

## Note

### Oxydation des hexoses et des hexitols par le vanadium pentavalent\*

P. MALANGEAU ET M. GUERNET

*Laboratoire de Chimie Analytique, Faculté de Pharmacie, 4, Avenue de l'Observatoire, 75-Paris 6 (France)*

(Reçu le 3 décembre 1971, accepté après modification le 2 mars 1972)

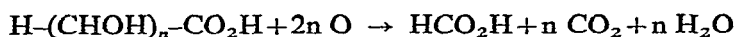
À son état d'oxydation maximale (+5) le vanadium présente un caractère métalloïdique il est susceptible, à l'état de cation mono ou divalent  $(VO_2)^+$  ou  $[V(OH)_3]^{2+}$ , d'oxyder les composés hydroxylés ou carbonylés<sup>1-6</sup>

Toutefois, tandis que l'acide periodique réagit en mettant en jeu deux électrons, le système  $V^{5+}/V^{4+}$  dont le potentiel redox<sup>7-13</sup> est plus faible que celui du système  $I^{7+}/I^{5+}$ , ne met en jeu qu'un électron le pouvoir oxydant est en relation avec la fonction de Hammett<sup>14</sup>

Dans le cas des composés présentant des fonctions oxydables portées par deux carbones vicinaux, le comportement du vanadium diffère de celui de l'acide periodique. On peut expliquer cette différence par le fait que le cycle du complexe vanadique ne doit pas nécessairement affecter une forme plane, alors que cette condition doit être remplie pour le complexe dans lequel s'engage l'acide periodique<sup>15</sup>

Les travaux de Waters et coll.<sup>16-18</sup> ont mis en évidence la faible réactivité des liaisons  $\alpha$ -glycol et la facile oxydation des liaisons cétone-alcool et acide-alcool

Récemment il a été montré<sup>19,20</sup> que les acides-alcools s'oxydent facilement en milieu sulfurique concentré (2,5-5M) avec formation transitoire d'un radical libre, production d'anhydride carbonique et d'acide formique suivant la réaction globale ( $1 < n \leq 6$ ).



La vitesse de réaction est inversement proportionnelle à la longueur de la chaîne les lactones et les acides correspondants s'oxydent à une vitesse comparable, en raison de la forte acidité du milieu réactionnel<sup>20</sup>

Dans le présent travail nous avons étudié deux cétooses, le D-fructose et le D-sorbose, deux aldoses, le D-mannose et le D-glucose et deux hexitols, le D-mannitol et le D-sorbitol

\*Dédié au Professeur Jean-Émile Courtois à l'occasion de son 65ème anniversaire

## RÉSULTATS ET DISCUSSION

Pour tous ces composés, en présence d'un excès d'oxydant, les fonctions aldehyde et alcool primaire (C-1 et C-6) conduisent à de l'acide formique, alors que les fonctions cétone et alcool secondaire (C-2 à C-5) donnent naissance à de l'anhydride carbonique

Conformément aux résultats expérimentaux présentés dans le Tableau I, cette oxydation peut être schématisée comme suit

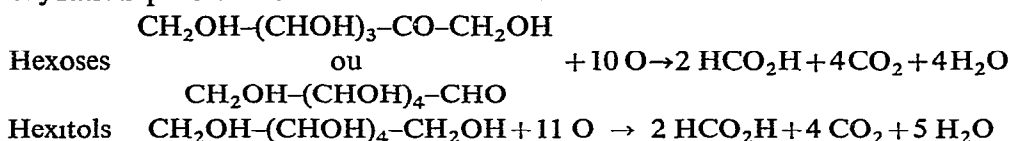


TABLEAU I

OXYDATION DE QUELQUES HEXOSES ET HEXITOLS PAR UN EXCES DE PENTOXYDE DE VANADIUM<sup>a</sup>

<i>Hexoses et hexitols</i>	<i>Acide formique libéré</i>	<i>Anhydride carbonique libéré</i>	<i>Équiv d'oxydant consommés</i>
D-Fructose	2,05	3,74	20,0
D-Sorbose	2,10	3,66	20,0
D-Mannose	2,05	4,03	20,0
D-Glucose	2,00	4,03	20,0
D-Mannitol	2,06	3,97	21,8
D-Sorbitol	2,02	3,95	21,9

<sup>a</sup>Les résultats sont rapportés à 1 molécule d'ose mise en réaction

Les hexoses consomment 20 équivalents d'oxydant alors que les hexitols en consomment 22

Le Tableau II indique les temps de réaction nécessaires pour obtenir, à diverses concentrations d'acide sulfurique (2,5, 3,75 et 5M), l'oxydation totale. Les aldoses et les hexitols sont peu actifs et ils s'oxydent sensiblement à la même vitesse, ces résultats s'expliquent par la faible réactivité des fonctions alcool et aldéhyde. Nous avons nous-mêmes vérifié que l'éthanediol, le 1,2-propanediol et le 2,3-butanediol s'oxydent très lentement dans nos conditions opératoires. En revanche, la présence de la fonction cétone augmente très fortement la vitesse d'oxydation, dans ce dernier cas l'influence de la catalyse acide est importante, alors qu'elle reste faible avec les aldoses et les hexitols.

Si l'on compare entre eux les deux hexitols, on s'aperçoit que l'influence de la position stérique des hydroxyles n'intervient pratiquement pas. Dans le cas des aldoses, le D-mannose semble très légèrement plus réactif que le D-glucose, cependant la différence observée est trop faible pour pouvoir être attribuée à une attaque préférentielle du groupe *cis*-glycol. En effet Waters et coll.<sup>17,21</sup> estiment que le passage de la forme *trans* du 1,2-cyclohexanediol à la forme *cis* multiplie la vitesse de réaction par un coefficient d'environ 1,7. Le D-sorbose est plus réactif que le

TABLEAU II

DURÉE DE L'OXYDATION TOTALE DE QUELQUES HEXOSES HEXITOLS ET DIOLS PAR UN EXCÈS DE PENTOXIDE DE VANADIUM EN FONCTION DE L'ACIDITÉ<sup>a</sup>

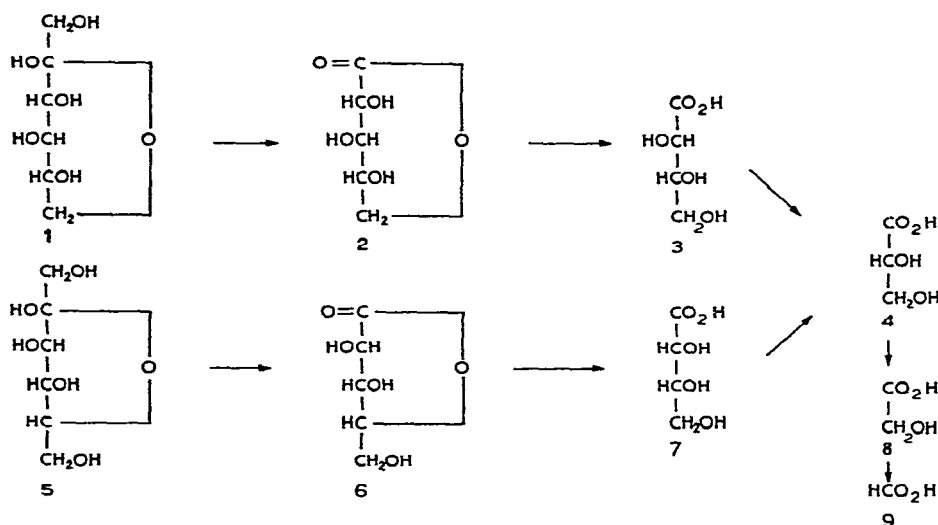
<i>Composes oxydes</i>	<i>Acide sulfurique</i>		
	2,5M	3,75M	5M
D-Fructose	10	4	0,21
D-Sorbose	3	2	0,16
D-Mannose	100	45	14
D-Glucose	110	50	16
D-Mannitol	80	40	12
D-Sorbitol	80	60	11
1,2-Propanediol	100	70	15
2,3-Butanediol	80	60	12
Ethanediol	110	70	14

<sup>a</sup>Durée rapportée en jours

D-fructose sans doute en raison de la différence de structure, pyranique pour le premier et furannique pour le second. Cette faible influence de la position stérique des hydroxyles laisse supposer que l'attaque initiale s'effectue, dans le cas des oses, par rupture de la liaison porteuse de la fonction réductrice. Cette hypothèse est confirmée par l'étude de l'oxydation partielle au moyen de faibles doses d'oxyde de vanadium, correspondant à 0,5 et 1 équivalent d'oxydant par molécule d'ose.

La chromatographie sur papier et la chromatographie en phase vapeur ont permis d'identifier, à côté d'ose de départ non oxydé, les composés suivants. Pour le D-sorbose, l'acide xylonique (partiellement sous forme de lactone), l'acide threonique, l'acide glycerique et l'acide glycolique, pour le D-fructose, l'acide arabinonique (partiellement sous forme de lactone), l'acide érythrone, l'acide glycerique et l'acide glycolique, pour le D-glucose et le D-mannose, l'acide arabinonique. L'absence d'acide oxalique, de diacides-alcools ou de dérivés aldéhydiques a toujours été vérifiée. L'acide formique est toujours présent. Il faut noter que, dans le cas des cétooses, la quantité d'acide en C<sub>5</sub> mise en évidence est toujours beaucoup plus importante que la quantité d'acides homologues inférieurs, l'acide glycolique ne se retrouvant souvent qu'à l'état de traces. Ce phénomène s'explique par le fait que la réactivité des acides-alcools est d'autant plus grande que la chaîne est plus courte<sup>19</sup> et que ces acides-alcools sont eux-mêmes beaucoup plus facilement attaquables que l'ose soumis à la réaction. Cette interprétation s'applique aussi aux aldoses dont la résistance à l'oxydation est grande par rapport à celle des cétooses. Il est donc normal, dans ces conditions, de ne pas retrouver les acides-alcools à courte chaîne, qui sont alors attaqués de préférence dès leur formation.

La dégradation du D-sorbose (1) et du D-fructose (5) peut donc être représentée par le schéma suivant.



La quantité importante d'acide en C<sub>5</sub> retrouvée suggère une attaque initiale en C-1-C-2 avec formation d'acide formique d'une part et d'autre part de D-xylonolactone (2) dans le cas du D-sorbitol et de D-arabino-1,4-lactone (6) dans le cas du D-fructose. En raison de l'acidité du milieu réactionnel ces deux lactones donnent naissance aux acides correspondants. Cette attaque entre la fonction cétone et la fonction alcool primaire est partiellement confirmée par le fait que la monohydroxy-acétone (1-hydroxy-2-propanone) est plus facilement oxydable que l'acétoïne (3-hydroxy-2-butanone)<sup>20</sup>. Les lactones et les acides en C<sub>5</sub> correspondants sont ensuite attaqués préférentiellement à la molécule d'ose intacte avec formation respectivement d'acide D-thréonique (3) dans le cas du D-sorbitol et d'acide D-érythronique (7) dans le cas du D-fructose. Ces acides sont alors dégradés très rapidement, par perte successive de l'atome de carbone porteur de la fonction acide, en acides D-glycérique (4), glycolique (8) et formique (9) à chaque stade il apparaît une molécule d'anhydride carbonique.

Pour les hexoses, une interprétation similaire peut être proposée l'acide arabinonique formé lors de l'attaque initiale est dégradé suivant un mécanisme identique à celui décrit pour les cétooses. Pour les hexitols, à côté du polyol non oxydé, seuls les acides arabinonique et érythronique ont été identifiés.

Le pentoxyde de vanadium, comme l'acide periodique, attaque les oses<sup>22, 23</sup> par l'extrémité réductrice de la molécule, et les produits de cette attaque initiale sont oxydés de préférence aux molécules d'ose intactes. Cette dernière conclusion peut être étendue aux hexitols, quel que soit le point d'attaque initial. Le pentoxyde de vanadium réagit plus lentement que l'acide periodique, les produits formés correspondant à un degré d'oxydation plus élevé : tandis qu'avec l'acide periodique, les fonctions alcool secondaire et alcool primaire conduisent respectivement à l'acide formique et au formaldéhyde, le pentoxyde de vanadium fournit de l'anhydride carbonique et de l'acide formique.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

*Solution de pentoxyde de vanadium 0,2M dans l'acide sulfurique M* — L'anhydride vanadique (19 g) est dissous dans la soude M (300 ml) à chaud. Après refroidissement, la solution est acidifiée par l'acide sulfurique 2,5M (460 ml) et ajustée à 1 000 ml à l'aide d'eau distillée.

*Oxydations totales* — Le composé à étudier en solution 0,1M et à 20° ( $\pm 1^\circ$ ), est traité par une quantité de solution oxydante correspondant au double de la quantité nécessaire pour obtenir l'oxydation totale. La concentration finale en acide est obtenue par addition d'une quantité calculée d'acide sulfurique 8M. Un témoin ne contenant pas de substance oxydable est préparé dans les mêmes conditions.

Le dosage de la quantité d'oxydant consommé est effectué par une solution de sulfate ferreux 0,05M avec indication potentiographique (électrode platine-calomel, potentiographe Metrohm E 336).

Le dosage de l'acide formique est effectué suivant la technique de Fleury *et al*<sup>24</sup>, après réduction de l'excès d'oxydant par une quantité suffisante de solution de sulfate ferreux environ 0,2M.

L'anhydride carbonique est absorbé au fur et à mesure de sa libération sur une solution d'hydroxyde de sodium M, dont l'excès est dosé en retour par l'acide chlorhydrique 0,2M avec indication potentiographique (courbe dérivée) (électrode verre-calomel, potentiographe Metrohm E 336).

*Oxydations partielles* — Les conditions opératoires sont identiques à celles qui ont été décrites pour les oxydations totales, mais la quantité d'oxydant mise en réaction est de 0,5 à 1 équiv par molécule d'ose. La concentration finale en acide sulfurique est 3,75M. La fin de la réaction est mise en évidence par l'absence d'oxydant, vérifiée à l'aide d'une solution d'iodure de potassium.

*Identification des produits intermédiaires* — Une quantité de la solution décrite dans le paragraphe précédent et correspondant à 20 mmoles est neutralisée par un excès de carbonate de baryum. Après centrifugation, le liquide surnageant est passé successivement par une colonne d'Amberlite IR 120 ( $H^+$ ) (1,5  $\times$  15 cm), puis par une colonne d'Amberlite IR 400 ( $OH^-$ ) (1,5  $\times$  15 cm). Le liquide effluent qui contient les oses et les polyols est évaporé à sec sous pression réduite. La colonne d'Amberlite IR 400 est éluée par l'acide chlorhydrique M et la solution qui contient les acides est évaporée à sec sous pression réduite en présence de pastilles d'hydroxyde de sodium.

Le résidu contenant les oses et les polyols est repris par l'eau distillée et l'identification est effectuée par chromatographie descendante sur papier Arches 304 dans le solvant alcool butylique-pyridine-eau, (5/3/3, v/v). Elle est révélée par le nitrate d'argent ammoniacal et le réactif de Novellie<sup>26</sup> modifié par Petek<sup>27</sup>.

Une partie du résidu sec contenant les acides (10 mg) est dissous dans la pyridine anhydre (1 ml), la solution est traitée par l'hexamethyldisilazane (0,2 ml) et le chlorotriméthylsilane (0,1 ml). La chromatographie en phase vapeur<sup>30</sup> est effectuée sur 1  $\mu$ l du mélange.

## RÉFÉRENCES

- 1 G. JANDER ET K. F. JAHR, *Z. Anorg. Chem.*, 1 (1933) 212
- 2 M. J. LASALLE ET J. W. COBBLE, *J. Phys. Chem.*, 59 (1955) 519
- 3 H. C. MISHRA ET M. C. R. SYMONS, *J. Chem. Soc.*, (1962) 4411.
- 4 G. SCHWARZENBACH ET G. GEIER, *Helv. Chim. Acta*, 46 (1903) 906
- 5 R. N. MEHROTRA, *J. Chem. Soc., B*, (1968) 1123
- 6 J. B. RAMSAY, E. L. COLICHMAN ET L. C. PACK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68 (1946) 1695
- 7 J. E. CARPENTER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56 (1934) 1847
- 8 C. D. CORYELL ET D. M. YOST, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55 (1933) 1909
- 9 L. P. DUCRET, *Ann. Chim. (Paris)*, 6 (1951) 717
- 10 F. FOERSTER ET F. BOTTCHER, *Z. Phys. Chem.*, 1 (1933) 212
- 11 T. F. RUTTER, *Z. Elektrochem.*, 12 (1906) 230
- 12 T. F. RUTTER, *Z. Anorg. Chem.*, 52 (1907) 368
- 13 F. SMITH ET C. A. GETZ, *Anal. Chem.*, 10 (1938) 91
- 14 M. A. PAUL ET F. A. LONG, *Chem. Rev.*, 57 (1957) 935
- 15 W. A. WATERS ET J. S. LITTLER, dans K. B. WIBERG (Ed.), *Oxidation in Organic Chemistry*, Academic Press, London, 1965, p. 206
- 16 J. S. LITTLER ET W. A. WATERS, *J. Chem. Soc.*, (1959) 1299
- 17 J. S. LITTLER, A. I. MALLET ET W. A. WATERS, *J. Chem. Soc.*, (1960) 2761
- 18 J. R. JONES ET W. A. WATERS, *J. Chem. Soc.*, (1962) 1629
- 19 VINH CHON THANH, M. GUERNET ET M. CHAIGNEAU, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 272 (1971) 1311
- 20 P. MALANGEAU ET M. GUERNET, résultats non publiés
- 21 A. Y. DRUMMOND ET W. A. WATERS, *J. Chem. Soc.*, (1955) 497
- 22 J. E. COURTOIS ET M. GUERNET, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1957) 1388
- 23 M. GUERNET, Thèse Doct. Univ. (Pharmacie), Paris, 1958
- 24 P. FLEURY, R. PERLES ET MME L. LE DIZET, *Ann. Pharm. Fr.*, 11 (1953) 581
- 25 NGUYEN DUC TRANG, Thèse Doct. Univ. (Pharmacie), Paris, 1964
- 26 L. NOVELLIE, *Nature*, 166 (1950) 745
- 27 F. PETEK, Thèse Doct. Univ. (Pharmacie), Paris, 1962
- 28 R. NORDMANN, J. GAUCHERY, J. P. DURUISSEAU, Y. THOMAS ET J. NORDMANN, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 36 (1954) 1461
- 29 M. ABDEL-AKHER ET F. SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73 (1951) 5859
- 30 C. C. SWEETLEY, R. BENTLEY, M. MAKITA ET W. W. WELLS, *J. Chromatogr.*, 85 (1963) 2497