

CATALYSE PAR TRANSFERT DE PHASE SOLIDE-LIQUIDE SANS  
SOLVANT : APPLICATION A LA REACTION DE MICHAEL

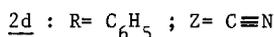
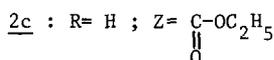
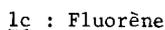
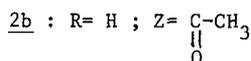
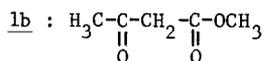
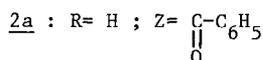
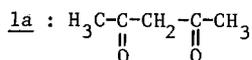
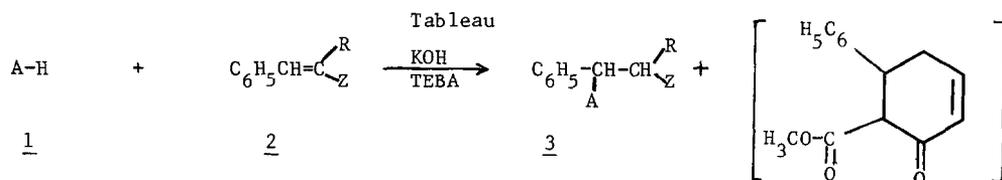
Georges Bram<sup>a\*</sup>, Jean Sansoulet<sup>a</sup>, Hervé Galons<sup>b\*</sup>, Younes Bensaid<sup>b</sup>, Claude Combet-Farnoux<sup>b</sup> et Marcel Mïocque<sup>b</sup>.

- a) Laboratoire des Réactions sélectives sur support, U.A. CNRS 478, Université Paris-Sud, Batiment 410, 91405 Orsay Cedex, France  
b) Laboratoire de Chimie Organique, U.A. CNRS 496, Avenue J.B. Clément, 92290 Chatenay-Malabry, France

Summary : Solid-liquid phase transfer catalysis without added organic solvent efficiently promotes MICHAEL reactions. The method is applied here to the addition of acetylacetone, methylacetoacetate and fluorene anions on hindered acceptors.

La réaction de MICHAEL<sup>1,2</sup> nécessite habituellement une catalyse basique et la plupart des méthodes modernes d'activation anionique lui ont été appliquées : catalyse par transfert de phase solide-liquide<sup>3</sup> ou liquide-liquide<sup>4</sup> ; utilisation de  $F^-$ <sup>5</sup> ;  $Bu_4N^+ F^-$ <sup>6</sup> ;  $Al_2O_3$ <sup>7</sup> ;  $F^-$  sur  $Al_2O_3$ <sup>8-10</sup> ; CsF solide en présence de  $Si(OR)_4$ <sup>11</sup> ;  $Ba(OH)_2$ <sup>12</sup> ;  $t-BuOK$  déposé sur un aluminosilicate de Ca, le xonolithe<sup>10</sup>. Nous avons montré antérieurement qu'une activation anionique, très efficace dans des conditions douces, est obtenue pour des réactions d'alkylation de type  $SN_2$  en utilisant la catalyse par transfert de phase solide-liquide sans solvant<sup>13</sup>. Ce procédé est appliqué ici à l'alkylation, par addition conjuguée selon MICHAEL sur des accepteurs encombrés 2 de carbanions stabilisés, énolate  $\beta$ -dicarbonylés et anion du fluorène ; cette dernière réaction, difficile dans les conditions classiques<sup>6</sup> a été récemment améliorée par l'utilisation du  $Bu_4N^+ F^-$  en quantité stoechiométrique.

- Les résultats les plus significatifs regroupés dans le tableau montrent que :
- La méthode proposée comporte des modes opératoires très simplifiés, pour aboutir à des rendements comparables et parfois très supérieurs à ceux obtenus antérieurement.
  - Les temps de réaction sont très nettement diminués<sup>6</sup>.
  - Certaines réactions secondaires sont évitées comme la saponification de l'ester 3 (R = H ; Z =  $COOC_2H_5$ )<sup>6</sup>.



<u>1</u>	<u>2</u>	Temps de réaction (heures)	Température (°C)	Rendements % (produits isolés) <u>3</u>	<u>4</u>
<u>1a</u>	<u>2a</u>	16	20	77	
<u>1b</u>	<u>2a</u>	16	20	77	
<u>1b</u>	<u>2a</u>	2	60		87
<u>1c</u>	<u>2a</u>	2	60	67	
<u>1c</u>	<u>2b</u>	2	60	90	
<u>1c</u>	<u>2c</u>	2	60	70	
<u>1c</u>	<u>2d</u>	2	60	56	14

Mode opératoire type : A une quantité équimoléculaire de donneur et d'accepteur (10 mmole) on ajoute 0,6 mmole de KOH pulvérisée et 0,6 mmole de TEBA (chlorure de triéthylbenzylammonium). Le mélange est agité à 20°C ou laissé sans agitation à 60°C puis repris par CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 ml) et filtré sur Florisil (1 g).

#### Références et notes

- J. Mathieu, J. Weil-Raynal, Formation of C-C. Bonds. Vol. 2 Georg. Thieme. Verlag, Stuttgart, 152 (1975).
- E.D. Bergman, D. Ginsburg, P. Pappo, *Org. React.*, **10**, 179 (1959)
- S. Banerjee, M.D. Gupta, A. Sarkar, D. Nasipuri, *J. Indian. Chem. Soc.*, **60**, 1163 (1983)
- M. Cassentini, J. Seyden-Penne, *Synthetic Commun.*, sous presse et réf. cit.
- J.H. Clark, *Chem. Rev.*, **80**, 429 (1980)
- S. Hashimoto, K. Matsumoto, S. Otani, J. Hayami, *Synthesis*, **14** (1984)
- J.F. Roudier, A. Foucaud, *Synthesis*, **159** (1984)
- J. Yamawaki, T. Kawate, T. Ando, T. Hanafusa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **56**, 1885 (1983)
- D. Villemin, *J.C.S., Chem. Commun.*, 1092 (1983)
- P. Laszlo, P. Pennetreau, *Tetrahedron Lett.*, **26**, 2645 (1985). Nous remercions P. Laszlo pour la communication de ses résultats avant publication.
- J. Boyer, R.J.P. Corriu, R. Perz, C. Reyen *Tetrahedron*, **39**, 117 (1983)
- A. Garcia-Raso, J. Garcia-Raso, B. Campaner, R. Mestres, J.V. Sinisterra, *Synthesis*, **1037** (1982)
- a) J. Barry, G. Bram, G. Decodts, A. Loupy, C. Orange, A. Petit, J. Sansoulet, *Synthesis*, **40** (1985), et références citées.  
b) G. Bram, G. Decodts, Y. Bensaid, C. Combet-Farnoux, H. Galons, M. Miocque, *Synthesis*, **543**, (1985)
- F (éthanol) = 226-230°C ; les spectres de RMN<sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C correspondent à un seul composé qui est donc l'un des deux diastéréoisomères possibles.