

## Esters chromiques dérivés d'alcools tertiaires<sup>1</sup>

JEAN-CLAUDE RICHER ET JEAN-MARIE HACHEY<sup>2</sup>

Département de chimie, Université de Montréal, Montréal, Québec H3C 3V1

Reçu le 2 mai 1975

JEAN-CLAUDE RICHER et JEAN-MARIE HACHEY. *Can. J. Chem.* **53**, 3087 (1975).

Des esters chromiques dérivés d'alcools tertiaires ont été synthétisés et caractérisés par spectroscopie infrarouge, ultraviolette et résonance magnétique nucléaire.

JEAN-CLAUDE RICHER and JEAN-MARIE HACHEY. *Can. J. Chem.* **53**, 3087 (1975).

Chromic acid esters derived from tertiary alcohols have been synthesized and characterized via infrared, ultraviolet, and proton magnetic resonance spectroscopy.

### Introduction

Les esters chromiques dérivés d'alcools tertiaires ont été décrits sommairement par un grand nombre de chercheurs; dans un article de revue, Treibs (1) rappelle les principaux travaux publiés dans ce domaine depuis les origines jusqu'à 1967. Des esters chromiques dérivés d'amines (2-4), des esters di- et trichromiques dérivés du tertibutanol (5), des esters chromiques polymérisés dérivés de diols (6, 7) de même que des esters chromiques dérivés de thiols (8) sont décrits dans la littérature. En 1956, Zeiss et Matthews (9) proposent un mécanisme pour la formation des esters chromiques dérivés d'alcools tertiaires. Plus récemment, des chercheurs ont élucidé la structure d'esters chromiques dérivés d'alcools tertiaires à l'aide du spectre de diffraction des rayons-X (10).

Dans ce travail, nous décrivons des méthodes de synthèse et caractérisons des esters chromiques dérivés d'alcools tertiaires par i.r., u.v. et r.m.n. Plusieurs de ces esters chromiques ont été utilisés comme agents oxydants (11).

### Résultats et discussion

#### *Synthèse d'esters chromiques dérivés d'alcools tertiaires*

Des descriptions typiques de la synthèse d'esters chromiques solides ou liquides sont données dans la partie expérimentale.

Les remarques suivantes pourraient être

<sup>1</sup>Les résultats rapportés dans ce travail sont extraits en partie de la thèse présentée par M. Jean-Marie Hachey en vue de l'obtention du grade de Ph.D., Faculté des Sciences, Université de Montréal, Janvier 1972.

<sup>2</sup>Adresse actuelle: Département des sciences pures, Université du Québec à Chicoutimi, Chicoutimi, Québec G7H 2B1.

faites concernant la synthèse des esters chromiques décrites ici: (a) Les rendements sont pratiquement quantitatifs (90% et plus en général). (b) Lorsqu'ils ne sont pas en solution dans un solvant neutre, les esters chromiques liquides se décomposent assez rapidement au contact de l'air, de la lumière, de la chaleur pour donner un résidu visqueux brun-noir. (c) Une autre méthode de synthèse décrite par Zeiss et Pease (12) consistant à utiliser le chlorure de chromyle en solution dans le CCl<sub>4</sub> présente au départ certains inconvénients à cause de la grande réactivité du CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Après l'essai infructueux des divers procédés expérimentaux décrits dans la littérature (7, 13) pour la synthèse d'esters chromiques polymérisés, la synthèse faisant intervenir CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> fut tentée pour les diols suivants: le bicyclo[2.2.2]octanediol-1,4 et le benzopinacol. Ces réactions donnèrent après évaporation du solvant un résidu gommeux brun-noir qui ne fut pas étudié davantage. (d) Lorsqu'ils ne sont plus en solution dans un solvant neutre (benzène, CCl<sub>4</sub>, pentane...) les esters chromiques liquides sont relativement instables. La détermination de leurs propriétés physiques ( $n_D$ , analyse du chrome, i.r., u.v., r.m.n.) s'est donc avérée particulièrement délicate. (e) Les résultats obtenus ont permis de constater que l'utilisation de solution aqueuse de CrO<sub>3</sub> donnait des rendements inférieurs ou nuls en esters chromiques.

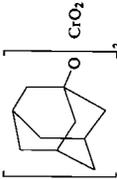
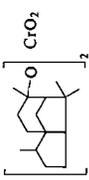
#### *Propriétés d'esters chromiques dérivés d'alcools tertiaires*

##### *Analyse du chrome*

Dans le cas des esters chromiques liquides, la teneur en chrome est déterminée par une méthode volumétrique (14): il s'agit de trans-



TABLEAU 1 (suite et fin)

Esters chromiques RO—CrO <sub>2</sub> —OR	Chrome (%)		Indice de refraction ou p.f.	Ultraviolet		Infrarouge $\nu(\text{cm}^{-1})$
	Observé	Calculé		$\lambda$ (nm)	log $\epsilon$	
(chromate de di(diméthyl-2,3 hexyl-2)) $\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{C}-\text{O}-\text{CrO}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_2$	13.49	13.60	$n_D^{26}$ 1.5759	282 388	3.50 3.27	990 966 818
(chromate de di(benzyl-2 propyl-2)) $\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{O}-\text{CrO}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_2$	12.23	12.67	$n_D^{26}$ 1.5717	280 374	3.52 3.34	983 961
(chromate de di[(méthyl-2 phényl-4)-butyl-2]) 	13.27	13.46	p.f. 161–164 °C(déc.)	298 395	3.60 3.53	993 965 800
(chromate de diadamantyl-1) 	9.87 9.88 (7)	9.87	p.f. 118–120 °C(déc.) 110–122 °C(déc.) (7)	296 382	3.66 3.58	975 958
(chromate de dicédryle)						

\*Propriété non déterminée à cause de l'instabilité de l'ester si non en solution (explosion observée).  
 †Propriété déterminée d'après la quantité d'alcool mise en solution.

TABLEAU 2. Spectres r.m.n. d'alcools tertiaires et des esters chromiques correspondants. Solutions 50% (v/v) dans CCl<sub>4</sub> à 25 °C; TMS standard interne

Alcools (ROH) (Y = H)				Esters Chromiques (ROCrO <sub>2</sub> OR) (Y = CrO <sub>2</sub> -OR)			
Protons	p.p.m.	Multiplicité*	Intensité relative	Protons	p.p.m.	Multiplicité*	Intensité relative
$  \begin{array}{c}  \text{b } \text{CH}_3 \\    \\  \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\    \\  \text{OY} \\  \text{a} \quad \text{c}  \end{array}  $							
a	0.85	t	6H	a	0.90	t	6H
b	1.07	s	3H	b	1.37	s	3H
c	1.42	q	4H	c	1.70	q	4H
Y (-OH)	2.98	s	1H	Y (-OH disparu)			
	(J = 7.5 Hz)				(J = 7.5 Hz)		
$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\    \\  \text{OY} \\  \text{a}  \end{array}  $							
a	1.20	s	9H	a	1.47	s	9H
Y (-OH)	4.32	s	1H	Y (-OH disparu)			
$  \begin{array}{c}  \text{b } \text{CH}_3 \\    \\  \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\    \\  \text{OY} \\  \text{a} \quad \text{c} \quad \text{a}  \end{array}  $							
a	0.90	t	6H	a	0.9	t	6H
b	1.07	s	3H	b	1.37	s	3H
c	1.35	m	6H	c	1.6	m	6H
Y (-OH)	3.10	s	1H	Y (-OH disparu)			
	(J = 7 Hz)				(J = 7 Hz)		
$  \begin{array}{c}  \text{b } \text{CH}_3 \\    \\  \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\    \\  \text{OY} \\  \text{a} \quad \text{c} \quad \text{a}  \end{array}  $							
a	0.90	t	6H	a	0.9	t	6H
b	1.07	s	3H	b	1.37	s	3H
c	1.33	m	8H	c	1.6	m	8H
Y (-OH)	2.78	s	1H	Y (-OH disparu)			
	(J = 7 Hz)				(J = 7 Hz)		

former tout le chrome sous forme de bichromate puis de réduire le bichromate en Cr(III) au moyen du sulfate ferreux ammoniacal. Les esters chromiques solides sont analysés selon une méthode gravimétrique (9), la combustion d'un ester chromique laissant un résidu de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les résultats des analyses du chrome sont donnés au tableau 1.

#### Spectre infrarouge

Les bandes d'absorption en infrarouge pour

quelques esters chromiques ont été rapportées dans la littérature (1, 5, 9). Les esters chromiques synthétisés au cours de ce travail présentent des bandes d'absorption Cr—O dans l'infrarouge entre 785 et 993 cm<sup>-1</sup>. Des bandes i.r. caractéristiques sont résumées au tableau 1.

#### Spectre ultraviolet

Les esters chromiques examinés dans ce travail présentent deux bandes d'absorption dans l'ultraviolet (solvant: *n*-pentane), une première

TABLEAU 2 (suite et fin)

Alcools (ROH) (Y = H)				Esters Chromiques (ROCrO <sub>2</sub> OR) (Y = CrO <sub>2</sub> -OR)			
Protons	p.p.m.	Multiplicité*	Intensité relative	Protons	p.p.m.	Multiplicité*	Intensité relative
a	~0.9	m	6H	a	~0.9	m	6H
b	1.10	s	6H	b	1.37	s	6H
c	~1.5	m	5H	c	~1.5	m	5H
Y (-OH)	2.62	s	1H	Y (-OH disparu)			
a	1.18	s	6H	a	1.39	s	6H
b	2.65	s	2H	b	2.88	s	2H
c	7.12	s	5H	c	7.14	s	5H
Y (-OH)	2.78	s	1H	Y (-OH disparu)			
-OH	1.02	s	1H	1.3 à 2.0†	Y (-OH disparu)		
β	1.60	d	6H	1.64†			
γ	1.93	m	3H	2.12†	1.93(β+γ)	s‡	9H
δ	1.45	t	6H	1.64†	1.37(δ)	s‡	6H
	(J = 3 Hz)						

\*s, singulet; d, doublet; t, triplet; q, quadruplet; m, multiplet.

†Réf. 26.

‡Large.

se situant entre 280 et 298 nm et une seconde entre 368 et 395 nm. Il est à noter que Wiberg et Schafer (15) indique un  $\log \epsilon$  3.47 et 3.46 pour le chromate de ditertiobutyle alors que dans ce travail, des valeurs de 3.4 et 3.5 sont rapportées. Le détail des spectres u.v. se trouve au tableau 1.

#### Spectre résonance magnétique nucléaire

Une comparaison entre les spectres r.m.n. des alcools tertiaires étudiés et de leurs esters chromiques permet de souligner les caractéristiques suivantes pour ces esters. (i) Disparition complète du groupement hydroxyle (confirmée également par i.r.). (ii) Selon la structure de la molécule, l'effet de déblindage du groupement chromate varie de ~12 à ~20 Hz pour les protons aliphatiques liés à des carbones directement fixés sur le carbone carbinolique et s'atténue progressivement avec l'éloignement. (iii)

De façon générale et, compte tenu des limites de précision de l'appareil ( $\pm 0.5$  Hz), la valeur de la constante de couplage  $J$  de l'alcool n'est pas sensiblement affectée dans l'ester chromique correspondant. Toutefois, le spectre r.m.n. du chromate de diadamantyl-1 laisse voir une coalescence de signaux; dans ce cas, deux singulets larges sont observés. Le signal à 1.37 p.p.m. et celui à 1.93 p.p.m. sont attribués respectivement aux six protons en position  $\delta$  d'une part et aux neuf protons en position  $\beta$  et  $\gamma$  d'autre part. Ces attributions sont basées sur la remarque faite au paragraphe précédent. Ainsi, un déblindage de 19.8 Hz est observé pour les protons en  $\beta$  dans l'ester chromique dérivé de l'adamantanol-1.

Les caractéristiques des spectres r.m.n. de quelques alcools tertiaires et de leurs esters chromiques sont résumées au tableau 2.

### Partie expérimentale

Les points de fusion sont déterminés sur un microscope chauffant de la compagnie Reichert (Autriche) à l'aide d'un thermomètre calibré. Les spectres i.r. sont pris sur un spectrophotomètre modèle IR-8 de la compagnie Beckman. Les produits liquides sont examinés sans solvant et sous forme de film; les solides sont mis en suspension sous forme d'émulsion dans le Nujol. Les indices de réfraction sont mesurés sur un réfractomètre de type Abbe de la compagnie Karl Zeiss. Les analyses par chromatographie en phase gazeuse sont effectuées de la façon suivante. Alcools tertiaires: Appareil de la compagnie F & M à détection par ionisation de flamme; colonne en cuivre (14 pied  $\times$   $\frac{1}{4}$  po) contenant 10% d'Hyprose sur Chromosorb P 60/80; gaz vecteur: 60 ml He/min<sup>-1</sup>; température de la colonne: 140 °C. Alcools secondaires: Appareil de la compagnie Microtek à détection par conductivité thermique; colonne en cuivre (12 pied  $\times$   $\frac{1}{4}$  po) contenant 10% de silicone SE-30 sur Chromoport XXX; gaz vecteur: 60 ml He/min; température de la colonne: 180–200 °C.

Les spectres u.v. sont déterminés sur un spectrophotomètre de la compagnie Bausch & Lomb, modèle Spectronic 505, solvant: pentane.

Les spectres r.m.n. sont déterminés sur un spectrophotomètre Varian, modèle A-60 et Hitachi-Perkin-Elmer, modèle R-24, solvant: CCl<sub>4</sub>. Les déplacements chimiques se réfèrent au TMS utilisé d'une façon interne.

#### Propriétés des alcools tertiaires

Les alcools tertiaires utilisés dans la synthèse des esters chromiques provenaient de la compagnie Aldrich. Ils ont d'abord été soumis à une distillation (ou à une recristallisation dans le pentane) puis à une détermination du point d'ébullition (ou du point de fusion).

La chromatographie en phase gazeuse sur une colonne d'Hyprose 10% à 140 °C telle que décrite au début de la partie expérimentale révéla la présence d'un seul pic dans chaque cas. Le spectre i.r. confirma également la pureté de ces alcools. Les propriétés physiques (points d'ébullition ou points de fusion et indices de réfraction) des alcools tertiaires purifiés se comparent bien à celles décrites dans la littérature (16–24).

#### Synthèse et propriétés d'esters chromiques dérivés d'alcools tertiaires

L'expérience a permis de constater que deux modes de synthèse peuvent être employés pour l'obtention d'esters chromiques dérivés d'alcools tertiaires suivant que l'alcool soit solide et peu soluble dans les solvants peu polaires ou apolaires (pentane, benzène, CCl<sub>4</sub>, ...) ou liquides. De plus, il a été observé que les alcools liquides étudiés donnaient des esters chromiques liquides et que les alcools solides donnaient des esters chromiques solides.

#### Préparation d'un ester chromique dérivé d'un alcool tertiaire solide insoluble dans les solvants peu polaires

*Selon la méthode générale de Wienhaus (25) en utilisant AcOH glacial au lieu du pentane*

La réaction se fait à la température ambiante. Il suffit de dissoudre le CrO<sub>3</sub> solide dans une solution d'acide

acétique<sup>3</sup> contenant déjà une quantité équimolaire d'alcool. Le mélange réactionnel se colore immédiatement rouge-orange. La recristallisation de l'ester chromique est réalisée dans l'acide acétique<sup>3</sup> après avoir chassé l'excès de solvant s'il y a lieu *i.e.* si la recristallisation de l'ester n'est pas amorcée après *ca.* 30 min.

#### *Selon la méthode décrite par Fieser et Ourisson (7)*

Dans cette méthode, Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O est utilisé au lieu du CrO<sub>3</sub> solide. Le solvant pour la réaction et la recristallisation est l'acide acétique glacial purifié par reflux et distillation sur CrO<sub>3</sub>. Les proportions de réactifs sont toutefois de 1 mol de Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O pour 2 mol d'alcool.

#### Préparation d'un ester chromique dérivé d'un alcool tertiaire liquide

La méthode suivante qui constitue une adaptation de la méthode générale décrite par Wienhaus (25) s'est avérée la plus efficace (sauf pour le *tert*-BuOH où on doit faire réagir le CrO<sub>3</sub> et l'alcool selon le rapport molaire 1.1 et 2 respectivement).

L'alcool tertiaire (0.3–1 g) à estérifier est dissous dans 25 ml de pentane pur contenu dans un ballon de 50 ml; la réaction se fait à la température de la pièce. Tout en maintenant l'agitation (au moyen d'un agitateur magnétique) une quantité équimoléculaire de CrO<sub>3</sub> anhydre (conservé dans un dessiccateur) est ajoutée. Il y a coloration immédiate de la solution en rouge-orange et apparition de gouttelettes d'eau au fond du ballon. L'agitation est poursuivie durant 3–5 min à la température ambiante. Le mélange réactionnel est ensuite décanté, transféré dans une fiole conique puis séché sur du Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhydre. L'ester chromique anhydre ainsi obtenu est finalement débarrassé de son solvant par évaporation sous pression réduite à la température de la pièce. Il est préférable de toujours protéger le mélange réactionnel de l'action de la lumière durant toute la durée de la synthèse. Un produit liquide plus ou moins visqueux, rouge foncé est ainsi obtenu.

La procédure expérimentale suivante fut adoptée pour la détermination des caractéristiques physiques et spectroscopiques: sur l'échantillon d'ester chromique fraîchement préparé (0.3–0.5 g) la pureté était d'abord contrôlée par i.r. (disparition totale de la bande —OH et apparition de bandes Cr—O). Une propriété était alors déterminée. La synthèse était répétée jusqu'à ce que l'on obtienne au moins deux ou trois valeurs subséquentes identiques.

#### Détermination de la teneur en chrome des esters chromiques préparés

##### Détermination volumétrique (14)

C'est une réaction d'oxydo-réduction. La méthode consiste à transformer tout le chrome sous forme de bichromate par l'intermédiaire du nitrate d'argent et du persulfate d'ammonium puis à réduire le bichromate sous forme de Cr(III) au moyen du sulfate ferreux ammoniacal; la diphenyl amine fut utilisée comme indicateur.

##### Détermination gravimétrique (9)

Elle repose sur le fait que la combustion d'un ester chromique laisse un résidu solide vert (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Quelques 100–300 mg de l'ester chromique à analyser sont placés

<sup>3</sup>AcOH purifié par reflux et distillation sur CrO<sub>3</sub>.

dans un creuset en porcelaine recouvert partiellement d'un couvercle. L'intensité du chauffage est accrue lentement afin d'éviter toute projection. Après quelques minutes, le chauffage est poussé au maximum avec un brûleur Fisher durant 20-30 min. Le creuset est ensuite refroidi à l'air libre pendant quelques minutes puis transféré dans un dessiccateur. Le résidu vert de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est finalement pesé. Cette méthode est apparue difficilement applicable dans le cas des esters chromiques liquides (à cause des projections difficiles à éviter) mais elle s'est avérée très efficace pour les esters chromiques solides.

Les auteurs remercient vivement le Conseil national de recherches du Canada, la compagnie C.I.L. et le Conseil de recherches pour la défense pour leur aide financière.

1. W. TREIBS. *Chem. Ztg. Chem. Appar.* **91**, 953 (1967).
2. C. A. VESSEY et A. S. HARRIS. *Congr. F.A.T.I.P.E.C.* **8**, 289 (1966); *Chem. Abstr.* **66**, 19914k (1967).
3. I. L. ROZENFELD, F. I. RUBINSTEIN, V. P. PERSIANTSEVA et S. V. YAKUBOVITCH. *Ann. Univ. Ferrara Sez 5, Suppl. 4* (2), 751 (1966).
4. H. BRUNEL. U.S. Patent No. 3,320,164 (May, 1967); *Chem. Abstr.* **67**, 55956e (1967).
5. W. J. BEHR et J. FUCHS. *Z. Naturforscher*, **28b**, 597 (1973).
6. F. TIEMANN et R. SCHMIDT. *Ber.* **28**, 1782 (1895).
7. L. F. FIESER et G. OURISSON. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **20**, 1152 (1953).
8. I. BALDEA et S. SCHÖN. *Cluj. Rumania. Univ. Babes-Bolyai. Studia Univ. Babes-Bolyai. Series Chem.* **18**, 47 (1973).
9. H. H. ZEISS et C. N. MATTHEWS. *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 1694 (1956).
10. M. DOBLER, J. D. DUNITZ, B. GUBLER, H. P. WEBER, G. BÜCHI et J. PADILLA. *Proc. Chem. Soc.* 383 (1963); V. AMIRTHALINGAM, D. F. GRANT et A. SENOL. *Acta Crystallogr. B*, **28**, 1340 (1972).
11. J. C. RICHER et J. M. HACHEY. *Can. J. Chem.* **52**, 2475 (1974).
12. H. H. ZEISS et D. W. PEASE, JR. *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 3182 (1956).
13. R. LOMBARD et G. AMBROISE. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 230 (1961).
14. A. I. VOGEL. *A textbook of quantitative inorganic analysis, theory and practice*, Longmans, London. 1951. p. 297.
15. K. B. WIBERG et H. SCHAFER. *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 927 (1969).
16. BEIL. **1** (2), 413.
17. BEIL. **1** (2), 411.
18. P. M. GINNINGS et M. HAUSER. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 2581 (1938).
19. R. C. HUSTON, R. L. GUILLE, J. J. SCULATI et W. N. WASSON. *J. Org. Chem.* **6**, 252 (1941).
20. BEIL. **1** (3), 1729.
21. R. HECK et S. WINSTEIN. *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 3432 (1957).
22. BEIL, **6**, 548.
23. H. STETTER, M. SCHWARZ et A. HIRSCHORN. *Ber.* **92**, 1629 (1959).
24. H. ERDTMAN et B. R. THOMAS. *Acta Chim. Scand.* **12**, 267 (1958).
25. H. WIENHAUS. *Ber.* **47**, 322 (1914).
26. R. C. FORT, JR. et P. R. SCHLEYER. *J. Org. Chem.* **30**, 789 (1965).