

ACTIVATION ANIONIQUE A L'AIDE DE CRYPTATES

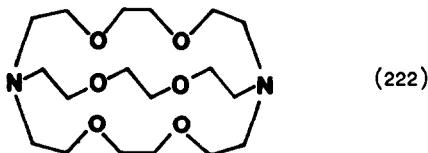
I MILIEUX FORTEMENT BASIQUES

B. Dietrich et J.M. Lehn

(Institut de Chimie, Université Louis Pasteur,  
4, Rue Blaise Pascal, 67-Strasbourg, France).

(Received in France 23 February 1973; received in UK for publication 27 February 1973)

L'une des motivations initiales de nos travaux sur les cryptates reposait sur la possibilité de produire des anions très réactifs par dissolution de sels dans des milieux organiques peu polaires et par séparation de paires d'ions à l'aide de ligands capables de complexer fortement les cations métalliques. La grande variété de réactions organiques faisant intervenir des cations alcalins et, à un degré moindre, alcalino-terreux, rend les possibilités d'activation des contre-ions correspondants particulièrement attrayantes. Une telle activation anionique devrait être d'autant plus importante, pour un milieu donné, que la distance minimale cation-anion imposée par le ligand est plus grande. Il faut pour ceci que le cation soit enveloppé aussi complètement que possible par le ligand. Les polyéthers macrocycliques (1,2) possèdent de telles propriétés et ils ont été utilisés récemment pour modifier la réactivité de divers systèmes basiques (1-5). Cependant les ligands macrobicycliques (6,7) devraient être encore plus adaptés à de telles activations d'anions puisqu'en principe ils enveloppent bien plus complètement le cation dans le cryptate (6). La complexation d'un cation  $K^+$  par le composé macrobicyclique (222) (6) fait passer le diamètre du cation de  $2,7 \overset{\circ}{\text{Å}}$  à environ  $10 \overset{\circ}{\text{Å}}$ .



Nous avons étudié l'effet du ligand (222) sur les propriétés basiques d'un certain nombre de milieux. Bien que fragmentaires et surtout qualitatifs pour l'instant, les résultats obtenus sont cependant intéressants à la fois par leurs applications possibles en synthèse et par les données qu'ils apportent sur la physico-chimie des ions en milieu organique.

#### Systemes hétérogènes.

##### Saponification du mésoitoate de méthyle (2,4,6-triméthylbenzoate de méthyle).

Le mésoitoate de méthyle est un ester très encombré et de ce fait très difficile à saponifier. Par exemple, aucune saponification n'a été décelée après un reflux de 5 heures dans le propanol-1 en présence d'un excès de potasse (1). On obtient 58% d'hydrolyse par traitement avec le complexe macrocyclique KOH-dicyclohexyl-18-couronne-6 dans le toluène (en présence d'environ 1% de méthanol (2)) après 31 heures à 73.8°C (1). Dans le cas présent, lorsqu'on rajoute l'ester à une suspension de potasse pulvérisée sèche dans du toluène contenant un équivalent de (222) (par rapport à l'ester) on isole 70% de l'acide mésoitoïque après 12 heures d'agitation à 25°. Il semble donc que ce dernier milieu est environ un à deux ordres de grandeur plus réactif que le précédent. Des expériences de contrôle ont montré qu'il ne s'agissait pas d'une solution du cryptate  $[(222), K^+] OH^-$  dans le toluène, mais vraisemblablement d'une réaction se passant au contact des particules de KOH qui pourraient être recouvertes superficiellement d'une couche de cryptate. Aucune trace d'hydrolyse n'est observée dans les mêmes conditions en absence de (222).

D'autres réactions hétérogènes ont été observées. L'anion fluorényle est obtenu par addition de fluorène au milieu (222)/KOH solide/THF; il peut être oxydé quantitativement en fluorénone par agitation en atmosphère d'oxygène. Cette réaction est catalytique, le rapport catalytique étant supérieur à 1/500. Il est donc possible de transformer des quantités appréciables de fluorène en n'utilisant que très peu de (222). Les anions colorés, triphénylméthyle ( $TPM^-$ ) et diphénylméthyle ( $DPM^-$ ) se forment dans les mêmes conditions ou encore à l'aide du système (222)/ $NaNH_2$ /THF. Ils peuvent être piégés par le chlorure de benzyle avec formation de  $TPM-CH_2C_6H_5$  et de  $DPM-CH_2C_6H_5$  respectivement.

Systemes homogènes.

(222)/ter-AmONa/Benzène ou Toluène. Les solutions de tertio-amylate de sodium (ter-AmONa) dans le benzène ou le toluène ne forment pas les ions  $\text{TPM}^-$  et  $\text{DPM}^-$  en présence de TPM-H et de DPM-H. L'addition d'un défaut de (222) (environ dix fois moins de (222) que de ter-AmONa) conduit à une séparation en deux phases: la phase inférieure contient du solvant, du ter-AmONa et du composé (222) (sous forme de son cryptate de sodium) dans des proportions approximatives 4/1/0.1; la phase supérieure ne contient que du solvant. Cette décantation pourrait provenir d'une agrégation du ter-AmONa et des anions  $\text{ter-AmO}^-$  provenant de la séparation de la paire d'ion par formation de cryptate. Cette phase inférieure est très réactive et forme instantanément les anions  $\text{TPM}^-$  et  $\text{DPM}^-$  par réaction avec les hydrocarbures correspondants. Sa conductibilité est aussi bien plus élevée ( $10^3$  à  $10^4$  fois) que celle de la solution initiale de ter-AmONa dans le toluène. Lorsqu'on continue à rajouter du composé (222) à ce milieu jusqu'à la stoechiométrie on obtient à nouveau une phase unique, tout le ter-AmONa étant alors sous forme de cryptate. Comme précédemment ce milieu permet l'obtention des anions  $\text{DPM}^-$  et  $\text{TPM}^-$ . Il est aussi susceptible de présenter de l'intérêt pour un certain nombre de réactions faisant intervenir des anions intermédiaires (par ex. l'alcoylation des énolates).

(222)/KOH/DMSO. La potasse est légèrement soluble dans le DMSO anhydre ( $10^{-3}\text{M}$ ) (8).

L'addition de composé (222) permet l'obtention de solutions beaucoup plus concentrées. Une solution 0.8 M de KOH dans le DMSO saponifie une quantité stoechiométrique de mésoitoate de méthyle avec un temps de demi-réaction d'environ 1 minute (constante de vitesse  $k_2 \sim 2 \cdot 10^{-2} \text{l. M}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ ). En comparaison une solution de soude dans le DMSO ( $7.6 \times 10^{-4}\text{M}$ ) hydrolyse le même ester avec une constante de vitesse  $k_2 = 10^{-2} \text{l. M}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$  (9). Il semble donc que l'utilisation du ligand (222) permet la préparation de solutions concentrées très réactives de base dans le DMSO, accompagnées sans doute d'une légère augmentation de la réactivité de ces solutions.

(222)/Butyle lithium/hexane. Les solutions de butyle lithium dans l'hexane ne réagissent pas avec les hydrocarbures TPM-H et DPM-H. Dès l'addition de composé (222) la formation des anions correspondants est immédiate. La condensation avec le chlorure de benzyle se fait cependant avec des rendements inférieurs à ceux obtenus avec ter-AmONa (réactions secondaires dues à l'excès de butyle lithium).

Les résultats donnés ci-dessus permettent d'entrevoir les possibilités offertes par l'utilisation de ligands macrobicycliques dans la mise au point de milieux fortement basiques, mais ils sont loin d'en couvrir tous les aspects. De nombreux problèmes restent à étudier; détermination plus quantitative de la basicité avec possibilité d'étendre les échelles de basicité; synthèse de ligands encore plus volumineux et/ou plus lipophiles; utilisation de ligands possédant une cavité plus adaptée au cation présent (par exemple dans le cas du butyle lithium); activation d'autres milieux que ceux considérés ci-dessus.

De telles études sont en cours.

Ce travail a été réalisé dans le cadre du contrat 70.7.2395 de la DGRST.

#### Références

- 1) C.J. Pedersen, J. Am. Chem. Soc., **89**, 7017(1967).
- 2) C.J. Pedersen et H.K. Frensdorff, Angew. Chem., **84**, 16(1972).
- 3) M. Svoboda, J. Hapala et J. Závada, Tetrahedron Letters, 265(1972).
- 4) J. Závada, M. Svoboda et M. Pánková, Tetrahedron Letters, 711(1972).
- 5) M.J. Maskornick, Tetrahedron Letters, 1797(1972).
- 6) B. Dietrich, J.M. Lehn et J.P. Sauvage, Tetrahedron Letters, 2885,2889(1969).
- 7) J.M. Lehn et J.P. Sauvage, Chem. Comm., 440(1971).
- 8) T.B. Reddy, Ph.D. Thesis, citée dans J.N. Butler, J. Electroanal. Chem., **14**, 89(1967).
- 9) W. Roberts et M.C. Whiting, J. Chem. Soc., 1290(1965).