

REACTION DE WITTIG EN MILIEU HETEROGENE SOLIDE-LIQUIDE :
TRANSFORMATION DIRECTE DES ALDEHYDES PHENOLIQUES NATURELS EN ALCENES

Yves LE BIGOT

Faculté des Sciences et Techniques, B.P. W, SFAX (Tunisie)

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 : New alkenylphenols can be obtained directly, without protecting the phenol group from the condensation reaction between phenolic aldehydes and various phosphonium salts in the presence of potassium carbonate in protic and aprotic media, using a solid-liquid phase transfer.

La transformation en alcènes aromatiques fonctionnalisés -connus pour leurs applications très diverses (1,2)- apparaît comme une valorisation particulièrement attrayante des aldéhydes phénoliques naturels dont la lignine constitue notamment un réservoir potentiel inépuisable.

L'obtention d'alcènes phénoliques autre que le paravinylnol (2) implique nécessairement la protection de la fonction hydroxyle ce qui peut expliquer le développement quasi inexistant de la réaction de Wittig selon le procédé classique sur ce type de substrat. L'utilisation de bases fortes conduit en effet à la formation préférentielle du phénate qui inhibe l'interaction entre l'ylure et le carbonyle.

Nous rapportons ici un procédé original (3,4) qui permet en s'affranchissant de ces contraintes, la transformation directe et sélective de différents aldéhydes phénoliques en alcènes correspondants, pour la plupart nouveaux.

La réaction est réalisée en agitant vigoureusement le milieu hétérogène formé à partir de 75 mmoles de sel de phosphonium, 90 mmoles de K_2CO_3 , 60 ml de solvant organique (méthanol ou dioxane-1,4) et 60 mmoles d'aldéhyde phénolique (tableau 1). Dans le dioxane-1,4 les conditions optimales de condensation exigent (5,6) l'addition de 2 molécules d'eau par mole d'aldéhyde soit 2,5 ml d'eau. Le rôle décisif joué par l'eau en milieu aprotique sur la solvataion et l'évolution des espèces intermédiaires (5) est naturellement atténué dans les solvants protiques. Des essais effectués dans le méthanol anhydre et le méthanol hydraté (jusqu'à 6 molécules d'eau par mole d'aldéhyde) ont conduit à des résultats

sensiblement identiques.

L'utilisation du carbonate de potassium selon un procédé de transfert solide-liquide (4-6) permet de moduler la force des interactions acido-basiques. L'apparente inertie, dans ces conditions de réaction, de la fonction phénol vis-à-vis de cet agent basique favorise la formation de l'ylure et sa condensation sur le groupe carbonyle.

La réactivité de l'ion carbonate dépend directement de la nature du cation associé puisque avec Li_2CO_3 et Na_2CO_3 les rendements en alcènes sont inférieurs à 15 % après 6 h de réaction alors que Cs_2CO_3 conduit à des résultats voisins de ceux observés avec K_2CO_3 . Ce phénomène est très probablement lié d'une part à l'augmentation de l'énergie réticulaire du réseau lorsque la taille du cation diminue qui perturbe la désorption des espèces ioniques formées à l'interface solide-liquide et d'autre part à l'influence du cation alcalin dans la formation et l'évolution de l'adduit bêtaïne-sel alcalin (7).

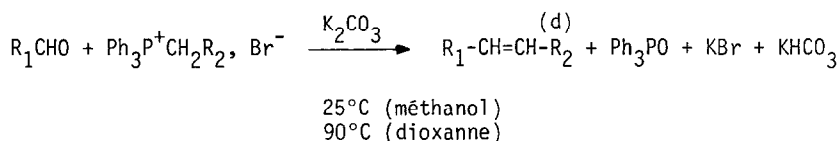
Les intermédiaires, bêtaïne ou oxophosphétane, évoluent vers la formation préférentielle de l'isomère E que ce soit en milieu protique (méthanol) ou aprotique (dioxanne).

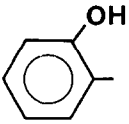
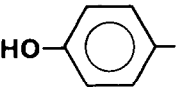
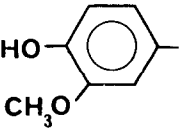
Ce résultat est le fait des effets de solvatation liés à la présence des groupes hydroxyles que ce soit ceux du solvant (méthanol) ou ceux des aldéhydes phénoliques considérés. Une telle interprétation est en accord avec les travaux effectués en milieu homogène notamment par SCHLOSSER (7), ALLEN (8) et BESTMANN (9) qui notent, pour ces raisons, en présence d'alcool dans le milieu réactionnel, une augmentation très sensible du pourcentage d'isomère E.

Il est à noter enfin que ces réactions, aussi bien dans le dioxanne-1,4 que dans le méthanol sont d'une mise en oeuvre très aisée. Elles n'exigent pas, à la différence des réactions de Wittig développées en milieu homogène, de protections particulières liées au caractère strictement anhydre requis alors par le milieu réactionnel.

Cette simplification du protocole opératoire de la réaction de Wittig déjà, particulièrement notable dans nos travaux antérieurs sur cette réaction impliquant un transfert solide-liquide (3-6), devient spectaculaire dans le cas des aldéhydes phénoliques, principalement en milieu protique puisque la réaction se fait à température ambiante (25°C). En outre, le caractère hétérogène du milieu réactionnel permet l'élimination des constituants formant la phase solide par simple filtration. Les produits sont alors obtenus purs par distillation sous vide.

Tableau 1 : Synthèse d'alkenylphénols à partir d'aldéhydes phénoliques (c)



R ₁	R ₂	Temps de réaction (h)	Point d'ébullition (mmHg)	MeOH		Dioxanne-1,4	
				Rendement (%)	E/Z (%)	Rendement (%)	E/Z (%)
	CH ₃	1,5	68(1)	74	78/22	69	73/27
	CH ₂ CH ₃	1,5	79(0,8)	77	81/19	72	74/26
	CH ₂ CH ₂ CH ₃	2	87(0,7)	78	82/18	75	78/22
	CH ₃	1,5	86(0,7) ^(a)	84	75/25	82	76/24
	CH ₂ CH ₂ CH ₃	0,5	101(0,4)	86	78/22	85	77/23
	CH ₃	1	90(0,8) ^(b)	85	84/16	84	80/20
	CH ₂ CH ₃	1	105(0,5)	85	85/15	84	80/20
	CH ₂ CH ₂ CH ₃	2	115(0,8)	88	87/13	86	81/19

(a) 140-5°C (15 mm) (11)

(b) 141-2°C (13 mm) (11)

(c) En fin de condensation la phase solide est éliminée par simple filtration. Le solvant est évaporé et recyclé. La distillation sous vide du résidu permet d'obtenir les alcènes purs (tableau 1). Les isomères Z et E sont séparés par chromatographie sur colonne d'alumine imprégnée de nitrate d'argent (11).

(d) Les résultats de l'analyse élémentaire (C : ± 0,2 %, H ± 0,1 %) et l'interprétation des spectres RMN ¹H (BRUCKER WH 90, CDC1₃) sont en accord avec les structures proposées. Le système CH = CH - CH₂ - donne les valeurs caractéristiques moyennes suivantes : A B X

δ (± 0,05 p.p.m.) ; H_A = 6,25, H_B = 5,90 ; J (± 0,25 Hz) : J_{H_AH_B} = 15,15 ; J_{H_BH_X} = 6,75.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient la Société AGRIFURANE à travers Messieurs B. MOLINIER et G. MERLE pour sa participation à la réalisation de 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) C. HANSCH et W.J. DUNN, J. Pharm. Sci., 61, 1, (1972).
- (2) A.O. PITTET et R. MURALIDHARA, Brevet U.S., 4, 316.995, (1982).
- (3) M. DELMAS, A. GASET et Y. LE BIGOT, Brevet Français, 81.17825, (1981).
- (4) M. DELMAS, A. GASET et Y. LE BIGOT, Brevet U.S., 285.488, (1982).
- (5) M. DELMAS, Y. LE BIGOT et A. GASET, Tetrahedron Lett., 4831, (1980).
- (6) Y. LE BIGOT, M. DELMAS et A. GASET, Synthetic Comm., 12, 107, (1982).
- (7) M. SCHLOSSER, Topics in Stereochemistry, 5, 1, (1970).
- (8) D.W. ALLEN, J. Chem. Research, 384, (1980).
- (9) H.J. BESTMANN, Pure Appl. Chem., 52, 771, (1980).
- (10) Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 58th Edition 1977-1978.
- (11) A.S. GUPTA et S. DEV, J. Chromatogr., 12, 189, (1963).

(Received in France 10 August 1982)