

EPOXYDATION D'ALDEHYDES ET DE CETONES PAR UN PROCEDE DE TRANSFERT SOLIDE-LIQUIDE

Elisabeth BORREDON, Michel DELMAS et Antoine GASET

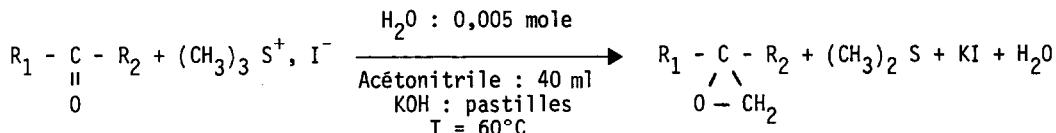
Laboratoire de Chimie Organique et d'Agrochimie  
Ecole Nationale Supérieure de Chimie, I.N.P.  
118, route de Narbonne - 31077 TOULOUSE Cédex (France)

**ABSTRACT :** The condensation reaction of trimethylsulfonium iodide with variously functionalized aldehydes and ketones in the presence of solid potassium hydroxide in acetonitrile leads to the selective formation of the corresponding epoxides in high yields. The method used calls upon a solid-liquid transfer process.

La transformation d'une fonction carbonyle en époxyde mettant en jeu un ylure de soufre a fait l'objet depuis les travaux de COREY et al (1-5) de nombreux développements et plus particulièrement dans le domaine de la catalyse par transfert de phase (6-10).

Néanmoins, il est important de souligner que l'exigence d'un milieu anhydre (1-5) ou l'impossibilité d'utiliser des aldéhydes ou cétones solubles dans l'eau (6-10) grève l'application de ces méthodes aux composés carbonylés issus de la biomasse, de type furanique, qui sont pour la plupart hydrophiles.

Nous rapportons ici un procédé original (11) qui permet de s'affranchir de ces deux contraintes grâce à l'utilisation d'un sel de sulfonium tel que l'iodure de triméthylsulfonium en présence de potasse:



Le milieu hétérogène formé par 20 mmoles de sel de sulfonium, un excès de potasse, 20 mmoles d'aldéhyde ou de cétone et 5 mmoles d'eau dans 40 ml de solvant organique est agité vigoureusement à 60°C. En fin de condensation la phase solide est éliminée par filtration. Le solvant est évaporé et recyclé et la distillation sous vide du résidu permet d'obtenir l'époxyde pur.

Cette méthode de synthèse se caractérise par une mise en oeuvre très simple associée toutefois à une dépendance étroite vis-à-vis des conditions de réactions.

Dans les meilleures conditions de réaction les rendements en époxyde ont été dans le cas du benzaldéhyde, en présence de potasse (préférable à la soude et aux carbonates), de l'ordre de 40 % dans les solvants aromatiques (benzène, toluène) et de 85 % dans les solvants oxygénés (dioxane-1,4, diméthoxyéthane) et de 96 % dans le nitrobenzène et l'acétonitrile. Le complément à 100 du rendement est constitué par les produits de la réaction de Cannizzaro.

Ces résultats sont en accord avec les propositions de STARKS (12) qui présente l'acétonitrile comme un solvant particulièrement adapté aux réactions de transfert solide-liquide de par son fort pouvoir dissociant. Néanmoins l'absence de pouvoir ionisant rend la présence d'eau indispensable à l'ionisation de l'association ylure/phase solide qui conditionne l'avancement de la réaction.

Ainsi l'interaction de l'ylure avec le dérivé carbonylé conduisant à l'oxiranne, est favorisé dans les solvants dissociants au détriment du produit d'aldolisation ou de Cannizzaro pour un taux d'hydratation initial de 0,25 mole d'eau par mole d'aldéhyde associé à une stoechiométrie variable de base selon la nature du substrat carbonylé.

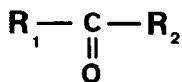
Ces résultats sont confortés par les conclusions récentes de CHUNG (13) relatives à la participation d'intermédiaires radicalaires peu sensibles aux phénomènes de solvatation dans le cadre de la réaction de Cannizzaro. La réaction d'époxydation apparaît au contraire dans ce travail, tributaire de ce paramètre.

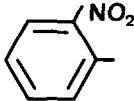
Les réactions réalisées dans l'acétonitrile (tableau) font état en ce qui concerne les aldéhydes, d'une réactivité et d'une sélectivité remarquables quelle que soit la nature des substituants du groupe carbonyle. La réactivité des cétones, bien que moins marquée que celle manifestée par les aldéhydes, souligne les potentialités de ce procédé de synthèse.

Cette différence de réactivité est en effet beaucoup plus sensible dans le cas des ylures de phosphore (14-15) que dans celui des ylures de soufre.

Les réactions secondaires d'aldolisation ou de Cannizzaro qui apparaissent généralement, selon la nature aliphatique ou aromatique du composé carbonylé, dès que ce dernier est mis en présence d'hydroxydes, sont réduites voire inhibées. Ce résultat est la conséquence d'un contrôle précis des conditions opératoires qui jouent un rôle déterminant au niveau de la solvatation des espèces anioniques correspondantes.

Tableau : Epoxydation directe de dérivés carbonylés du type :



$\text{R}_1$	$\text{R}_2$	KOH (mole)	Durée (heure)	Composé carbonylé (%)	Epoxyde : Rdt %	Produits secondaires (%)
	H	0,04	2	0	96	4 *
	H	0,04	1	0	96	4 *
$\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$	H	0,04	1	10	90	-
	H	0,12	1	0	96	4 *
	H	0,12	1	0	98	2 *
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-$	H	0,12	2,5	0	95	5 +
	$\text{CH}_3$	0,12	1	72	28	-
	$\text{CH}_3$	0,16	3	62	38	-
	H	0,08	2	0	98 X	2

+ : Produits de la réaction d'aldolisation

\* : Produits de la réaction de Cannizzaro

x : Rendement en diépoxyde

△ L'identification des différents produits a été effectuée à partir de l'interprétation de leurs spectres R.M.N. H<sup>1</sup>. (1-5, 14).

Il est à noter enfin que pour la première fois le furfural a été transformé quantitativement avec une excellente sélectivité en furyl-2 oxiranne. Cette voie de synthèse permet en outre l'obtention quasiment quantitative de structures diépoxydes (16). Ainsi, un agent réticulant des polymères tels que le dioxiran-yl-1,4 benzène obtenu à partir du téraphthaléhyde place cette méthode originale dans un contexte économique de développement très favorable.

#### REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent à remercier la Société AGRIFURANE - Agen - à travers Messieurs B. MOLINIER et G. MERLE pour sa participation financière à ce travail.

Cette recherche s'inscrit dans le cadre des activités du TETRA (Techniques de Transformation des Ressources Agricoles), groupe scientifique de l'Institut National Polytechnique de Toulouse.

#### REFERENCES

- (1) A.W. JOHNSON et R.B. LACOUNT, J. Am. Chem. Soc., 81, 417, (1961).
- (2) E.J. COREY et M. CHAYKOVSKY, J. Am. Chem. Soc., 87, 1353, (1965).
- (3) E.J. COREY et M. CHAYKOVSKY, J. Am. Chem. Soc., 84, 866, (1962).
- (4) R. GREENWALD et M. CHAYKOVSKY, J. Am. Chem. Soc., 84, 3782, (1962).
- (5) E.J. COREY et M. CHAYKOVSKY, Tetrahedron Letters, 4, 169, (1963).
- (6) J. HATCH, J. Org. Chem., 34, 2133, (1969).
- (7) M. YOSHIMINE et J. HATCH, J. Am. Chem. Soc., 89, 5831, (1967).
- (8) A. MERTZ et G. MÄRKL, Angew. Chem., 12, 845, (1973).
- (9) Y. YANO, T. OKONOGI, M. SUNAGA et W. TAGAKI, J. Chem. Soc., Chem. Comm., 527, (1973).
- (10) J. FARRALL, T. DURST et M.J. FRECHET, Tetrahedron Letters, 3, 203, (1979).
- (11) E. BORREDON, M. DELMAS et A. GASET, Brevet Français, 1982, n° 82.08631.
- (12) C. STARKS, Chem. Tech., 110, (1980).
- (13) S.K. CHUNG, J. Chem. Soc., Chem. Comm., 480, (1982).
- (14) M. DELMAS, Y. LE BIGOT et A. GASET, Tetrahedron Letters, 21, 4831, (1980).
- (15) Y. LE BIGOT, M. DELMAS et A. GASET, Synthetic Comm., 12, 107, (1982).
- (16) E. BORREDON, Thèse Docteur-Ingénieur, I.N.P. Toulouse, Juillet 1982, n° 210.

(Received in France 2 August 1982)