

SYNTHÈSE D'ALKYLPHÉNOLS ÉTHOXYLES MONODISPERSÉS : PREMIER EXEMPLE DE  
 RÉACTION PAR TRANSFERT DE PHASE CATALYSÉE PAR LE FORMAMIDE

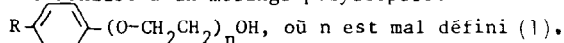
C. CECUTTI, I. RICO et A. LATTES \*

Laboratoire des Interactions Moléculaires et Réactivité Chimique  
 et Photochimique, Unité Associée au CNRS, n° 470, Université  
 Paul Sabatier, 118, route de Narbonne, 31062 TOULOUSE CEDEX  
 (FRANCE)

Summary

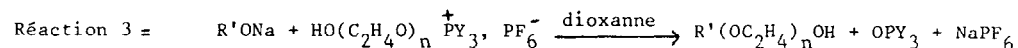
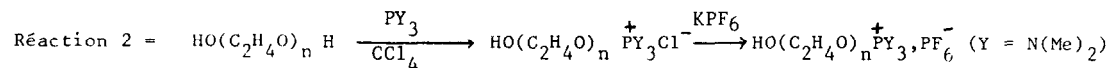
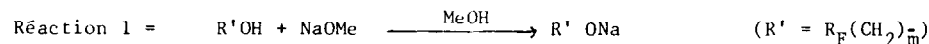
A new simple synthetic method of preparation of ethoxylated octylphenols is described with good yields, using formamide as phase transfer catalyst.

Les alkylphénols éthoxylés sont des tensioactifs non ioniques dont la synthèse réalisée jusqu'à présent par condensation (et polymérisation) de l'oxyde d'éthylène avec l'alkylphénol correspondant conduit à un mélange polydispersé:



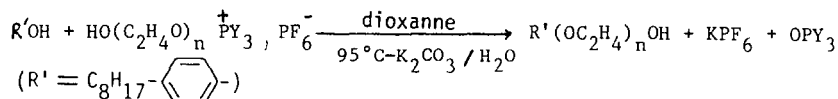
Les études physicochimiques nécessitant souvent des produits purs monodispersés (2), l'intérêt de méthodes spécifiques est évident et le problème de l'accès à ces produits constitue un défi qui n'a pas encore été relevé.

Très récemment CASTRO et coll., ont développé une nouvelle méthode de synthèse de tensioactifs non ioniques fluorés de formule générale  $R_F(\text{CH}_2)_m(\text{OC}_2\text{H}_4)_n\text{OH}$  (3,4). Pour obtenir des dérivés monodispersés, les auteurs ont utilisé comme réactifs de départ les polyéthylène-glycols qui conviennent particulièrement par leur mise en oeuvre aisée. De plus, il est facile de se procurer des échantillons commerciaux de grande pureté. La méthode de synthèse peut se résumer de la manière suivante :



Nous avons dans un premier temps appliqué cette méthode à l'octylphénol ( $R' = \text{pC}_8\text{H}_{17}-\text{C}_6\text{H}_4-$ ) afin d'accéder aux dérivés éthoxylés recherchés. Cependant, comme dans le cas des dérivés fluorés, les rendements sont faibles (de l'ordre de 30%).

Pour améliorer ces rendements, nous avons envisagé une stratégie de synthèse mettant en jeu une réaction par transfert de phase liquide-solide effectuée dans le dioxanne en présence de carbonate de potassium faiblement hydraté :



Ce procédé permet de réaliser ainsi en une seule étape, à la fois la formation du phénate et sa condensation. Le mode opératoire ainsi simplifié conduit à une amélioration du rendement (56% au lieu de 31% à partir du triéthylène glycol ( $n = 3$ )). Notons que la présence d'eau est nécessaire pour que la réaction se fasse (un essai avec du carbonate de potassium anhydre ne conduit pas au produit recherché). L'eau, en solvantant  $K^+$  semble nécessaire : un tel effet avait déjà été constaté dans le cas de réactions de WITTIG (5,6).

Par ailleurs, une série de résultats obtenus au laboratoire (7,8) a montré que le formamide, solvant très structuré, peut jouer le rôle de substitut de l'eau dans les phénomènes d'auto-association (micellisation, formation de microémulsions) ainsi que dans les phénomènes de solvation. Il apparaît même que le formamide solvate mieux les gros ions que l'eau (8). En reprenant le processus indiqué ci-dessus mais en remplaçant l'eau par le formamide, le rendement a été sensiblement amélioré (64%) et cela même avec des quantités plus faibles de formamide (Tableau I).

Les tensioactifs  $C_8H_{17}-\text{C}_6\text{H}_4-(OC_2H_4)_nOH$  particulièrement intéressants étant ceux à longue chaîne (2), nous avons fait quelques essais d'optimisation de la méthode avec le dérivé pentaéthoxylé ( $n = 5$ ). Le rendement est nettement amélioré soit en augmentant la quantité de formamide, soit en augmentant la durée de la réaction.

TABLEAU I -  $R' OH + HO(C_2H_4O)_n \xrightarrow[95^\circ C - K_2CO_3]{\text{dioxanne}} R' (OC_2H_4)_n OH + KPF_6 + OPY_3$

$\uparrow$  0,01 mole       $\uparrow$  0,01 mole       $\uparrow$  0,01 mole  
 (catalyseur)

n	durée de la réaction (h)	nature du catalyseur	nombre de moles de catalyseur	Rdt. (%)
3	24	eau	0,008	56
3	24	formamide	0,004	64
5	24	formamide	0,007	51
5	48	formamide	0,007	70
5	24	formamide	0,015	70

Nous mettons ici en évidence le premier exemple de réaction par transfert de phase solide-liquide catalysée par le formamide. De plus, dans le cas de la synthèse des dérivés alkylphénols éthoxylés, cette méthode simplifie considérablement le mode opératoire préalablement décrit dans la littérature (4) pour des dérivés analogues fluorés, et donne de meilleurs rendements.

#### Références

- (1) M.Z. SCHICK, "Non ionic surfactants", New York (1966)
- (2) A. GRACIAA, Y. MARAKAT, R.S. SCHECHTER, W.H. WADE, J. Coll. Int. Sci., **89**, 1 (1982)
- (3) G. MATHIS, Thèse de Doctorat ès Sciences, Université de Nancy (1982)
- (4) C. SELVE, B. CASTRO, P. LEEMPOEL, G. MATHIS, T. GARTISER, J.J. DELPUECH, Tetrahedron, **39**, 1313 (1983)
- (5) Y. LE BIGOT, M. DELMAS, A. GASET, Synth. Comm., **12**, 107 (1982)
- (6) B. ESCOULA, I. RICO, J.P. LAVAL, A. LATTES, Synth. Comm., sous presse
- (7) B. ESCOULA, N. HAJJAJI, I. RICO, A. LATTES, Chem. Comm., sous presse
- (8) a- I. RICO, A. LATTES, N.J. Chim., **8**, 429 (1984)  
 b- I. RICO, A. LATTES, J. Coll. Int. Sci., sous presse.

(Received in France 19 July 1984)