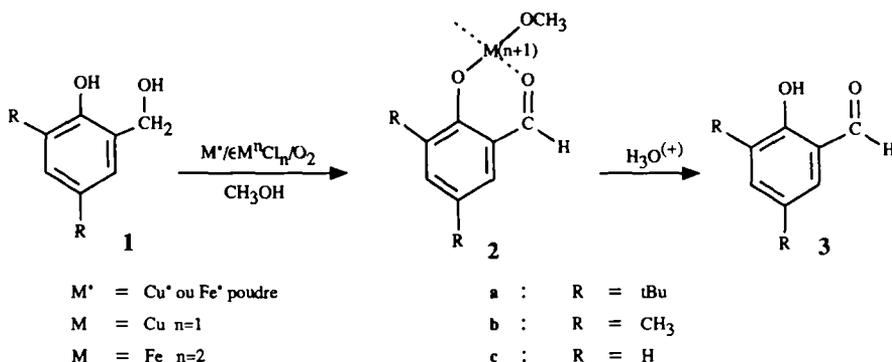


Schéma 1

1° Cas de **1a** ($\text{R} = \text{tBu}$)

Le tableau 1 rassemble les principaux résultats obtenus lors de la transformation de l'alcool-phénol **1a** en aldéhyde **3a**. Les essais 1 à 7 indiquent que l'oxydation est catalysée par un sel de fer ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ ou $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_3$) en présence de fer métallique (Fe°) et d'oxygène moléculaire dans le méthanol.

Cette deshydrogénation est aussi favorisée par une élévation de température (essais 1, 4), en effet le taux d'oxydation passe de 4 % (20 °C) à plus de 80 % lorsqu'on opère à 70 °C. L'éther phénolique **4a**, obtenu à partir de **1a**, n'apparaît que dans des conditions très particulières : absence d'oxygène, système sans fer ou chauffage sous pression (essais 5 à 7). Dans les essais 5 et 6 les chlorures de fer agissent sans doute comme des acides de Lewis permettant ainsi l'éthérification de **1a** par le méthanol. On peut supposer que le saligénol **1a** se transforme thermiquement en quinométhane **9a** sur lequel s'additionne le méthanol selon un mécanisme déjà proposé¹¹ (Schéma 2). Le changement de la nature du métal ou du catalyseur entraîne des modifications notables dans les rendements de transformation et, éventuellement dans la structure des produits identifiés (Schéma 3). Ainsi dans les mêmes conditions de température et de pression si on substitue le couple $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\circ}$ à $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\circ}$ (essai 8) le rendement en aldéhyde **3a** diminue notablement au profit de la formation de deux produits d'oxydation du noyau phénolique, la paraquinone **5a**¹² et la diènone **8a**¹³, composés déjà décrits. Ces deux produits ont pour origine probable des évolutions monoélectroniques (autoxydations) identiques à celles déjà rencontrées lors des oxydations de phénols^{9,12,13}.

Tableau 1

Oxydation catalytique de l'hydroxyméthyl-2 ditertiobutyl-4,6 phénol

Conditions opératoires ^a						Produits ^b (Rdt %)				
Essai n°	Oxydant [P(atm)]	Température (°C)	Durée (heures)	Catalyseur	Métal	1a	3a	4a	5a	8a
1	O ₂ [1]	20	60	Fe ^{II}	Fe ⁰	94	4			
2	O ₂ [6]	20	96	Fe ^{II}	Fe ⁰	89	6			
3	O ₂ [6]	70	48	Fe ^{II}	Fe ⁰		79			
4	O ₂ [6]	70	48	Fe ^{III c}	Fe ⁰		82			
5	Ar [5]	70	48	Fe ^{II}	Fe ⁰	34		63		
6	O ₂ [1]	20	120	Fe ^{III c}		80		13		
7	air [1]	70	48			28		67		
8	O ₂ [6]	50	48	Cu ^I	Cu ⁰		34		21	22
9	O ₂ [8]	20	96	Cu ^I	Fe ⁰		75			
10	O ₂ [1]	20	48	Fe ^{III}	Cu ⁰		80			
11	O ₂ [8]	20	96	Fe ^{II}	Cu ⁰		56		17	
12	O ₂ [1]	20	48	Fe ^{II} +Cu ^I	Cu ⁰		94			
13	O ₂ [1]	20	48	Cu ^I +Fe ^{II}	Fe ⁰	59	41			

a) le solvant utilisé est toujours le méthanol

b) les rendements sont calculés à partir de produits isolés

c) on peut indifféremment utiliser Fe^{II} ou Fe^{III} car nous avons vérifié que la réaction $2 \text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_3 + \text{Fe}^{\text{0}} \rightarrow 3 \text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ est très rapide dans ces conditions.

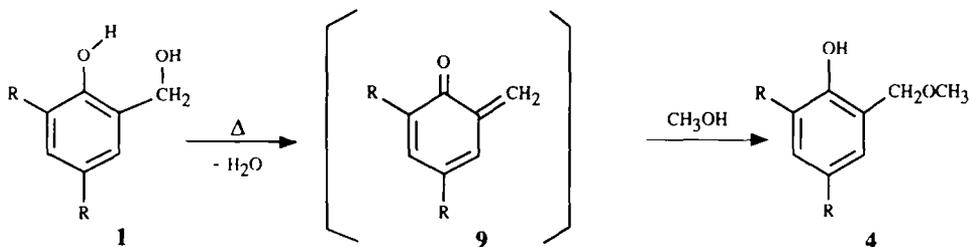


Schéma 2

De tous les systèmes bi-métalliques mixtes possibles (essais 9 à 13) associant les deux métaux dans les diverses combinaisons ($M^0/M^{\text{n}}\text{Cl}_n$), le meilleur (essai 12) se révèle être $\text{Cu}^{\text{I}}+\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{0}}$, on obtient alors 94 % de 3a dans des conditions très douces (20 °C, P = 1 atm.).

En résumé, du tableau 1 on peut tirer quelques observations : les couples $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{0}}$, $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{0}}$, $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Cu}^{\text{0}}$, $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Fe}^{\text{0}}$ et $\text{Cu}^{\text{I}}+\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{0}}$ sont capables d'activer catalytiquement l'oxygène moléculaire et d'effectuer une

oxydation douce et sélective d'un alcool primaire sans oxyder le noyau phénolique. De plus, si le couple n'est pas suffisamment réactif une élévation légère de température couplée à une augmentation de la pression d'oxygène permet d'accéder presque quantitativement à l'aldéhyde **3a**.

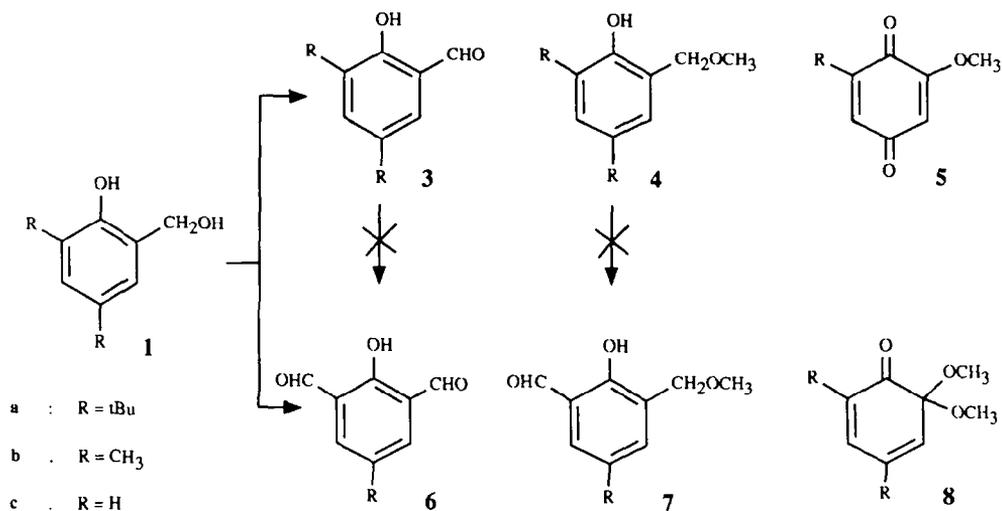


Schéma 3

2° Cas de **1b** (R = CH₃)

Tableau 2

Oxydation catalytique de l'hydroxyméthyl-2 diméthyl-4,6 phénol

Essai n°	Conditions opératoires				Produits (Rdt %)					
	Oxydant [P(atm.)]	Temp. (°C)	Durée (heures)	Catalyseur	Metal	1b	3b	4b	6b	7b
14	O ₂ [1]	20	72	Fe ^{III}	Fe°	35	27	37		
15	O ₂ [1]	20	72	Fe ^{II}	Fe°	76	10			
16	O ₂ [1]	20	120	Fe ^{III}		69		27		
17	O ₂ [1]	20	72	Cu ^I	Fe°	70	7			5
18	O ₂ [1]	20	72	Fe ^{II}	Cu°		26		3	8

L'ensemble des essais du tableau 2 indique une différence de comportement entre les deux composés **1a** ($R = tBu$) et **1b** ($R = CH_3$) ; en effet pour conserver la sélectivité lors de l'oxydation en aldéhyde **3b**, il est nécessaire d'utiliser un couple homogène tel que Fe^{II}/Fe° ou Fe^{III}/Fe° , car les couples bi-métalliques mixtes (essais 17, 18) entraînent ici une oxydation supplémentaire du méthyle en ortho du phénol, en aldéhyde **6b**¹⁴ et **7b** (non décrit). Nous avons vérifié que, contrairement à ce qui pouvait paraître vraisemblable, les composés **3b** et **4b** ne sont pas les précurseurs respectivement de **6b** et **7b** car dans les mêmes conditions expérimentales ils demeurent inchangés.

3° Cas de **1c** ($R = H$)

Tableau 3

Oxydation catalytique de l'hydroxyméthyl-2 phénol

Essais n°	Conditions opératoires					Produits(Rdt %)		
	Oxydant [P(atm.)]	Temp. (°C)	Durée (heures)	Catalyseur	Métal	1c	3c	4c
19	O ₂ [6]	70	24	Fe ^{II}	Fe [°]		36	25
20	O ₂ [1]	20	72	Fe ^{III}	Fe [°]	40	17	16
21	O ₂ [1]	20	72	Fe ^{II}	Fe [°]	58	5	
22	O ₂ [1]	20	120	Fe ^{III}		81		11
23	O ₂ [6]	70	24	Cu ^I	Fe [°]		59 ^a	

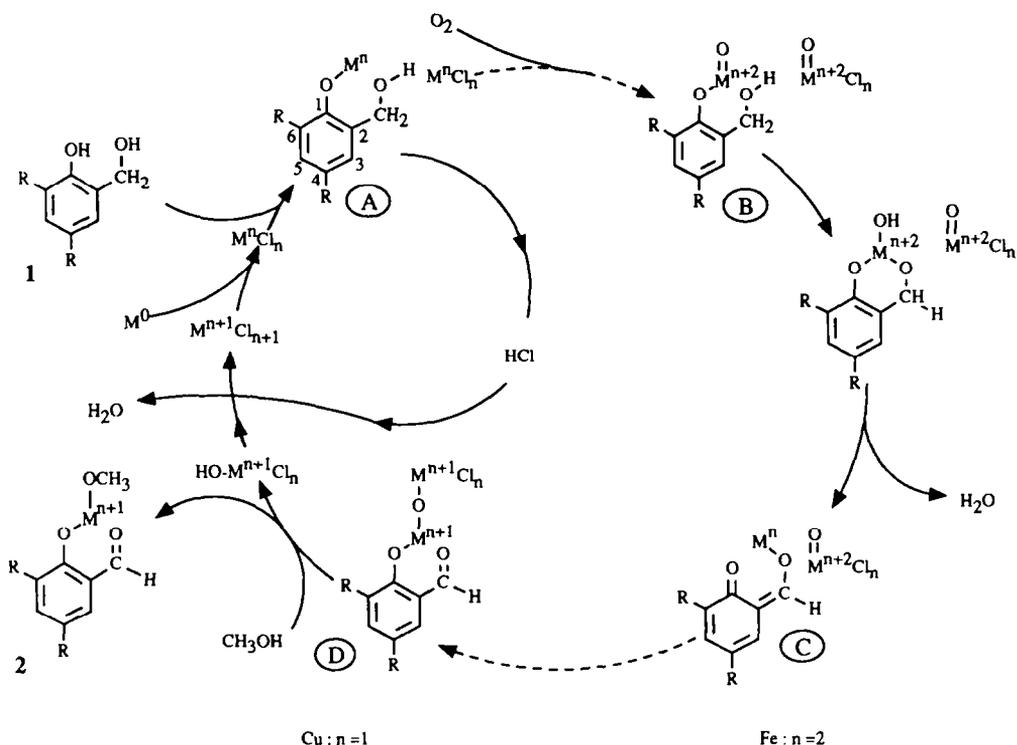
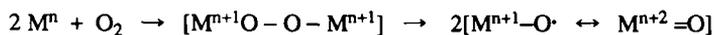
a) **3c** est le seul produit isolé d'un mélange résineux

La comparaison des résultats de l'oxydation des composés **1a** et **1c** montre des analogies de comportement vis-à-vis des différents systèmes d'oxydation. Ainsi le couple Fe^{II}/Fe° initie toujours l'oxydation sélective en aldéhyde **3c** dont le rendement augmente en chauffant sous pression d'oxygène (Tableau 3). Cependant l'apport énergétique supplémentaire accroît la formation parasite d'éther **4c**. Le couple Cu^I/Fe° se révèle être efficace (essai 23), comme dans la série t-butylque (essai 9), pour oxyder **1c** en **3c**.

DISCUSSION

Les résultats expérimentaux nous conduisent à proposer un cycle catalytique (Schéma 4) dans lequel la première étape consiste en la formation d'un phénate métallique **A** de plus basse valence (Fe^{II} ou Cu^I) et d'acide chlorhydrique par la réaction du saligénol **1** avec le catalyseur (chlorure de Fe^{II} ou de Cu^I). Il est à noter que cette salification est ici possible dans un solvant protique comme le méthanol car ces phénates sont fortement stabilisés par chélation avec l'hydroxyle du $-CH_2-OH$ et ne sont plus méthanolisables. Les phénates

non chélatés ne peuvent pas être préparés dans le méthanol mais seulement dans des solvants aprotiques polaires comme l'acétonitrile¹⁵. La réaction de l'oxygène moléculaire fondamental avec les espèces ferreuses ou cuivreuses est aujourd'hui classique :



Cycle catalytique de l'oxydation des saligénols

Schéma 4

Les espèces réactives métal-oxo formées qui sont des oxydants à deux électrons ($M^{n+2}=O$), dénommées *ferryle* ($Fe^{IV}=O$) ou *cupryle* ($Cu^{III}=O$), ont fait l'objet de quelques études. Les intermédiaires ($Fe^{IV}=O$), d'abord postulés¹⁶ ont été ensuite mis en évidence selon des méthodes spectroscopiques telles que UV¹⁷ RAMAN¹⁸, EXAFS¹⁹ et RMN, au cours d'études d'oxygénation des porphyrines de fer²⁰ et de l'évolution des peroxydases (HRP)²¹ ; quant aux intermédiaires *cupryles* [$Cu^{III}=O$] ils ont été suggérés au cours de l'ortho-hydroxylation des phénols²², de l'oxydation des alcools²³, ou de la décarboxylation oxydante des acides²⁴. Dans le cycle catalytique proposé (Schéma 4), ces mêmes espèces B *ferryles* ou *cupryles* peuvent présenter une évolution intramoléculaire : processus redox à deux électrons qui mobilise un proton benzylique et entraîne la formation d'un énol du salicylaldéhyde C. Des complexes μ -oxo de Cu^{II} ou de Fe^{III} et de salicylaldéhyde D sont alors formés selon l'équation redox : $M^n + M^{n+2} \rightarrow 2 M^{n+1}$ et réagissent avec le

solvant protique pour fournir les complexes méthoxylés finaux **2** et les espèces basiques $M^{n+1}OH-Cl_n$ qui neutralisent l'acide chlorhydrique formé à la première étape :



Dans la dernière étape du cycle, le chlorure $M^{n+1}Cl_{n+1}$ ($Fe^{III}Cl_3$ ou $Cu^{II}Cl_2$) est réduit par le métal M^0 pour régénérer le catalyseur M^nCl_n qui est ainsi disponible pour la réutilisation dans le cycle catalytique. Nous avons vérifié indépendamment que cette réduction est une réaction rapide dans le méthanol ou l'acétonitrile. Dans ce système oxydant l'apport d'électrons est donc réalisé par le métal ($M^0 = Fe^0$ ou Cu^0) qui est consommé en quantité stoechiométrique.

En conclusion, en comparaison avec les systèmes déjà décrits dans la littérature les systèmes $[Fe^{II}/Fe^0/O_2/CH_3OH]$, $[Cu^I+Fe^{II}/Cu^0/O_2/CH_3OH]$ se révèlent être des agents efficaces et sélectifs de déshydrogénation des saligénols en salicylaldéhydes. Ils offrent un grand nombre d'avantages par rapport aux méthodes connues. Ainsi les réactifs : métaux, catalyseurs, oxygène et le solvant sont classiques et peu coûteux. L'oxygène peut même être remplacé sans inconvénient majeur par l'air ; la température et la pression lorsqu'elles favorisent la réaction ne sont jamais excessives. L'originalité essentielle de ce système consiste dans le "blocage" du produit d'oxydation de manière quantitative sous forme d'un complexe métallique stable qui le soustrait aux oxydations ultérieures.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres IR ont été enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer 297. Les spectres de RMN 1H ont été enregistrés sur un spectromètre Varian EM 390 et les spectres de RMN ^{13}C sur un spectromètre VARIAN FT 80 en utilisant, dans tous les cas, le TMS comme référence interne (δ en ppm avec $\delta_{TMS} = 0$). Les spectres de masse ont été enregistrés sur un spectrographe MS 30 AET sous 70 eV. Les points de fusion ont été déterminés de manière instantanée au banc chauffant de Köfler. Les chromatographies sur couche mince (CCM) ont été effectuées sur gel de silice "Merck GF 254" (plaque 20 x 20 cm, e = 1 mm).

Matières premières utilisées :

Fe : en poudre, gold label, 99,99 %, Aldrich ; Cu : en poudre, Prolabo ; $FeCl_2$ anhydre Ventron ; $FeCl_3$ anhydre, CuCl anhydre : Aldrich.

Préparation des saligénols

Les saligénols **1** ont été préparés selon des méthodes précédemment décrites : **1a**⁹, **1b**⁹, **1c** est commercial (Aldrich).

Technique générale d'oxydation :

. Appareillage

A. pour les réactions effectuées à pression atmosphérique : un ballon tricol équipé d'un réfrigérant, d'un barbotage d'oxygène et d'une agitation magnétique.

B. pour les réactions sous pression d'oxygène : un réacteur haute pression pour plateau magnétique chauffant type RPM 3003, en acier inox marque Sotalem, volume 150 cm³, pression d'oxygène utilisée 6 à 8 At, agitation magnétique. L'intérieur du réacteur est équipé d'un bécber en pyrex dans lequel sont placés les réactifs.

. Mode opératoire

A une solution de 1 mmole de saligénol **1** dans 20 ml de méthanol on ajoute 9 mat.g de métal (Fe⁰, Cu⁰) et 0,1 mmole de catalyseur (FeCl₂, FeCl₃, CuCl) ; les conditions réactionnelles sont données dans les tableaux 1, 2 et 3.

En fin de réaction on ajoute au mélange réactionnel une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 10 % jusqu'à pH 1. On extrait à l'éther. Les constituants des mélanges organiques obtenus après évaporation du solvant sont séparés par chromatographie sur couche mince (CCM) de gel de silice, éluant C₆H₁₂/CH₂Cl₂ 1-1.

identification des salicylaldehydes 3

3a F_{inst} = 62-63°C (sublimation), [F = 58-60°C d'après⁹], IR, RMN. **3b** F_{inst} = 10°C, [F = 11°C d'après¹⁰]; IR (KBr) ν cm⁻¹ : 1655 (C=O), 1470, 1039; RMN ¹H (CDCl₃) : 2,20 et 2,25 (s, 3H, CH₃) ; 7,15 (d, 2 H arom.) ; 9,86 (s, 1H, CHO) ; RMN ¹³C (CDCl₃) : C₁ 157,9 ; C₂ 119,8 ; C₃ 130,9 ; C₄ 128,5 ; C₄-CH₃ 14,9 ; C₅ 139,1 ; C₆-CH₃ 20,2 ; CHO 196,7.

ditert-butyl-2,4 méthoxyméthyl-6 phénol, 4a

Une solution de 468 mg de **1a** dans 40 ml de méthanol est chauffée dans le réacteur haute pression à 70 °C pendant 48 heures. Par CCM on sépare 28 % de **1a** n'ayant pas réagi et 67 % de **4a**.

Cristaux incolores, F_{inst} = 48-49°C ; Analyse : C₁₆H₂₈O₂ : Trouvé % C 76,92 H 10,76, Calculé % C 76,75 H 10,47 ; IR (KBr) ν cm⁻¹ : 3370 (OH), 1480, 1082 ; RMN ¹H (CDCl₃) : 1,23 (s, 9H, t-Bu) ; 1,37 (s, 9H, t-Bu) ; 3,38 (s, 3H, OCH₃) ; 4,58 (s, 2H) ; 6,83 et 7,23 (d, 1H arom., J_{3,5} = 3 Hz) ; 7,55 (s, 1 OH) ; spectre de masse : M calc = 250,16 ; m⁺/e = 250 (M⁺, 70 %) ; 218 (10 %) ; 203 (100 %) ; 189 (10 %).

tert-butyl-2 méthoxy-6 benzoquinone-1,4, 5a¹²

Cristaux jaunes, F_{inst} = 84-85 °C [F = 84-85°C d'après¹²] ; IR (KBr) ν cm⁻¹ : 1678, 1640, 1590, 1230 ; RMN ¹H (CDCl₃) : 1,25 (s, 9H) ; 3,77 (s, 3H, OCH₃) ; 5,83 (d, 1H quinonique) ; 6,48 (d, 1H quinonique) ; RMN ¹³C (CDCl₃) : C₁=O 181,5 ; C₂ 154,0 ; C₃ 132,2 ; C₄=O 187,9 ; C₅ 106,1 ; C₆ 159,4 ; OCH₃ 56,4 ; >C 35,2 ; C(CH₃)₃ 29,1.

ditert-butyl-2,4 diméthoxy-6,6 cyclohexadiène-2,4 one, 8a¹¹

Huile jaune, a été identifiée par comparaison du spectre RMN avec celui décrit par¹¹

méthoxyméthyl-2 diméthyl-4,6 phénol, 4b

Huile incolore. **Analyse** : $C_{10}H_{14}O_2$: Trouvé % C 72,13 H 8,67 ; Calculé % C 72,26 H 8,49 ; **IR** (KBr) vcm^{-1} : 3390 (-OH), 1485, 1085 ; **RMN**^{1H} (CDCl_3) : 2,15 (s, 6H, 2 CH_3) ; 3,20 (s, 3H, OCH_3) ; 4,51 (s, 2H, CH_2) ; 6,60 et 6,82 (d, 1H arom.) ; 7,28 (s, 1 OH. phénol) ; **RMN**^{13C} (CDCl_3) : C_1 152,1 ; C_2 125,1 ; C_3 126,2 ; C_4 128,4 ; C_5 131,4 ; C_6 121,1 ; CH_2 74,3 ; CH_3 para 15,6 ; CH_3 ortho 20,3 ; CH_3O 58,1.

hydroxy-2 méthyl-5 isophthalaldéhyde, 6b¹⁴

Cristaux incolores, $F_{\text{inst}} = 132\text{-}133$ °C (CH_3OH), [$F = 133,5$ °C d'après¹⁴] ; **IR** (KBr) vcm^{-1} : 1690, 1655 (CHO), 1470, 1350 ; **RMN**^{1H} (CDCl_3) : 2,31 (s, 3H, CH_3) ; 7,90 (d, 2H arom.) ; 9,85 et 10,0 (s, 1H, CHO) ; **RMN**^{13C} (CDCl_3) : C_1 119,6 ; $C_1\text{-CHO}$ 196,2 chélaté avec OH ; C_2 164,8 ; C_3 128,5 ; $C_3\text{-CHO}$ 189,4 ; C_4 137,0 ; C_5 128,8 ; C_6 134,5 ; CH_3 14,9.

hydroxy-2 méthoxyméthyl-3 méthyl-5 benzaldéhyde, 7b

Huile incolore. **Analyse** $C_{10}H_{12}O_3$ Trouvé % C 66,35 H 6,91 ; Calculé % C 66,65 H 6,71 ; **IR** (KBr) vcm^{-1} : 1660 (C=O), 1468, 1095 ; **RMN**^{1H} (CDCl_3) : 2,25 (s, 3H, CH_3) ; 3,31 (s, 3H, OCH_3) ; 4,34 (s, 2H, CH_2) ; 7,32 (s, 2H arom.) ; 9,88 (s, 1H, CHO) ; **RMN**^{13C} (CDCl_3) : C_1 119,7 ; C_2 159,6 ; C_3 127,1 ; C_4 137,6 ; C_5 129, ; C_6 130,5 ; CHO 196,6 ; CH_2 73,8 ; OCH_3 58,1 ; CH_3 15,0.

méthoxyméthyl-2 phénol, 4c²⁵

Huile. [$E_b : 128\text{-}130$ °C à 40 mm Hg d'après²⁵] ; **IR** (KBr) vcm^{-1} : 3360 (-OH), 1460, 1080 ; **RMN**^{1H} (CDCl_3) : 3,40 (s, 3H, OCH_3) ; 4,6 (s, 2H, CH_2) ; 7,1 (m, 4H arom.) ; **RMN**^{13C} (CDCl_3) : C_1 156,3 ; C_2 122,0 ; C_3 129,5 ; C_4 119,9 ; C_5 128,2 ; C_6 116,5 ; CH_2 74,2 ; OCH_3 58,2.

REFERENCES

1. Sheldon, R.A.; Kochi, J.K. *Metal catalyzed oxidation of organic compounds*, Academic Press, New-York, **1981**, 33.
2. Heyns, K.; Paulsen, H. *Angew. Chem.*, **1957**, 69, 900.
3. Johnstone, R.A.W.; Wilky, A.H.; Entwistle, I.D. *Chem. Rev.*, **1985**, 85, 129.
4. Choudary, B.M.; Prabhakar Reddy, N.; Lakshmi Kantam, M.; Zafar Jamil, *Tetrahedron Lett.*, **1985**, 26, 6257.
5. Corey, E.J.; Barrette, E.P.; Magriotis, P.A. *Tetrahedron Lett.*, **1985**, 26, 5855.
6. Barton, D.H.R.; Halley, F.; Ozbalik, N.; Young, E.; Balavoine, G.; Gref, A.; Boivin, J. *New J. Chem.*, **1989**, 13, 177.
7. Karasevich, E.I.; Khenkin, A.M.; Shilov, A.E. *J. Chem. Soc., Chem. Com.*, **1987**, 731.
8. Capdevielle, P.; Baranne-Lafont, J.; Sparfel, D.; Cuong, N.K.; Maumy, M. *J. Mol. Cat.*, **1988**, 47, 59.
9. Claus, P.; Schilling, P.; Gratzl, J.S.; Kratzl, K. *Monatsh. Chemie*, **1972**, 103, 1178.
10. Anselmino, O. *Chem. Ber.*, **1902**, 35, 4099.
11. Gardner, P.D.; Sarrafzadeh, H.R.; Rand, L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, 81, 3364.

12. Hewgill, F.R.; Kennedy, B.R.; Kilpin, D. *J. Chem. Soc. [C]*, **1965**, 2904.
13. Hewitt, D.G. *J. Chem. Soc. [C]*, **1971**, 2967.
14. Ullmann, F.; Brittner, K. *Chem. Ber.*, **1909**, 42, 2539.
15. Capdevielle, P.; Maumy, M. *Tetrahedron Lett.*, **1982**, 23, 1577.
16. (a) Hammond, G.; Wu, C.H.S. *Adv. Chem. Ser.*, **1968**, 77, 186.
(b) Groves, J.T.; Mc Cluskey, G.A. in W.S. Caughey (ed.) *Biochemical and Clinical Aspects of oxygen*, Academic Press, New York, **1979**, 277.
(c) Der-Hang Chin; del Gaudio, J.; La Mar, G.N.; Balch, A.L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 5486.
17. Groves, J.T.; Watanabe, Y. *Inorg. Chem.*, **1987**, 26, 785.
18. Schappacher, M.; Chottard, G.; Weiss, R. *J. Chem. Soc., Chem. Com.*, **1986**, 93.
19. (a) Dawson, J.H.; Kau, L.S.; Penner-Hahn, J.E.; Sono, M.; Eble, K.S.; Bruce, G.S.; Hager, L.P.; Hodgson, K.O. *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 8114.
(b) Penner-Hahn, J.E.; Eble, K.S.; Mc Murry, T.J.; Renner, M.; Balch, A.L.; Groves, J.T.; Dawson, J.H.; Hodgson, K.O. *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 7819.
20. Balch, A.L.; Chan, Y.W.; Cheng, R.J.; La Mar, G.N.; Latos-Grazynski, L.; Renner, M.W. *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 7779.
21. La Mar, G.N.; De Ropp, J.S.; Latos-Grazynski, L.; Balch, A.L.; Johnson, R.B.; Smith, K.M.; Parish, D.W.; Cheng, R.J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 1535.
22. Capdevielle, P.; Maumy, M. *Tetrahedron Lett.*, **1982**, 23, 1573.
23. Capdevielle, P.; Audebert, P.; Maumy, M. *Tetrahedron Lett.*, **1984**, 25, 4397.
24. Toussaint, O.; Capdevielle, P.; Maumy, M. *Tetrahedron Lett.*, **1984**, 25, 3819.
25. Thiele, J.; Dimroth, O. *Ann. der Chemie*, **1899**, 305, 102.