

ACTIVATION DE LA LIAISON C-H FAIBLEMENT ACIDE PAR ADSORPTION SUR $\text{KF-Al}_2\text{O}_3$

Didier VILLEMIN^a et Michèle RICARD^b

a) ENSCP, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cédex 05 - FRANCE

b) Laboratoire de Spectrochimie Moléculaire, Université Pierre et Marie Curie
4 Place Jussieu, 75230 Paris Cédex 05 - FRANCE


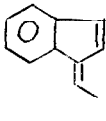
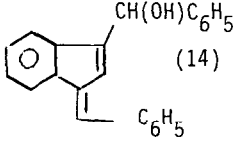
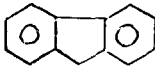
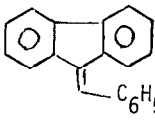
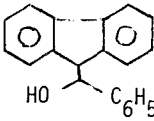
SUMMARY : Condensation of poorly acidic carbon compounds (pK_a 18-30) with benzaldehyde was achieved by adsorption without solvent on $\text{KF-Al}_2\text{O}_3$. $\text{KF-Al}_2\text{O}_3$ appears as a stronger base than KF.

Le fluorure de potassium a été utilisé comme base dans différentes réactions anioniques¹. Les composés carbonés utilisés étaient relativement acides : malonodinitrile ($\text{pK}_a = 11$), cyano-malonate d'éthyle ($\text{pK}_a = 9$), nitrométhane ($\text{pK}_a = 10,2$), composés β dicarbonylés ($\text{pK}_a < 10$)... Dans quelques cas le fluorure de potassium a été imprégné sur un support inorganique². Récemment nous avons montré³ que le réactif supporté : fluorure de potassium-alumine ($\text{KF-Al}_2\text{O}_3$) est une base solide capable de condenser le pipéronal avec le phénylacétylène ($\text{pK}_a = 18$) en l'absence de tout solvant en "milieu sec"⁴ à 20°C. Afin de déterminer les limites de l'activation des C-H acides par le réactif supporté ($\text{KF-Al}_2\text{O}_3$) nous avons cherché à condenser le benzaldéhyde avec une série de composés carbonés de moins en moins acides dans les conditions précédemment citées.

La réaction est réalisée à 20°C en agitant vigoureusement un mélange équimolaire de 5mmol de benzaldéhyde et de composé carboné adsorbé sur le réactif $\text{KF-Al}_2\text{O}_3$ ⁵ dans un flacon bouché. Après 18 h les produits organiques sont élués avec CH_2Cl_2 ou CH_3CN pour les plus polaires et séparés par chromatographie sur couches minces en cas de mélange. L'identification des différents produits a été effectuée par comparaison avec des échantillons authentiques (Rf. (CCM), θ_f , IR, ¹H RMN, SM). Dans ces conditions la condensation s'avère facile avec des composés qui présentent des $\text{pK}_a < 25$. Les produits obtenus sont consignés dans le tableau (page suivante).

Il s'agit d'alcools et d'alcènes résultant de l'élimination d'une molécule d'eau. On remarque toutefois que dans le cas des alcools fragiles se déshydratant facilement comme ceux obtenus avec 3, 4 et 6 on en obtient une quantité appréciable ce qui n'est pas couramment observé quand la condensation a lieu avec des bases fortes. La réaction concurrente de Cannizzaro a lieu quand le composé est peu acide ($\text{pK}_a > 30$), seul l'alcool benzylique est élué, mais l'acide benzoïque reste fixé sur le support.

L'indène (2) ne se condense pas avec le benzaldéhyde en présence de KF pur (même quantité qu'avec $\text{KF-Al}_2\text{O}_3$ 0,86 g) ou avec KF imprégné sur du sable de Fontainebleau (silice très peu hydroxylée⁶). Avec KF hydraté (KF, $\sim 10 \text{ H}_2\text{O}$) la condensation a lieu très faiblement (5%), ce qui semble indiquer une certaine influence de l'hydratation sur la basicité de KF. Nous pensons

Composé carboné	acidité pK_a (eau)	Produits de condensation (rendement = % produit isolé)	
1. $C_6H_5-C\equiv CH$	18,5	$C_6H_5C\equiv C-CH(OH)C_6H_5$ (58)	
2. 	21	 (66)	 (14)
3. $CH_3SO_2CH_3$	23	$C_6H_5CH(OH)CH_2SO_2CH_3$ (52)	
4. 	23	 (63)	 (32)
5. CH_3CN	25	$\left\{ \begin{array}{l} C_6H_5CH(OH)CH_2CN \quad (11) \\ C_6H_5CH=CHCN \quad (6) \end{array} \right.$	
6. $C_6H_5SOCH_3$	30	$\left\{ \begin{array}{l} C_6H_5CH(OH)CH_2SOC_6H_5 \quad (20) \\ C_6H_5CH=CHSOC_6H_5 \quad (5) \end{array} \right.$	
7. $(C_6H_5)_3CH$	31,5	$(C_6H_5)_3CCH(OH)C_6H_5$ (0)	

que l'eau chimisorbée sur l'alumine et les groupements hydroxyles jouent un rôle important : la rupture du réseau cristallin de KF par "solvation partielle" permet à l'ion F^{\ominus} de se comporter comme une base forte dans $KF-Al_2O_3$.

REFERENCES ET NOTES

- J.H. Clark, *Chem. Rev.*, 1980, 80, 429 ; G.G. Yakobson, N.E. Akhmetova, *Synthesis*, 1983, 169 ; R.J.P. Corriu, R. Perz et C. Reye, *Tetrahedron*, 1983, 39, 1009.
- J. Yamawaki, T. Kawate, T. Ando et T. Hanafusa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1983, 56, 1885.
- D. Villemin, *J.C.S. Chem. Comm.*, 1983, 1092.
- Condensations en milieu sec : E. Keinan et Y. Mazur, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1977, 99, 3861 ; F. Texier-Boullet et A. Foucaud, *Tetr. Letters*, 1982, 4927 ; J. Muzard, *Synthesis*, 1982,60 ; D. Villemin, *Chem. Ind. (London)*, 1983, 478.
- L'alumine neutre (Woelm 2084, 20 g.) est agitée avec une solution aqueuse de KF (15 g de KF dans 200 ml d'eau). Puis le mélange est évaporé à sec sous vide à 100°C (34,8 g).
- G. Bram, E. d'Incan et A. Loupy, *Now. J. Chimie*, 1982, 573.

(Received in France 25 December 1983)