

SUR L'UTILISATION DE L'ION CHROMATE COMME AGENT OXYDANT DANS LA SYNTHÈSE DE COMPOSÉS CARBONYLES À PARTIR DE DÉRIVÉS HALOGENÉS ACTIFS

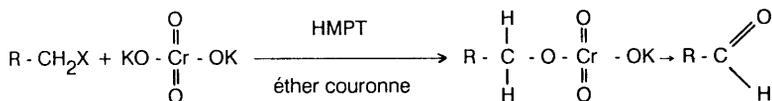
Vu Moc Thuy et Pierre Maitte
 Laboratoire de Chimie des Hétérocycles, Université Pierre et Marie Curie,
 4, Place Jussieu, 75230 Paris Cédex 05

Received : 09/02/1989 - Accepted : 20/02/1989

ABSTRACT

The reaction between activated alkyl halides and K_2CrO_4 in DMF or DMSO provides a convenient synthetic route to corresponding carbonyl compounds.

L'oxydation des halogénures primaires en aldéhydes par emploi d'un ion chromate comme agent nucléophile a été rapportée par Cardillo et Coll.⁽¹⁾. La réaction, effectuée dans l'hexaméthylphosphotriamide (H.M.P.T.) avait été effectuée en présence d'un équivalent d'éther couronne.



Nous avons observé que l'on peut obtenir des résultats d'oxydation comparables en utilisant des solvants tels que le diméthylformamide (DMF) ou le diméthylsulfoxyde (DMSO) et ceci en l'absence d'éther couronne. A cet effet, nous devons noter que l'oxydation par le DMSO a été étudiée^(2,3,4). Cependant, cette oxydation exigeait la transformation préalable du dérivé halogéné en tosylate⁽⁴⁾ ou l'adjonction d'un sel d'argent soluble⁽⁵⁾.

Nos résultats et essais comparatifs sont rassemblés dans les tableaux I et II.

TABLEAU I.

(Solvant : DMF)

Halogénés RX	Température	Durée	Carbonylés isolés	Rdt %
Bromométhyl benzène	120°C	3 h.	Benzaldéhyde	80,6
Chlorométhyl benzène	120°C	6 h.	Benzaldéhyde	80
Bromoéthyl-1 benzène	120°C	2 h.	Acétophénone	90

TABLEAU II.

(Solvant : DMSO)

Halogénés	K_2CrO_4	T°C	Durée	Carbonylés	Rdt %	Réf.
Chloroéthyl-1 benzène	non	100	10 h.	Acétophénone	58	4
Bromoéthyl-1 benzène	non	120	4 h. 1/2	Acétophénone	traces	
Bromoéthyl-1 benzène	oui	120	1 h.	Acétophénone	90	
Bromoéthyl benzène	oui	120	1 h. 1/2	Benzaldéhyde	78	
Chlorométhyl benzène	oui	120	2 h.	Benzaldéhyde	80	

Il est à remarquer que seuls les composés à halogène mobile subissent l'oxydation. Les rendements en composés carbonylés obtenus sont pratiquement identiques dans les deux solvants. Mais l'oxydation est plus rapide dans le DMSO.

Modes opératoires généraux

Ils sont exposés, chaque cas, sur un exemple particulier.

A) Dans le DMF

Un mélange de 1,0 g (0,006 mol) de bromométhyl benzène, de 4,2 g (0,022 mol) de K_2CrO_4 dans 20 ml de DMF est porté sous bonne agitation, à 120°C pendant 3 h. Après filtration sur célite, le filtrat est traité par 50 ml d'eau. Les extraits à l'éther (2 x 50 ml) réunis sont lavés à l'acide chlorhydrique dilué (1 x 30 ml) puis à l'eau et séchés sur sulfate de magnésium. L'élimination du solvant donne le produit pratiquement pur.

B) Dans le DMSO

Un mélange de 2,7 g (0,014 mol) de bromoéthyl-1 benzène⁽⁶⁾ et de 4,2 g (0,022 mol) de K_2CrO_4 dans 20 ml de DMSO est porté sous bonne agitation à 120°C durant 1 h. Après filtration sur célite, le filtrat est extrait à l'éther. Les phases étherées réunies sont lavées soigneusement à l'eau, séchées sur sulfate de magnésium et évaporées. On obtient un rendement de 90% en acétophénone.

Les produits obtenus sont identifiés par comparaison avec des échantillons authentiques et par examen de leurs spectres IR et de RMN¹H.

En conclusion, dans le cadre de nos travaux sur la simplification des méthodes classiques⁽⁸⁾, nous proposons une transformation du groupe -CHX- en >C=O , X étant un halogène activé, qui a le mérite d'être assez simple, peu onéreuse et efficace. Une commodité plus grande pourrait être apportée par l'immobilisation des oxydants, que nous étudions actuellement.

REFERENCES

1. G. Cardillo, M. Orena et S. Sandri, J.C.S. Chem. Comm. 190 (1976).
2. N. Kornblum, J.W. Powers, G.J. Anderson, W.J. Jones, H.O. Larson, O. Levand et W.M. Weaver, J. Amer. Chem. Soc. 79, 6562 (1957).
3. N. Kornblum, W.J. Jones et G.J. Anderson, J. Amer. Chem. Soc., 81, 4113 (1959).
4. H.R. Nace et J.J. Monagle, J. Org. Chem., 24, 1792 (1959).
5. B. Ganem, R.K. Boeckman Jr, Tetrahedron Letters, 917 (1974).
6. Le bromoéthyl-1 benzène est obtenu par action du tribromure de phosphore sur le phényl-1 éthanol dans l'éther : $E_b_3 = 68-69^\circ C$, $n_D^{20} = 1,5607$, Rdt. = 80%, Lit⁽⁷⁾ : $E_b_7 = 76^\circ C$, $n_D^{20} = 1,5615$.
7. H.C. Brown, I. Moritani et M. Nakagawa, J. Amer. Chem. Soc., 78, 2193 (1956).
8. Vu Moc Thuy, H. Petit et P. Maitte, Bull. Soc. Chim. Belg. 89 (9), 759 (1980)
Vu Moc Thuy, H. Petit et P. Maitte, Bull. Soc. Chim. Belg. 91 (3), 261 (1982).