

COMPARAISON ENTRE LE ROLE DE L'EAU ET CELUI D'UN ETHER COURONNE
DANS LE CADRE DE LA REACTION DE WITTIG
REALISEE EN MILIEU HETEROGENE : LIQUIDE-SOLIDE

M. Delmas, Y. Le Bigot
Faculté des Sciences et Techniques, B.P. W Sfax (Tunisie)

A. Gaset*
Laboratoire de Chimie Organique et d'Agrochimie
Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse (I.N.P.)
118, route de Narbonne - 31077 Toulouse Cedex (France)

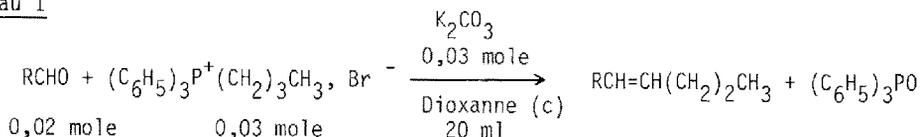
Abstract : The similar results issued from the use of water and the 18-crown 6 ether for the Wittig reaction (in liquid-solid two-phase systems) allowed us to obtain very high yields in olefin starting from aromatic as well as aliphatic aldehydes.

La catalyse par transfert de phase appliquée à la réaction de Wittig, de Wittig-Horner ou à des réactions similaires telles que la synthèse de dichlorocarbènes ou de cyclopropanes nécessite très souvent l'utilisation d'agents de transfert de phase ; les sels d'ammonium quaternaire ou les éthers couronnes sont les plus couramment utilisés (1-12).

Bien que la réaction de Wittig ou de Wittig-Horner réalisée en milieu biphasique liquide-solide ne nécessite pas obligatoirement la présence de ces composés (10, 11, 13-16), ces derniers permettent cependant de diminuer la vitesse des réactions secondaires telles que les réactions de Knoevenagel (11) ou de Cannizzaro (15) et par conséquent de favoriser la sélectivité des réactions.

Des résultats très récents (11) nous incitent à présenter nos travaux. Ils concernent l'analogie qui existe entre les résultats obtenus en présence d'éther couronne et ceux obtenus en remplaçant celui-ci par une faible quantité d'eau. Le tableau 1 fait ressortir un effet comparable de l'eau à celui enregistré avec l'éther couronne, ces réactions ayant été faites dans les mêmes conditions.

Tableau 1



	Rendement d'alcène en % (d)	
	R = C ₆ H ₅	R = CH ₃ (CH ₂) ₆
éther couronne (a)	98	67
eau (b)	98	68

(a) dicyclohexyl-18-couronne 6 en quantité catalytique (30 mg)

(b) 0,4 ml d'eau

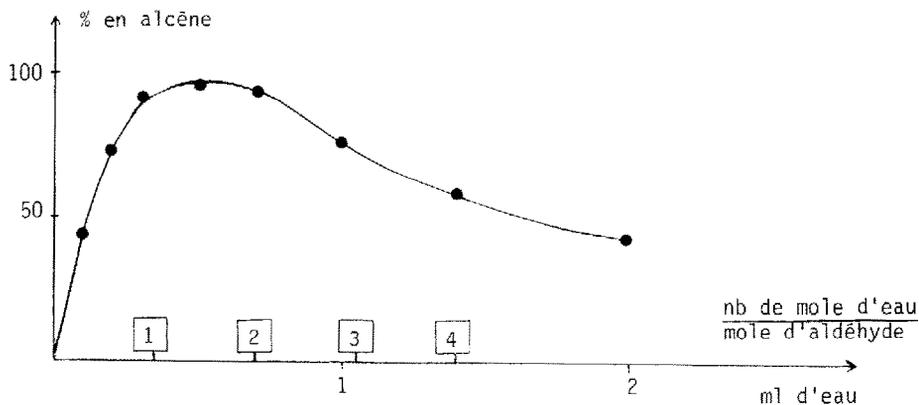
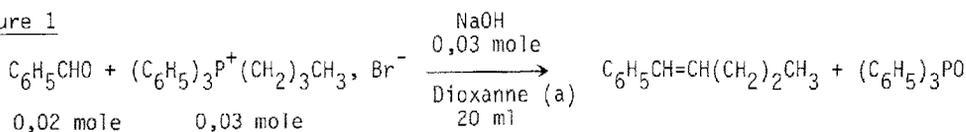
(c) ces réactions ont été réalisées à 90°C pendant 3 heures et ont été suivies par C.P.V. sur colonne OV 101

(d) en produits isolés

Ces résultats mettent en évidence le rôle très important joué par l'eau dans la réaction de Wittig en milieu organique aussi bien avec les aldéhydes aromatiques qu'avec les aldéhydes aliphatiques.

Afin de faire ressortir de façon plus marquée le rôle effectivement joué par l'eau, plusieurs essais - réalisés dans des milieux réactionnels présentant des degrés d'hydratation différents - montrent que la quantité d'eau utilisée conditionne le rendement en oléfine. Une quantité bien précise d'eau est en effet nécessaire pour obtenir un rendement maximum en composé éthylénique (figure 1).

Figure 1



(a) réaction faite à 60°C et suivie par CPV sur colonne OV 101

Nous avons observé des résultats analogues en ce qui concerne l'influence de la quantité d'eau lorsque NaOH est remplacé par K_2CO_3 .

Il est intéressant de remarquer que, d'une façon générale, quelle que soit la base utilisée : NaOH, K_2CO_3 ou KF (11), la quantité d'eau nécessaire à un rendement optimal passe par un maximum qui se situe entre 1 et 2 équivalents d'eau par molécule d'aldéhyde.

La réaction de Wittig suit le même mécanisme réactionnel selon la méthode de Wittig classique ou selon un processus de transfert de phase (15). Il est généralement admis (19) que lors de la première étape, la base utilisée arrache un proton au sel de phosphonium. L'ylure formé réagit alors par réaction nucléophile sur le carbone du carbonyle conduisant à une bêtaïne qui forme avec le sel alcalin un adduit ; la présence de ce dernier étant mise en évidence par l'absence de coloration du milieu réactionnel (19). Une réaction d'élimination intramoléculaire conduit finalement à l'oléfine désirée. Notre milieu réactionnel n'étant pas coloré, nous avons pu en déduire la présence de l'adduit au cours de la réaction. Seyden-Penne (8) signale que le dicyclohexyl-18-couronne-6, spécifique de K^+ permet de complexer ce cation conduisant ainsi à un adduit moins stable. L'hypothèse que nous formulons ici de l'action de l'eau sur l'adduit bêtaïne/sel de potassium nous conduit à penser que l'éther couronne et l'eau agissent tous les deux sur l'adduit ; soit pour le dissocier (l'eau) soit pour le rendre plus fragile et faciliter ainsi sa dissociation (l'éther couronne).

Par ailleurs, nous avons réalisé plusieurs essais en présence de quantités croissantes de K_2CO_3 (1 ; 1,5 ; 2 et 2,5 équivalents par rapport à l'aldéhyde) en gardant constante la quantité d'eau. Les rendements en oléfine et la vitesse de la réaction n'ont pas varié, ce qui semble confirmer que l'eau agit effectivement sur l'adduit - selon notre hypothèse - et non pas sur le sel de potassium. C'est la température élevée de la réaction qui permettrait de dissocier K_2CO_3 en compensant l'énergie réticulaire de son réseau cristallin (8).

Schlosser (19) a constaté que le passage de la bêtaïne à l'oxyde de phosphine et à l'oléfine constitue l'étape déterminante de la réaction. En l'absence d'éther couronne ou d'eau, nous n'observons pas (ou peu) de formation d'oléfine. L'adduit ne se dissocie donc pas. En présence d'une faible quantité d'eau (figure 1) ou de quantités catalytiques d'éther couronne, la réaction se fait avec de bons rendements. En revanche, en présence d'un excès d'eau, l'adduit formé serait solvaté si bien que l'obtention d'oléfine est ralentie (11).

La réaction de Wittig réalisée en milieu hétérogène liquide-solide (en présence d'eau ou en présence d'éther couronne) est sous contrôle cinétique. En effet, dans des solvants du type THF, benzène ou dioxane-1,4, nous obtenons à chaque fois l'isomère Z de façon nettement prépondérante (4, 17). Ceci est confirmé par les résultats de Seyden Penne (8) qui font ressortir que les paires d'ions formées avec l'éther couronne ne sont pas trop lâches favorisant ainsi la proportion d'isomère Z. Le choix de CH_2Cl_2 comme solvant permet - aussi bien avec l'eau qu'avec l'éther couronne - d'obtenir un rapport Z/E voisin de 1 (4, 8, 17, 18).

Ce point confirmerait l'analogie entre le rôle de l'eau et celui de l'éther couronne puisque la stéréochimie est la même dans chaque cas ; celle-ci dépendant de la bêtaïne intermédiaire. L'eau et l'éther couronne n'agiraient pas sur la bêtaïne mais plus probablement sur l'adduit.

Il semble donc que l'eau joue un rôle analogue à celui de l'éther couronne lorsque la réaction de Wittig est menée dans un milieu biphasique liquide-solide. L'un et l'autre agissent sur l'adduit bêtaïne/sel alcalin permettant ainsi d'obtenir un bon rendement en oléfine Z.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) S. JULIA, A. GINEBREDI, *Synthesis*, 682 (1977)
- (2) E. BREUER, D.M. BANNET, *Tetrahedron* 34, 997 (1978)
- (3) M. FEDORYNSKI, K. WOJCIECHOWSKI, Z. MATACZ, M. MAKOSZA, *J. Org. Chem.* 43, 4684 (1978)
- (4) R.M. BODEN, *Synthesis*, 784 (1975)
- (5) D. LANDINI, A.M. MAIA, F. MONTANARI, F.M. PIRISI, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 950 (1975)
- (6) C. PIECHUCKI, *Synthesis*, 187 (1976)
- (7) E. D'INCAN, J. SEYDEN-PENNE, *Synthesis*, 516 (1975)
- (8) I. ARTAUD, J. SEYDEN-PENNE, P. VIOUT, *Tetrahedron Lett.* 613 (1980)
- (9) M. MIKOLAJCZYK, S. GRZEJSZCZAK, W. MIDURA, A. ZATORSKI, *Synthesis*, 278 (1975)
- (10) F. TEXIER-BOULLET, A. FOUCAUD, *Synthesis*, 884 (1979)
- (11) F. TEXIER-BOULLET, A. FOUCAUD, *Tetrahedron Lett.*, 2161 (1980)
- (12) G. KOSSMEHL, R. NUCK, *Chem. Ber.*, 112, 2342 (1979)
- (13) M. MIKOLAJCZYK, S. GRZEJSZCZAK, W. MIDURA, A. ZATORSKI, *Synthesis*, 396 (1976)
- (14) W. TAGAKI, I. INOUE, Y. YANO, T. OKONOJI, *Tetrahedron Lett.*, 2587 (1974)
- (15) W.P. WEBER, G.W. GOKEL, *Phase Transfer Catalysis in Organic Synthesis*, Springer Verlag, Berlin, 1977
- (16) R. BROOS, M. ANTEUNIS, *Synth. Comm.* 6, 53 (1976)
- (17) M. DELMAS, Y. LE BIGOT, A. GASET, J.P. GORRICHON, soumis pour publication
- (18) E. D'INCAN, *Tetrahedron*, 33, 951 (1977)
- (19) M. SCHLOSSER, K.F. CHRISTMANN, *Liebigs Ann. Chem.*, 708, 1 (1967) et références citées

(Received in France 3 September 1980)