

DESHYDROHALOGENATION EN PHASE VAPEUR D'HALOGENURES D'ALKYLES SUR t-BUTYLATE DE POTASSIUM
SUPPORTÉ SUR SILICE : VOIE D'ACCÈS AUX CYCLES TRÈS TENDUS

J.M. Denis^{*}, R. Niamayoua, M. Vâta et A. Lablache-Combier

Laboratoire de Chimie Organique Physique, E.R.A. 827 et Laboratoire Associé à l'E.N.S.C.L.
Université des Sciences et Techniques de Lille I
F. 59655 VILLENEUVE D'ASCQ

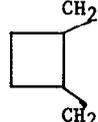
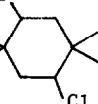
Abstract : Heterogenous reactions : Highly strained cycloalkenes can be obtained by vapor phase dehydrohalogenation of halocycloalkanes over potassium t-butoxide supported by silica.

Le t-BuOK en solution dans le DMSO est un très puissant agent d'élimination⁽¹⁾ ; des oléfines très réactives peuvent, en particulier, être isolées si elles sont tirées sous vide du milieu réactionnel dès leur formation⁽²⁾. D'autres espèces réactives peuvent de même être obtenues par passage des halogénures d'alkyles précurseurs sur des bases solides minérales (KOH pure⁽³⁾, KOH supportée sur silice⁽⁴⁾), ou organique (t-BuOK)⁽⁵⁻⁷⁾. Mais dans ces deux méthodes, la réaction d'élimination peut s'accompagner de formation de polymères ; de plus, la première peut conduire, dans le cas d'espèces particulièrement réactives, à des composés d'addition nucléophile⁽⁸⁾ ou de méthylation par le DMSO⁽⁹⁾.

Si nous avons obtenu facilement des oléfines non tendues par passage sous vide des halogénures précurseurs dans un tube thermostaté rempli sur 5 cm de différentes bases solides (Li₂CO₃/LiBr, CaO, Na₂O, KOH pulvérisé, t-BuOK ou KOH supportés sur silice ou sur alumine), seules les bases supportées nous ont permis d'accéder aux oléfines tendues⁽¹⁰⁾, partiellement avec KOH⁽¹²⁾, en totalité et sans réarrangement avec le t-BuOK. Toutefois, le remplissage du tube entraîne dans ces dernières expériences une perte de charge importante, donc un passage difficile des halogénures lourds et un temps de contact trop long des oléfines formées sur la base solide.

La méthode que nous présentons ici consiste à faire passer sous vide ($2 \cdot 10^{-2}$ torr) l'halogénure précurseur à la surface d'une silice imprégnée de t-BuOK et déposée jusqu'à demi-section d'un tube en Pyrex placé horizontalement et branché sur une ligne à vide. Le temps de réaction est alors très court (de l'ordre de la seconde) ; les espèces formées sont immédiatement piégées sur un doigt froid (azote liquide). Cette technique a ainsi permis d'obtenir facilement avec de bons rendements des quantités analytiques des oléfines 5, 7, 8 connues pour leur instabilité thermique^(11,13-17) et obtenues jusqu'ici par des séquences assez laborieuses (voir tableau I).

Tableau 1^{a)} : Déshydrohalogénéation des halogénures d'alkyles 1-4 sur t-BuOK supporté sur silice

Halogénure de départ	Oléfines obtenues	Température (°C) ^{b)} de réaction (température de début de réaction)	Rendements (%)		Références des autres préparations
			Réact. ^{c)} analyt. (0,05g)	Réact. préparative	
		160 (110)	75	14 ^{d)} + <u>1</u> (62)	(13, 14)
		160 (110)	85 (58)		
		160 (140)	26 ^{f)}		
		90 (80)	85 ^{g)} (62)		(15, 16)
		120 (100)	83 ⁱ⁾ (48)		(17)

a) Toutes les réactions ont été effectuées en utilisant le vide d'une pompe à palette. La pression à l'intérieur du réacteur est voisine de $2 \cdot 10^{-2}$ torr. b) Température nécessaire pour une transformation >90% d'une quantité analytique d'halogénure (0,05g). c) Les rendements sont déterminés par R.M.N. du produit isolé et par C.P.V. préparative ; les impuretés présentes dans le produit brut sont principalement l'isobutène (<5%), l'halogénure de départ (<10%), les produits d'ouverture (<5%) et le t-Butanol. d) L'halogénure (5g) est introduit en 6 heures ; le rendement est calculé à partir de l'adduit obtenu avec le cyclopentadiène⁽¹⁰⁾. e) Caractérisé sans ambiguïté ; R.M.N. (CCl_4) δ 7,52 (s) (2H), δ 1,66 à 1,16 (multiplet complexe (10H). IR (CCl_4) $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1626 cm^{-1}). f) Réaction partielle ; pour une transformation totale (190°), 6 est parfois accompagné de l'oléfine d'ouverture : le vinyl-1 cyclohexène. g) A partir de 100°, 7 est accompagné du méthylène-2 cyclopentène. Le pourcentage en produit réarrangé augmente avec la température (40% à 140°). h) Préparé par action de SOCl_2 sur le diol correspondant⁽¹⁷⁾. i) Présence de deux isomères (8 et 9%) non identifiés.

Les rendements plus faibles obtenus par passage de quantités plus importantes d'halogénures (de 1 à 5g) sont probablement dus au fait que le t-BuOK ne remonte que très lentement à la surface de la silice et n'assure pas de ce fait une saturation de celle-ci, nécessaire pour obtenir un taux élevé de transformation. Ceci explique aussi l'abaissement considérable de la vitesse de sublimation du t-BuOK supporté sur silice par rapport à celle observée avec le t-BuOK⁽¹⁾ : le réacteur est encore opérationnel après 5 heures de chauffage à 160° sous 10^{-1} torr.

La simplicité de l'appareillage et de la méthode, l'absence (ou la faible quantité) de produits de réarrangement dans les exemples choisis, le fait que les oléfines peuvent être obtenues sans solvant avec des puretés du produit brut souvent supérieures à 80%, le faible temps de séjour des produits dans le réacteur, la température relativement basse nécessaire à l'élimination en font une méthode intéressante pour une préparation rapide de petites quantités (0,01 à 0,5g) d'oléfines très réactives. Les recherches pour obtenir par cette voie des systèmes instables à température ordinaire sont en cours.

Préparation des silices⁽¹⁸⁾

La silice (Chromosorb W⁽¹⁹⁾ - 45/60, 75g) préalablement déshydratée par chauffage à 800° est versée dans 300 ml de THF anhydre contenant 0,3 eq (33g) de t-BuOK (soit $4 \cdot 10^{-3}$ eq/g de silice⁽²⁰⁾). Après un reflux d'une heure, le THF est distillé sous forte agitation et les silices séchées sous 10^{-1} torr à 100° pendant 5 heures.

Appareillage et conditionnement

Un tube de Pyrex (L = 100 cm⁽²¹⁾, diamètre = 3 cm) muni de rodages sphériques aux extrémités est chargé de 75g de silice basique bloquée entre deux tampons de laine de verre distants de ≈ 15 cm de chacune des extrémités. La silice est ensuite répartie par agitation manuelle dans le tube maintenu horizontalement (remplissage correspondant à une demi-section). Le tube est alors placé dans un four thermostaté (L = 80 cm), placé horizontalement et branché sur une ligne à vide possédant plusieurs pièges. Après un chauffage à 180° pendant 3 heures⁽²²⁾, le tube est rechargé par le t-BuOK sublimé condensé à l'extérieur du four (10g) et par 5g supplémentaires.

Mode opératoire type

L'halogénure d'alkyle (de 0,02 à 5g) est introduit sous vide ($2 \cdot 10^{-2}$ torr) très lentement (1 g/heure) et régulièrement en aval du tube, à l'aide d'une micro-vanne s'il est volatil ou par évaporation lente de la totalité de l'halogénure introduit en une seule fois à l'entrée du tube à l'aide d'une seringue s'il est plus lourd. Les produits formés sont immédiatement piégés à la sortie du réacteur (azote liquide) ; les différents pièges de la rampe à vide permettent dans beaucoup de cas la séparation du t-Butanol de l'oléfine formée.

Lorsque les silices sont épuisées (temps d'utilisation supérieure à 6 heures à 160°), elles peuvent être rechargées de t-BuOK (≈ 15g) et, après homogénéisation réutilisées directement sans conditionnement ; cette opération peut être renouvelée plusieurs fois.

Bibliographie et Notes

- (1) Voir par exemple revue D.E. Pearson et C.A. Buehler, Chem. Rev., 74, 45 (1974).
- (2) W.E. Billups, K.H. Leavell, W.Y. Chow et E.S. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 24, 1770 (1972).
- (3) E.A. Dorko, J. Amer. Chem. Soc., 87, 5520 (1965).
- (4) I. Mochida, A. Uchino, H. Fujitsu et K. Takeshita, J. Catal., 43, 264 (1976) et références citées.
- (5) K.L. Erickson et S.B. Gordon, J. Org. Chem., 38, 1431 (1973).
- (6) J. Wolinsky, G.W. Clark et P.C. Thorstenson, J. Org. Chem., 41, 745 (1976).
- (7) M.J. Tremelling, S.P. Hopper et J.A. Evans, Tetrahedron Letters, 15, 1153 (1976).
- (8) W.E. Billups, A.J. Blakeny et W.T. Chamberlain, J. Org. Chem., 41, 3772 (1976).
- (9) C.T. Ramson et C.B. Reese, J.C.S. Chem. Com., 970 (1975).
- (10) Le cyclopropène a été choisi dans ces dernières expériences préliminaires pour son instabilité thermique et sa haute réactivité⁽¹¹⁾.
- (11) G.L. Closs et K.O. Krantz, Advan. Alicyclic Chem., Academic Press, 1, 53-127 (1966).
- (12) Par exemple, le taux de conversion en cyclopropène ne dépasse pas 13% à 280° avec la potasse supportée sur alumine et une température plus élevée (300°) entraîne une ouverture thermique importante de l'oléfine en méthylacétylène (62% d'ouverture).
- (13) K.B. Wiberg et W.T. Bartley, J. Amer. Chem. Soc., 82, 6375 (1960).
- (14) R. Köster, S. Arora et P. Binger, Liebigs Ann. Chem., 1219 (1973).
- (15) a) A.T. Blomquist et J.A. Verdol, J. Amer. Chem. Soc., 77, 1806 (1955).
b) A.T. Blomquist et J.A. Verdol, J. Amer. Chem. Soc., 78, 109 (1956).
- (16) J.J. Gajewski et C.N. Shih, J. Amer. Chem. Soc., 89, 4532 (1967).
- (17) T. Tsuji, T. Shibata, Y. Hienuki et S. Nishida, J. Amer. Chem. Soc., 100, 1806 (1978).
- (18) Toutes les opérations sont conduites sous azote.
- (19) Des silices possédant une surface active supérieure à 1 m²/g et une grosse granulation donne des résultats comparables.
- (20) Une silice moins chargée donne d'aussi bons résultats mais son efficacité dans le temps est diminuée.
- (21) Un tube plus court peut être utilisé, mais le taux de transformation sera plus faible à la température considérée.
- (22) Cette opération est effectuée pour diminuer fortement la formation ultérieure d'isobutène provenant de la déshydratation basique du t.BuOH formé.

(Received in France 15 October 1979)