

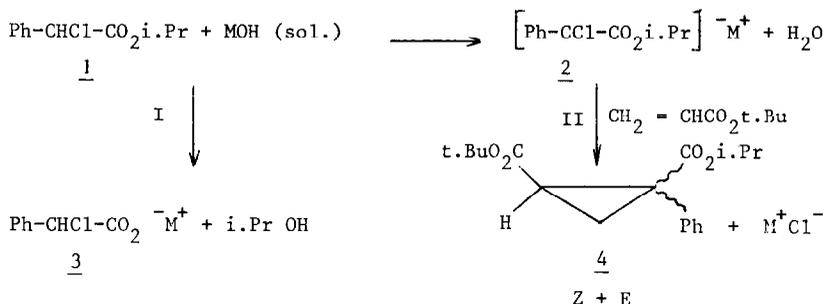
REACTIONS COMPETITIVES SUR BASES SOLIDES : EFFETS DU CATION ET DE L'EAU

I. ARTAUD, P. VIOUT

Groupe de Recherche n°12, C.N.R.S., 94320 THIAIS, FRANCE

Abstract : In the presence of MOH (M = Li, Na or K), Ph-CHCl-CO₂i.Pr (1) and CH₂ = CHCO₂t.Bu in dioxane lead to the expected formation of cyclopropyl esters and to the concurrent saponification of 1 to Ph-CHCl-CO₂⁻M⁺. The very important influence of the cation size and the smaller one of the water on the competition between the two reactions due to the basic or the nucleophilic attack of 1 by MOH is evidenced. The process can be orientated to the cyclopropanic esters formation by using dehydrated KOH.

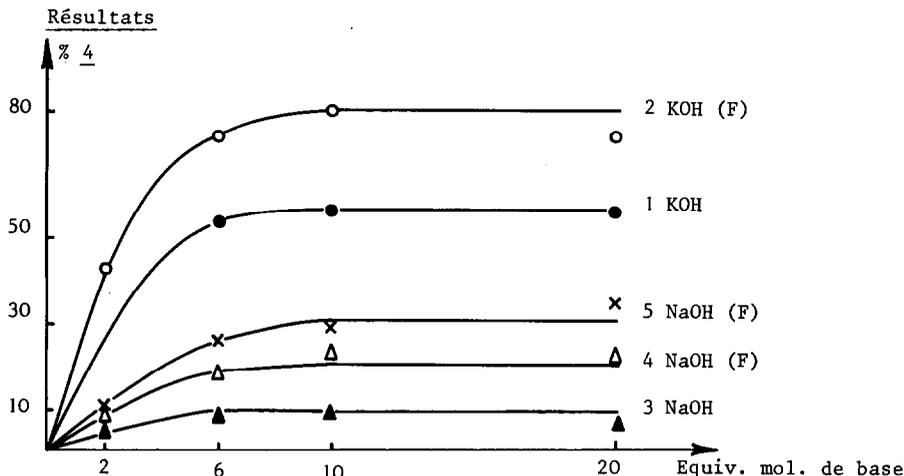
Au cours d'une étude antérieure de la réaction de formation d'esters cyclopropaniques, à partir de Ph-CHCl-CO₂i.Pr et de CH₂ = CH-CO₂t Bu, nous avons noté une saponification concurrente de l'ester phénylchloracétique par la soude solide, en l'absence d'agent de transfert (1).



Ce résultat avait été interprété par une interaction entre Na⁺ et le groupe carboxylique favorisant l'attaque nucléophile aux dépens de l'arrachement du proton. Une interprétation analogue avait déjà permis d'expliquer deux réactions concurrentes de cétones énolisables en milieu homogène : énolisation et addition sur le groupe carbonyle (2).

Afin de confirmer l'influence du cation dans le cas d'un agent basique solide, et d'examiner l'influence éventuelle de l'eau d'hydratation sur la compétition entre ces deux réactions, nous avons utilisé LiOH, NaOH, et KOH dans le dioxane. Les bases (RP Normapur pour analyses) sont, soit simplement pulvérisées (% d'eau en poids LiOH : 43 % ; NaOH : 4,5 %

et KOH : 13,5 %), soit préalablement fondues, puis broyées en atmosphère sèche sous boîte à gants (% d'eau en poids pour ces bases fondues : LiOH_F : 4 % ; $\text{NaOH}_F \approx 1$ % ; KOH_F : 5,5 %) (3).



Proportion des produits et temps de réaction

(Base	: LiOH	: LiOH_F	: NaOH	: NaOH_F	: KOH	: KOH_F
(% d'eau en poids	: 43	: 4	: 4,5	: 1	: 13,5	: 5,5
(% <u>4/3</u>	: 1/99*	: 10/90*	: 10/90	: 30/70	: 55/45	: 80/20
(Temps de réaction	:	:	:	:	:	:
(pour 10 équiv. de	: 1 260	: 1 260	: 120	: 240	: 180	: 45
(base (min.)**	:	:	:	:	:	:

* Au bout de 21 h, la quantité de $\text{Ph-CHCl-CO}_2\text{i.Pr}$ qui n'a pas réagi est de 5 % dans le cas de LiOH et de 15 % dans le cas de LiOH_F . Dans tous les autres cas, la réaction est totale.

** Au palier, les temps de réaction sont les mêmes, quelle que soit la quantité de base, sauf pour KOH_F : avec 20 équiv. mol., la réaction est terminée en 5 min.

La proportion d'esters cyclopropaniques est dosée par C.P.G., après disparition totale de l' α -halo-ester initial. $\text{PhCHClCO}_2\text{H}$ est le seul autre produit identifié par RMN après acidification et extraction du mélange réactionnel.

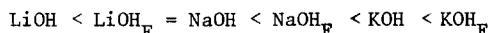
L'examen des courbes de variation du rendement en dérivés 4, en fonction de la quantité de base montre qu'un palier est atteint à partir de 8 équiv. mol. de NaOH ou de KOH. Les courbes 1 et 2, 3 et 5 représentent respectivement les limites inférieure et supérieure des résultats obtenus à partir d'une série d'expériences effectuées avec divers échantillons de bases. Les résultats sont moins reproductibles avec la soude qu'avec la potasse, vraisemblablement parce que la quantité d'eau d'hydratation étant plus faible au départ, une

déshydratation poussée donne des résultats plus aléatoires.

Il est important de noter que les zones correspondant à NaOH et KOH ne se recouvrent pas.

Avec LiOH, les essais ont été faits uniquement en présence de 10 équivalents de base, quantité correspondant au palier.

Les rendements en esters cyclopropaniques croissent dans l'ordre :



En ce qui concerne la stéréosélectivité, la réaction conduit au seul isomère Z en présence de LiOH ou de NaOH, alors qu'avec KOH, le rapport Z/E est voisin de 80/20.

Les temps de réaction varient selon la séquence :

$\text{KOH}_F < \text{NaOH} < \text{KOH} < \text{NaOH}_F < \text{LiOH}_F < \text{LiOH}$ différente de celle correspondant aux rendements en esters cyclopropaniques.

Discussion

Le niveau du palier dépend des proportions relatives de 1 et 2 et des vitesses de réaction de ces deux espèces.

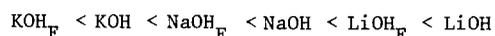
Equilibre $\frac{1}{\rightleftharpoons} \frac{2}{\rightleftharpoons}$
 =====

La nécessité d'une proportion relativement élevée de base pour atteindre le rendement maximum en esters cyclopropaniques, peut s'expliquer par le déplacement de l'équilibre $\frac{1}{\rightleftharpoons} \frac{2}{\rightleftharpoons}$. Ce déplacement est favorisé par la formation d'un hydrate stable, selon la réaction (4) : $2 \text{MOH} + \text{Ph-CHCl-CO}_2 \text{ i.Pr} \rightleftharpoons [\text{Ph-CCl-CO}_2 \text{ i.Pr}]^- \text{M}^+ + \text{MOH}, \text{H}_2\text{O}$

La constante d'équilibre et, par conséquent, le rapport $\frac{2}{1}$ dépendent de l'aptitude de la base à arracher un proton. On sait que, pour les hydroxydes alcalins en solution concentrée ou en phase gazeuse, cette aptitude croît dans l'ordre (5) : $\text{LiOH} < \text{NaOH} < \text{KOH}$ correspondant à une interaction anion-cation de plus en plus faible.

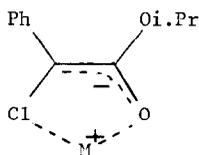
Saponification de Ph-CHCl-CO₂i.Pr

A la surface du solide, le mécanisme de saponification de 1 n'est pas connu et, en particulier, l'existence d'un intermédiaire tétraédrique n'est pas démontrée. Cependant, comme en solution, la complexation du carbonyle par les petits cations ou par l'eau, doit favoriser l'attaque par la base : $(\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{H}_2\text{O})$. De plus, la rupture de la liaison C-O i.Pr peut être également assistée par les mêmes interactions. Ainsi la réactivité nucléophile de MOH vis à vis de 1 croît dans l'ordre



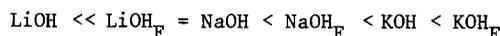
Condensation de 2 avec $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CO}_2\text{t.Bu}$

L'anion 2 a la structure d'un énolate Z qui interagit fortement avec les cations.



On sait que la réactivité de la paire d'ions énolate / M^+ vis à vis du benzaldéhyde augmente avec la taille du cation (6) : $\text{Li}^+ \ll \text{Na}^+ < \text{K}^+$.

Les effets de la taille du cation et de l'eau, à la fois sur la constante d'équilibre $\underline{1} \rightleftharpoons \underline{2}$ et sur la vitesse des réactions de 1 et de 2 permettent d'expliquer l'augmentation du rapport $\underline{4}/\underline{3}$ dans l'ordre



Lorsque le cation devient plus gros et que la quantité d'eau diminue, la saponification est ralentie tandis que la formation des cyclopropanes est accélérée. Suivant que l'un ou l'autre de ces deux effets prédomine, la vitesse globale de la réaction diminue ou augmente.

Par ailleurs, comme en solution, la formation d'isomère Z est favorisée par les petits cations : Li^+ et Na^+ (7).

Notes et références

- 1) I. ARTAUD, J. SEYDEN-PENNE, P. VIOUT, Tetrahedron Letters, 1980, 613 et réf. citées.
- 2) O' SULLIVAN, F.W. SWAMER, W.J. HUMPHLETT, C.R. HAUSER, J. Org. Chem., 1960, 36, 2306.
J.L. PIERRE, H. HANDEL, R. PERRAUD, Tetrahedron Letters, 1977, 2013.
- 3) $\text{Ph-CHCl-CO}_2\text{i.Pr}$ (2,5 mmoles) et $\text{CH}_2 = \text{CH-CO}_2\text{t.Bu}$ (7,5 mmoles) sont versés dans 20 ml de dioxanne distillé sur CaH_2 . Le mélange est chauffé à 60°C sous atmosphère d'argon, puis la base est ajoutée.
Le pourcentage d'eau est déterminé par titrage acidimétrique, au pH mètre, de la base dans l'eau. Les résultats sont reproductibles à 0,5 % près pour un échantillon.
- 4) W.M. JOLLY, J. Chem. Educ., 1967, 44, 304.
- 5) J.F. COETZEE, C.D. RITCHIE, "Solute-solvent Interactions", M. DECKER, 1969, p. 192.
W.L. JOLLY, Inorg. Chem., 1967, 6, 1435.
- 6) G. KYRIAKAKOU, A. LOUPY, J. SEYDEN-PENNE, J. Chem. Research (M) 1978, 251.
- 7) Y. INOUE, S. INAMASU, M. HORIIKE, M. OHNO, H.M. WALBORSKY, Tetrahedron 1968, 24, 2907.

(Received in France 10 September 1980)