

EFFETS DE CRYPTANDS ET ACTIVATION DE BASES  
GENESE D'ENOLATES AVEC LE TERTIOBUTYLATE DE POTASSIUM

J.L. Pierre, R. Le Goaller, H. Handel, A. Ripert

Laboratoire de Chimie Organique, Université Scientifique  
et Médicale ; B.P 53 ; 38041 Grenoble France

Si la réactivité d'enolates a été récemment examinée en présence de cryptands du cation alcalin associé (1) (2), la genèse de l'enolate proprement dite n'a pas été étudiée dans ces conditions. L'accroissement de basicité ou de nucléophilie de tertioalcoolates avait été obtenu avec des éthers-couronnes vis-à-vis de diverses réactions (3) et avec le cryptand |2.2.2| vis-à-vis du diphenyl méthane (4). Notre propos était d'étudier l'enolisation d'une cétone afin de voir s'il était possible d'activer ce processus par adjonction d'agent cryptand.

Nos premiers travaux ont porté sur l'utilisation du cryptand |2.2.2| (5) associé au tertio-butylate de potassium, dans l'éther (les enolates alcalins sont sous forme d'agrégats (6) ; tBuOK est très peu soluble) et le THF (les enolates sont au moins en partie sous forme de paires d'ions (6) ; tBuOK est soluble jusqu'à 25 g dans 100 g, ce qui nous a permis d'opérer en phase homogène dans ce solvant (7)).

Nous rapporterons les résultats obtenus avec la cyclohexanone, un comportement similaire ayant été observé avec la méthyl cyclopropyl cétone et l'acétophène. On verse toujours, en une fois, la cétone dans la solution de base ; la réaction est suivie en fonction du temps par C P V (étalon interne : tertio-butyl benzène). Des prélèvements du mélange réactionnel sont effectués et injectés. On dose la quantité de cétone restante. Les courbes I, II, III et IV rendent compte de nos résultats ; elles ont été reproduites plusieurs fois. Dans les cas I (Et<sub>2</sub>O) et III (THF), en l'absence de cryptand, l'hydrolyse effectuée au bout de 30 minutes permet de récupérer intégralement la cétone initiale. Dans les cas II (Et<sub>2</sub>O) et IV (THF), en présence de cryptand, on ne récupère à l'hydrolyse effectuée au bout de 30 minutes, que 40 % environ de cétone et on observe la formation de produits lourds (c'est à dire plus lourds que le dimère de cétolisation). Nous avons réalisé les expériences complémentaires V (Et<sub>2</sub>O) et VI (THF) : après réaction, selon les expériences I (Et<sub>2</sub>O) ou III (THF), alors que toute la cétone a disparu, l'adjonction d'un excès de cryptand |2.2.2|, effectuée au bout de 30 minutes, fait réapparaître rapidement environ 25 % de cétone qui ensuite disparaît lentement selon des courbes analogues à II et IV respectivement.

DISCUSSION :

Dans les deux solvants, la genèse de l'enolate est totale, rapide et n'entraîne pas de cétolisation, en l'absence de cryptand. *tBuOK-THF est une base excellente pour engendrer des enolates en milieu homogène.* L'effet du cryptand le plus évident est l'activation de l'enolate et par suite la formation de produits lourds par cétolisations successives, processus plus rapide dans le THF que dans l'éther. Il peut paraître surprenant qu'en présence de cryptand, la base devant être activée, il reste environ 25% de cétone alors qu'il n'en reste pas sans cryptand. Il est également curieux que, l'enolate étant activé, la cétolisation ne soit pas complète. Les expériences V et VI expliquent en partie ces observations : le cryptand induit la régénération de cétone, l'enolate activé arrachant un proton à une espèce AH présente dans le milieu.

La Figure 1 peut rendre compte des réactions en présence de cryptand. La cétolisation déplace lentement l'équilibre. Ce ne sont pas les traces d'eau éventuellement présentes dans le cryptand qui hydrolysent l'enolate : dans les conditions de II, alors qu'il reste 25% de cétone, l'adjonction supplémentaire de cryptand ne fait pas apparaître de cétone supplémentaire. AH pourrait être le tertibutanol, attaqué par l'enolate activé.

Nous avons montré que AH était (ou était également) l'éther (ce qui est a fortiori vrai pour le THF, plus "réactif" que l'éther) (8) : si on utilise  $(\text{CD}_3\text{CD}_2)_2\text{O}$  comme solvant, la spectrographie de masse montre que la cétone récupérée dans l'expérience V a incorporé plus de 20% de deutérium. La cétone récupérée après hydrolyse dans l'expérience II est également deutériée. Nous avons d'autre part montré que  $\text{tBuO}^-$ ,  $\text{K}^+$  en présence de cryptand n'attaquait pas l'éther (en 20 minutes) ce qui exclut une deutérioration de la cétone via  $\text{tBuOD}$  engendré par attaque du solvant par l'alcoolate activé. L'utilisation d'une quantité stoechiométrique au lieu d'un excès de  $\text{tBuOK}$  ne modifie pas l'ensemble des résultats.

CONCLUSION.

L'activation de  $\text{tBuOK}$  par le cryptand est sans intérêt du strict point de vue de la genèse de l'enolate du fait de son activation qui engendre des réactions secondaires. *L'enolate est activé par le cryptand au point d'attaquer l'éther.* Par contre, comme cela a déjà été montré, l'activation de l'enolate peut être utilisée avec profit (ainsi les réactions effectuées en présence d'iodure de méthyle conduisent quantitativement aux méthyl cyclohexanones).

Des études complémentaires sont en cours, concernant l'activation des enolates.



Ce travail a été réalisé avec l'aide financière de la D.G.R.S.T.,  
PSCOM, n° 77.7.0310.

REFERENCES

- (1) C. CABBILLAU, P. SARTHOU, G. BRAM. Tetrah. Letters 1976, 281
- (2) G. KYRIAKOU, A. LOUPY, J. SEYDEN-PENNE. J. Chem. Reas. 1978 (S), 8
- (3) S.A. DI-BIASE, G.W. GOKEL. J. org. Chem. 1978, 43, 447
- (4) B. DIETRICH, J.M. LEHN. Tetrah. Letters 1973, 1225
- (5) J.M. LEHN. Structure and Bonding
- (6) L.M. JACKMAN, B.C. LANCE. Tetrahedron 1977, 33, 2737
- (7) En présence de cryptand, le milieu est toujours homogène ; sans cryptand, il l'est seulement dans le THF
- (8) Le cryptand qui est un polyéther doit donc être attaqué également. Des expériences complémentaires sont nécessaires pour vérifier ce point, délicates ici du fait des quantités respectivement présentes de solvant et de cryptand.

(Received in France 30 May 1978; received in UK for publication 30 June 1978)