

TRANSFORMATION AISEE D'ALCOOLS BENZyliQUES EN ALDEHYDES ARYLACETIQUES

Heinz LANGHALS, Marc JULIA et Daniel MANSUY

Laboratoire de Chimie de l'E.N.S., associé au CNRS n° 32, 24, rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05, France.

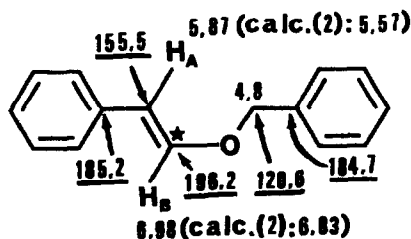
(Received in France 4 November 1975; received in UK for publication 12 August 1976)

En condensant pour un autre travail l'alcool benzylique 1 avec la chloro-4 pyridine 2 (1) en présence d'hydrure de sodium dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) (18°C, 2 j.) il s'est formé à côté de l'éther cherché 3 (50-73%) un produit secondaire, F = 44-44,5°C (5-30%) que l'on a isolé de la fraction insoluble



dans l'acide chlorhydrique et auquel est attribuée la formule 4 à cause de ses propriétés :

RMN : ^1H RMN (CCl_4) : δ (ppm/TMS) = 7,3 m (5H), 7,15 m (5H), 6,98 d (1H), 5,87 d (1H), 4,80 s (2H) $J_{\text{H}_A\text{H}_B} = 13 \text{ Hz (calc. (2) : 13,2 Hz)}$



Les déplacements chimiques en RMN ^{13}C (CDCl_3) sont soulignés (δ , TMS).

$C_{15}H_{14}O$; IR (KBr) : 1635 cm^{-1} s, 1612 w, 1950 w, 1870 w, 1810 w, 1740 w, 1155 m, 935 m.

Spectre de masse : m/e 91 (pic de base) et 210 (M^+).

L'hydrolyse fournit le phénylacétaldéhyde ; DNP, F = Fmél. = 121° (réf. (3) : 121°C).

Cette réaction inattendue a été étudiée. La chloropyridine a pu être remplacée par la pyridine, la pipéridine, la diisopropylamine, la triéthylamine, le DABCO et même par des alcools aliphatiques tels que le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol et l'octanol-1. Ces adjuvants peuvent être pris en quantité catalytique, mais les rendements sont plus faibles.

Les premières expériences étaient faites à l'air. En atmosphère d'azote, la réaction ne se fait pas. Les rendements des premières expériences ont dépendu de la qualité de l'hydrure de sodium.

Les conditions expérimentales optimales sont les suivantes :

Technique A : On agite pendant 5 j. à température ordinaire et à l'air une solution d'alcool benzylique (5,5 g, 51 mmoles) dans 30 cm^3 de DMSO en présence de 3 g (62 mmoles) d'une suspension à 50% d'hydrure de sodium. Rendement en 4 : 78%.

Si on dissout l'hydrure de sodium par chauffage pour préparer la base de Corey (4) soluble, et ramène le milieu à température ordinaire pour effectuer la réaction, le rendement est le même. Cependant au-dessus de 40°C on n'observe plus la formation de 4. Les alcools benzyliques substitués en para par un méthoxy, un méthyle ou un chlore ont fourni dans la technique A les éthers 4 substitués correspondants avec des conversions de 4,10 et 41%. La réaction est plus lente. Les alcools p-nitrobenzylique, allylique et cinnamique ont donné lieu à une décomposition.

L'hydrure de sodium a pu être remplacé par la potasse ou même la soude (la lithine est beaucoup moins efficace). Toutefois dans ce cas il est nécessaire d'avoir une partie de la base sous forme solide (poudre ou même pastilles, voir p. ex. (5)). On peut même travailler en présence d'eau qui provoque l'apparition d'une deuxième couche liquide en plus de la phase solide. Il n'est pas nécessaire d'ajouter les adjuvants mentionnés ci-dessus.

Technique B : On agite à l'air à 70°C pendant 5 j. un mélange hétérogène d'alcool benzylique (5,5 g, 51 mmoles), DMSO (30 cm³) et de potasse en poudre (3 g, teneur en eau : 15%, 45 mmoles). On obtient l'éther 4 avec 75% de rendement. En employant une quantité triple de potasse le rendement passe à 90%.

Dans cette technique, l'augmentation de température jusqu'à 70°C accélère la réaction. Au dessus de cette température la réaction devient complexe.

L'oxygène peut être remplacé par d'autres oxydants : avec la technique B en présence d'une mole de nitrobenzène par mole d'alcool benzylique 1, sous azote, on obtient l'éther 4 (50%) et il se forme de l'aniline. Le peroxyde de sodium en poudre (1 mole, température ordinaire, 5 j.) en suspension dans le DMSO, sans autre base, a transformé l'alcool benzylique 1 en éther 4 (rdt 5%).

On a pu aussi obtenir l'éther 4 en travaillant dans l'hexaméthylphosphotriamide avec 0,5 mole de DMSO par mole d'alcool 1 (rdt 50%).

En ce qui concerne le mécanisme de la réaction on peut dire que l'éther 4 est formé à partir de deux molécules de l'alcool 1 avec incorporation d'un atome de carbone provenant du DMSO (marqué d'une étoile dans la formule ci-dessus). Ceci a été démontré en effectuant la réaction avec du DMSO-d₆ et du DMSO-¹²C₂ et en analysant l'éther 4 obtenu par RMN ¹H et ¹³C. Le remplacement du DMSO par le di n-butylsulfoxyde (technique B) n'a pas fourni l'éther substitué correspondant à 4.

Il est probable, mais pas encore certain, que l'alcool 1 ou son alkoxyde est oxydé en aldéhyde. De nombreuses oxydations de ce type ont été étudiées en particulier par Russell (6). On sait que les composés carbonylés se condensent sur l'anion du DMSO en donnant des résultats divers (7). L'étude du mécanisme de la réaction ci-dessus est en cours. Elle fournit déjà un moyen commode de transformer un alcool benzylique en les éthers 4 et les aldéhydes arylacétiques correspondants.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) M. Vogel et J.D. Roberts, J. amer. chem. Soc., 88, 2262 (1966)
G.H. Schmid et A.W. Wolkoff, Can. J. Chem., 50, 1181 (1972)
- (2) J.M. Jackman et S. Sternhell, Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry, Pergamon Press, Oxford, p. 278, 302 (1972)
- (3) N.R. Campbell, Analyst., 61, 391 (1936)
- (4) E.J. Corey et M. Chaykovsky, J. amer. chem. Soc., 87, 1345 (1965)
- (5) W.L. Jolly, J. chem. Education, 44, 304 (1967)
J. Cason, C.W. Koch, R.P. Fisher, R. Kow, M.G. Kutas, A.Y. Teranishi et D.M. Walba, J. org. Chem., 37, 2573 (1972)
- (6) G.A. Russell, E.G. Janzen, A.G. Bemis, E.J. Geels, A.J. Moye, S. Mak et E.T. Strom, Advances in Chemistry, 51, 112 (1965) publié par l'American Chemical Society.
- (7) M. Chaykovsky et E.J. Corey, J. org. Chem., 28, 254 (1963)
C. Walling et L. Bollyky, J. org. Chem., 28, 256 (1963)