

EFFET DE L'EAU ET D'AUTRES ADDITIFS SUR L'ALKYLATION DE KCN  
EN TRANSFERT DE PHASE SOLIDE-LIQUIDE SANS SOLVANT.

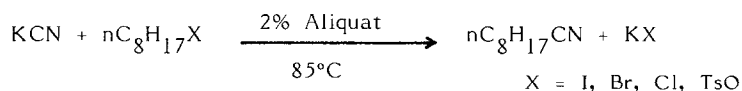
G. Bram, A. Loupy et M. Pédoussaut

Laboratoire des Réactions Sélectives sur Supports, U.A. CNRS 478, Bâtiment 410  
Université de Paris-Sud, F.91405 ORSAY CEDEX (France)

Summary : The alkylation of KCN by solid-liquid phase transfer catalysis without added solvent is optimal when a definite amount of water is added. The efficiencies of ten other additives are compared with those of water.

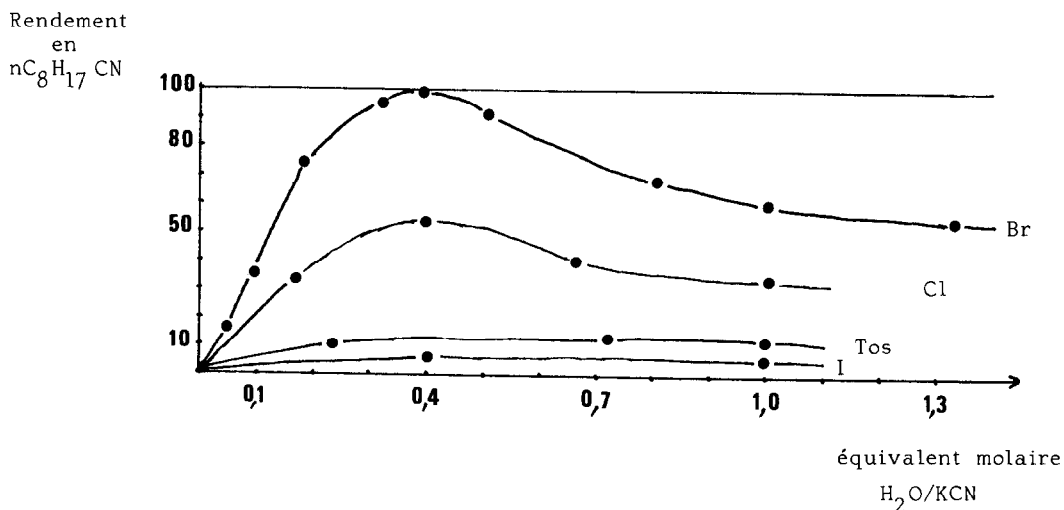
Dès 1973, Starks et Owens <sup>(1)</sup> ont mis en évidence le rôle essentiel de l'eau dans certains processus de catalyse par transfert de phase (CTP) solide-liquide. Il a été montré que la présence de faibles quantités est nécessaire pour que la réaction ait lieu ; ce phénomène a été par la suite souligné à maintes reprises pour différentes réactions anioniques en milieu hétérogène solide-liquide <sup>(2-9)</sup>.

Nous avons indiqué très récemment <sup>(10)</sup> que KCN anhydre ne réagit pas avec les halogénures d'alkyle dans les conditions de CTP solide-liquide sans solvant ; l'addition au milieu réactionnel d'un équivalent d'eau (par rapport à KCN) permet une synthèse efficace de nitriles. Nous avons entrepris une étude plus précise du rôle de l'eau dans la réaction ci-dessous conduite en absence de solvant



organique dans les conditions décrites précédemment <sup>(10)</sup> ; les rendements en nitriles ont été déterminés après un temps de réaction de 2 heures. Dans la figure sont représentés les résultats obtenus quand des quantités croissantes d'eau sont ajoutées au milieu réactionnel. Pour X = Br ou Cl l'existence d'une quantité optimale d'eau (0,4 équiv.) est mise en évidence ; cet effet de quantités

croissantes d'eau n'est pas appréciable lors des réactions effectuées avec l'iodure et le tosylate de n-octyle, trop peu réactifs dans ces conditions.



Ainsi en effectuant la réaction de nC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>Br avec KCN anhydre pulvérisé, en absence de tout solvant organique et sans aucune agitation<sup>(10)</sup>, il est possible d'obtenir un rendement quantitatif en nC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>CN en 2 h à 85°C en se plaçant au maximum de la courbe, c'est-à-dire en présence de 0,4 éq. d'eau. Avec 1 équivalent d'eau, le rendement dans ces conditions n'est plus que de 60% ; un temps de réaction de 20 heures est alors nécessaire pour obtenir une conversion totale en nitrile<sup>(10)</sup>.

Le même type de courbe en cloche a été signalé pour des réactions d'alkylation de KCN dans d'autres types de conditions hétérogènes : KCN sur alumine en présence de CH<sub>3</sub>CN<sup>(4)</sup> ; KCN en présence d'éther-couronne dans le toluène<sup>(6)</sup> ; KCN déposé sur des Amberlites XAD en absence de solvant<sup>(9)</sup>. Une interprétation simple de cette forme de courbe a pu être avancée<sup>(1,10)</sup> en prenant en compte deux effets contradictoires de l'eau : son pouvoir dissociant et son caractère acide qui lui permet de solvater l'anion cyanure dissocié.

Pour tenter de mieux appréhender ces phénomènes, nous avons, pour la réaction de KCN avec nC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>Br en maintenant toutes les conditions égales par ailleurs (granulométrie, température, durée, absence d'agitation), étudié le comportement de dix substitués de l'eau. Ceux-ci ont été choisis en fonction de leurs structures ou de propriétés très diverses comme leur constante diélectrique, leurs nombres donneur (D.N)<sup>(11)</sup> et accepteur (A.N)<sup>(11)</sup> et leurs paramètres E<sub>T</sub> de Dimroth<sup>(11)</sup>. Les résultats figurent dans le tableau suivant.

Pour le formamide, l'éthylèneglycol et le glycérol, un maximum très net de la conversion en nitrile est observé pour une proportion proche de 0,4 équiv. pour chacun de ces additifs ; les rendements alors obtenus sont  $\gg 50\%$ . Le formamide est le plus efficace de ces trois additifs mais son efficacité (rendement 70%) est inférieure à celle de l'eau (rendement 100%). Le propanediol-1,3 et le N-méthylformamide sont peu efficaces, les six autres additifs étant pratiquement inefficaces (rendement  $\ll 10\%$ ).

Tableau

Additifs	Rdts % <sup>a)</sup>	$\epsilon$	A.N.	D.N.	$E_T$	$\delta$ <sup>b)</sup>	$\delta_o$ <sup>c)</sup>
H <sub>2</sub> O	100	80	54,8	18	65,1	23,53	23,4
Formamide	70	111	39,8	36	56,6	19,2	17,9
Ethylèneglycol	66	37,7		20	56,3	17,05	16,1
Glycérol	50	42,5		19	57		17,7
Propanediol-1,3	21	35			54,9		
N-Méthylformamide	10	182	32,1	49	54,1	16,1	
Méthanol	8	32,7	41,3	19	55,5	14,5	14,5
Trifluoroéthanol	6	27			59,5	12,4	
N-Méthylacétamide	4	191			52		
Diméthylsulfoxyde	4	47	19,3	29,8	45	13	13
Triéthylamine	4	2,4		61	33,3	7,42	

a) Rendements en C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>CN obtenus en présence de la quantité optimale d'additif ( $\sim 40\%$ ).

b) Paramètre de solubilité "unidimensionnel" basé sur l'énergie de cohésion moléculaire (forces de London) (12).

c) Paramètre de solubilité "multidimensionnel" tenant compte de l'ensemble des forces de van der Waals et des forces de liaison hydrogène.

Aucune relation immédiate (Tableau) n'apparaît entre l'efficacité des additifs et la valeur de leur constante diélectrique ou de leurs nombres donneur ou accepteur. Une valeur élevée du paramètre de polarité  $E_T$  de Dimroth caractérise les additifs efficaces, mais également le trifluoroéthanol, inefficace. En fait on observe que les quatre additifs efficaces possèdent une valeur particulièrement élevée des "paramètres de solubilité"  $\delta$ , paramètre de Hildebrand (12,13) et  $\delta_o$ , paramètre de Hansen (14), reliés entre autres à l'énergie de cohésion des additifs (12). On peut rappeler<sup>(15)</sup> qu'une échelle des solvants, correspondant en fait à la même évolution de ces paramètres

(H<sub>2</sub>O > formamide > éthylèneglycol > méthanol) a déjà été observée lors de l'étude de l'influence de l'énergie interfaciale de solvants sur la structure de biopolymères <sup>(17)</sup> et la dimérisation photochimique d'un dinucléosidephosphate <sup>(18)</sup>.

Sasson et coll. ont mis en évidence un effet similaire de l'eau dans l'alkylation par nC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>Cl en C.T.P. solide-liquide de certains anions, <sup>(7)</sup> en particulier F<sup>-</sup> <sup>(8)</sup>. Lattes et coll. <sup>(16)</sup> viennent de montrer que dans cette dernière réaction le formamide est un additif plus efficace que l'eau. La précipitation sélective de KCl par rapport à KF dans l'eau <sup>(8,16)</sup> et dans le formamide <sup>(16)</sup> a été invoquée pour interpréter l'effet observé.

On peut noter que dans notre cas :

- KCN <sup>(19)</sup> et KBr <sup>(20)</sup> ont des solubilités dans l'eau peu différentes : la précipitation sélective du sel formé peut plus difficilement être invoquée pour interpréter le rôle de l'eau dans l'alkylation de KCN ;
- KCN <sup>(19)</sup>, à la différence de KF <sup>(16)</sup> est beaucoup moins soluble dans le formamide que dans l'eau; la proportion optimale d'additif est cependant pratiquement la même (0,4 équiv.) dans les deux cas, mais avec une efficacité moindre pour le formamide (70% de conversion) que pour l'eau (100%).

Finalement la relation observée entre les effets des additifs et la valeur de leurs paramètres de solubilité  $\delta$  et  $\delta_0$  pourrait être compatible avec l'intervention d'une microphase liquide ou "phase omega" <sup>(6)</sup> dans laquelle le catalyseur et le sel nucléophile seraient localisés : l'efficacité du système serait alors reliée à l'énergie interfaciale des additifs <sup>(17)</sup>.

- 1) C.M. Starks et R.M. Owens, J. Amer. Chem. Soc. 1973, 95, 3613
- 2) a) M. Delmas, Y. Le Bigot et A. Gaset, Tetrahedron Lett. 1980, 21, 4831 ; b) Y. Le Bigot, M. Delmas et A. Gaset, Tetrahedron 1986, 42, 339 et références citées.
- 3) F. Texier-Boulet, D. Villemin, M. Ricard, H. Moison et A. Foucaud, Tetrahedron 1985, 41, 1259.
- 4) T. Ando, T. Kawate, J. Ichihara-Yamawaki et T. Hanafusa, Chem. Lett. 1984, 725.
- 5) T. Ando, T. Kawate, J. Yamawaki et T. Hanafusa, Chem. Lett. 1982, 935.
- 6) C.L. Liotta, E.M. Burgess, C.C. Ray, E.D. Black and B.E. Fair, Symposium on advances in phase transfer catalysis. A.C.S. Meeting 8-13 Septembre 1985. Abstracts p. 367. Nous remercions le Professeur Y. Sasson (Jérusalem) de nous avoir signalé cette référence.
- 7) Y. Sasson et H.A. Zahalka, J.C.S. Chem. Comm. 1984, 1652.
- 8) S. Dermeik et Y. Sasson, J. Org. Chem. 1985, 49, 879.
- 9) K. Sukata, J. Org. Chem. 1986, 50, 4388.
- 10) G. Bram, A. Loupy et M. Pedoussaut, Bull. Soc. Chim. 1986 (1), 124.
- 11) C. Reichardt, "Solvent effects in Organic Chemistry", Verlag Chemie 1979.
- 12) A.F.M. Barton, Chem. Rev. 1975, 75, 731.
- 13) M. Chastrette, M. Rajsman, M. Chanon et K.F. Purcell, J. Am. Chem. Soc. 1985, 107, 1.
- 14) C.M. Hansen, J. Paint Technology 1967, 39, 104. Ind. and Eng. Chem. (Product Research and Development) 1969, 8, 2.
- 15) I. Rico et A. Lattes, Nouv. J. Chim. 1984, 8, 429.
- 16) B. Escoula, I. Rico, A. Lattes, Tetrahedron Lett. 1986, 27, 1499.
- 17) O. Sinanoglu et S. Abdulnur, Fed. Proc., Fed. Am. Soc. Exp. Biol. 1965, 24, Suppl. 15, S 12..
- 18) A. Wacker et E. Lodemann, Ang. Chem. Intern. Edit. Engl. 1965, 4, 150.
- 19) A. Chretien et J. Lang in P. Pascal "Nouveau Traité de Chimie Minérale", tome II, p. 619, Masson 1963.
- 20) R.G. Larson et H. Hunt, J. Phys. Chem. 1939, 43, 417.

(Received in France 7 June 1986)