

L'ADDITION D'UN ALDEHYDE SUR UNE OLEFINE
EN PRESENCE DE SELS D'ARGENT

Georges Cauquis, Bernard Sillion* et Luc Verdet

Laboratoire d'Electrochimie Organique et Analytique du Département de
Recherche Fondamentale et Laboratoire de l'Institut Français
du Pétrole*, Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, BP 85,
Centre de tri 38041, Grenoble Cedex, France.

(Received in France 7 October 1976; received in UK for publication 23 November 1976)

Les travaux récents de HAJEK et MALEK (1, 2) ont montré que la condensation d'une cétone sur une oléfine peut être obtenue en faisant agir l'oxyde d'argent II sur une solution de l'oléfine dans la cétone. Des travaux en cours nous ont incités à étendre ce procédé à l'addition d'un aldéhyde. A notre connaissance, une telle réaction n'avait jamais été mise en oeuvre. Pourtant, si l'on admet qu'elle est, comme dans le cas des cétones, de type radicalaire et qu'elle comporte l'arrachement de l'hydrogène du groupe aldéhydique, elle avait toute chance d'être aisée. L'énergie de dissociation de la liaison C-H est en effet légèrement plus faible pour un tel hydrogène [86,5 kcal.mole⁻¹ dans le cas de l'acétaldéhyde (3)] que pour un hydrogène en α d'un groupe cétonique [92 kcal.mole⁻¹ pour l'acétone (4)]. D'ailleurs, l'addition d'un aldéhyde sur une oléfine a déjà été réalisée sous l'action de peroxydes (5, 6) et par voie photochimique (7).

Un premier essai de condensation du butyraldéhyde sur l'octène-1 selon la réaction
[1] $C_6H_{13}-CH=CH_2 + CH_3CH_2CH_2CHO \longrightarrow C_6H_{13}CH_2CH_2COCH_2CH_2CH_3$
a été réalisé par chauffage au reflux (env. 75°) d'un mélange d'aldéhyde, d'oléfine et d'oxyde AgO dans des proportions en moles de 150: 1: 0,5 (8). Il a permis d'observer que de la dodécane-4 est bien formée mais, en outre, que le précipité initial d'oxyde AgO subit une transformation pendant le chauffage avant de disparaître au profit d'argent métallique. L'insoluble formé transitoirement est constitué en majorité de butyrate d'argent (9). Sa disparition finale permettait de supposer que l'argent I était également capable de provoquer la condensation. HAJEK et MALEK ont d'ailleurs employé l'oxyde Ag₂O dans certaines condensations de cétones (2).

Nous avons, pour notre part, tenté d'utiliser non pas cet oxyde mais des sels d'argent I dont les propriétés oxydantes et la décomposition radicalaire ont déjà été étudiées et mises à profit (10, 11). Il apparaît (tableau) que ces sels permettent effectivement de condenser le butyraldéhyde sur l'octène-1 avec des rendements intéressants à condition que l'aldéhyde soit en large excès par rapport à l'oléfine afin d'éviter la formation de télomères.

Une étude détaillée du mécanisme de cette réaction est rendue difficile par divers aspects tels que son caractère hétérogène, l'importante influence de la pureté de l'aldéhyde (12) et la longueur du temps de chauffage nécessaire à l'obtention de rendements satisfaisants, point qui nécessite d'ailleurs une étude ultérieure. Néanmoins, il est déjà possible de développer quelques remarques relatives à ce mécanisme et à l'origine de divers produits secondaires.

TABLEAU : Addition du butyraldéhyde sur l'octène-1 en présence de sels d'argent.

Sel d'argent	Rapports molaires ald./ oct./ sel	Conditions opératoires			Rdt ^(c)
		température (°C)	temps (heures)	atmosphère	
acétate	150 : 1 : 0,5	75	168	ambiante ^(a)	56
acétate	150 : 1 : 5	75	168	ambiante ^(a)	66
acétate	150 : 1 : 0,5	75	144	argon ^(a)	72
acétate	150 : 1 : 0,5	75	144	ambiante ^(a)	65
acétate	75 : 1 : 0,5 ^(f)	75	168	argon ^(a)	46
acétate	150 : 1 : 0,5 ^(g)	75	168	ambiante ^(a)	36
acétate	150 : 1 : 0,5	75	72	argon ^(b)	26 (27) ^(e)
acétate	2 : 1 : 0,02	75	72	argon ^(a)	5 (250) ^(d)
acétate	150 : 1 : 0,5	100	72	argon ^(b)	17
butyrate	75 : 1 : 0,5	75	72	argon ^(a)	38
stéarate	150 : 1 : 0,4	75	168	argon ^(a)	51
stéarate	150 : 1 : 4	75	24	argon ^(a)	41
pivalate	150 : 1 : 0,5	75	168	ambiante ^(a)	46

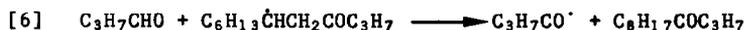
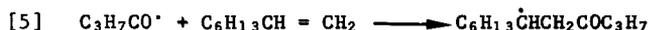
- (a) Le mélange réactionnel est chauffé au reflux sous atmosphère ambiante ou dans une atmosphère d'argon.
- (b) Le mélange réactionnel est traité dans un réacteur clos à enveloppe chauffante. La pression augmente du fait du dégagement de gaz tels que CO.
- (c) Rendements exprimés en pour cent molaire de dodécanone-4 par rapport à l'octène mesurés par chromatographie en phase vapeur en utilisant un étalon interne. Colonne de Chromosorb W chargé avec 15% de DEGS et 3% de H₃PO₄.
- (d) Rendement par rapport à l'acétate d'argent ajouté.
- (e) Pourcentage d'octène consommé.
- (f) Utilisation de l'acétonitrile comme tiers solvant ; 95 moles de solvant pour 1 mole d'octène.
- (g) Utilisation du benzène comme tiers solvant ; 168 moles de solvant pour 1 mole d'octène.

Par analogie avec (1, 2, 15), on peut admettre que la réaction mise en évidence est une réaction radicalaire en chaîne, ce que suggère d'ailleurs certains rendements en cétone supérieurs à ce qu'ils seraient s'il s'agissait d'une réaction stoechiométrique avec Ag (I) (tableau). Les rendements modestes qui sont parfois notés s'expliquent sans doute par le caractère hétérogène de la réaction d'amorçage résultant de la faible solubilité des sels d'argent.

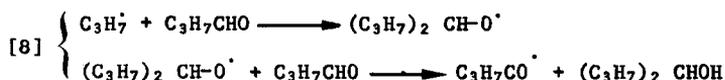
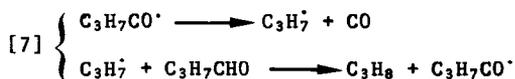
Cette réaction d'amorçage peut être, en principe, constituée par l'un des trois processus suivants :



Tandis que la première réaction comporte l'arrachement direct de l'hydrogène aldéhydique, les deux autres sont des dégradations du carboxylate d'argent. Il semble qu'elles puissent être toutes deux rejetées. En effet, le pivalate d'argent qui ne possède pas d'hydrogène en α du groupe carboxylate ne présente pas avec les autres sels utilisés une différence significative dans son influence sur la condensation (tableau). Quant à la réaction [4], l'absence de dégagement des gaz CO_2 et CH_4 (B) lors de la réaction avec l'acétate lui est défavorable. Quelle que soit la réaction d'amorçage, elle conduit finalement au radical $\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}\cdot$ qui est l'entité intervenant dans les réactions d'addition et de transfert de la propagation :



Parmi les divers processus réactionnels parasites que l'on peut écrire, les plus importants semblent être les suivants :



On observe en effet la formation des gaz CO et C_3H_8 (B) et d'heptanol-4 (W) au cours de la réaction.

Des travaux sont en cours pour mettre en évidence d'éventuelles extensions de cette réaction de condensation.

NOTES ET BIBLIOGRAPHIE

- (1) M. Hajek, P. Silhavy et J. Malek, Tetrahedron Letters, 3193 (1974).
- (2) M. Hajek et J. Malek, Collection Czech. Chem. Comm., 41, 746 (1976).
- (3) S.L. Murov, Handbook of Photochemistry, M. Dekker, New York, 1973, p. 79.
- (4) J.A. Kerr, Chem. Rev., 66, 465 (1966).
- (5) M.S. Kharash, W.H. Urry et B.M. Kuderna, J. Org. Chem., 14, 248 (1949).

- (6) Y. Okumura, A. Kashiwa et T. Koyano, Japan Kokai, 7547918 (22.08.73), C.A., 84, 16753t (1976).
- (7) E.K. Fields, J. Org. Chem., 41, 916 (1976).
- (8) M. Hajek et coll. (1) reportent dans un tableau récapitulatif des proportions similaires pour l'addition de l'acétone sur l'octène-1 mais ils indiquent dans le mode opératoire des concentrations en produits de départ très différentes. Nous n'avons pu retrouver leurs résultats qu'en opérant avec les valeurs données dans le tableau.
- (9) Analyse par spectrographie IR et dosage de l'argent.
- (10) T. Tsuda, Y. Isegawa et T. Saegusa, J. Org. Chem., 37, 2670 (1972).
- (11) G.F. Koser, J.N. Faircloth, J. Org. Chem., 41, 583 (1976)
- (12) J.R. McNesby et C.A. Heller, Chem. Rev., 54, 325 (1954).
- (13) Analyse des mélanges gazeux par spectrographie de masse.
- (14) Le produit séparé par CPV a été analysé par spectrographie de masse, RMN et IR.
- (15) R.M. Dessau, E.I. Heiba, J. Org. Chem., 39, 3457 (1974) et références incluses.