



0040-4039(94)02034-5

Phosphate Naturel et Phosphate Trisodique : Nouveaux Catalyseurs Solides de la Condensation de Knoevenagel en Milieu Hétérogène

Saïd Sebti*, Ahmed Saber et Abdallah Rhihil.

Laboratoire de Chimie Organique Appliquée.

Université Hassan II, Faculté des Sciences Ben M'Sik B.P. 7955 Sidi Othmane, Casablanca (Maroc).

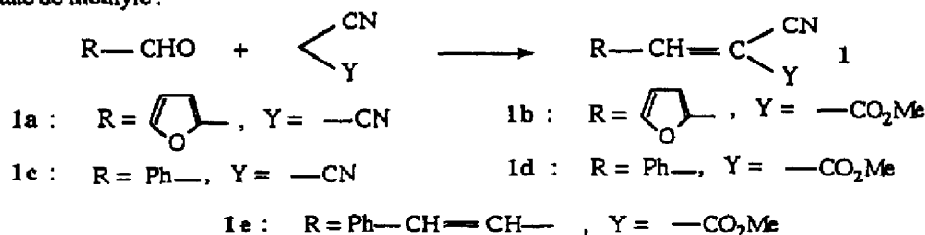
Abstract : The Knoevenagel condensation of aldehydes with active methylene compounds was carried out at room temperature, on a heterogenous media, in the absence of solvent or in the methanol, using phosphate ore or sodium phosphate as new catalysts.

Les réactions en milieu hétérogène solide-liquide ont été très étudiées¹⁻⁵. Les réactifs solides utilisés sont très variés, on peut citer la silice, la célite, l'alumine, la montmorillonite, des polymères, des sels et des oxydes minéraux tels que les fluorures alcalins, les oxydes de zinc et de magnésium etc... D'autres synthèses organiques sont réalisées par des halogénures métalliques supportés sur silice⁶, alumine⁷ et montmorillonite⁸.

Très peu de réactions organiques ont été réalisées sur des supports solides phosphatés. La condensation de Knoevenagel peut être catalysée par $\text{AlPO}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ⁹ et $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ supporté sur AlPO_4 ou BPO_4 permet l'oxydation du cholestérol¹⁰.

La condensation de Knoevenagel est l'une des méthodes les plus importantes de synthèse des alcènes fonctionnalisés¹¹. Cette condensation a été réalisée, en milieu hétérogène, sur différents supports solides tel que l'alumine¹², le fluorure de potassium-alumine¹³, le phosphate d'aluminium-alumine⁹, les oxydes de zinc et de magnésium¹⁴, le gel de silice fonctionnalisé avec des groupements amino¹⁵ et les résines¹⁶.

Nous rapportons, dans le présent travail, l'utilisation du phosphate naturel¹⁷ et du phosphate trisodique¹⁸ comme nouveaux catalyseurs solides dans la condensation de Knoevenagel, en milieu hétérogène solide-liquide, dans le méthanol ou sans solvant "milieu sec". Le phosphate tricalcique¹⁹ a une réactivité très faible. Nous avons utilisé le benzaldéhyde, le furfural et le cinnamaldéhyde avec le malononitrile et le cyanoacétate de méthyle.



Nous avons toujours opéré à 20°C avec 6 mmol d'aldéhyde et 6 mmol de méthylène activé. Dans ces conditions, avec le phosphate naturel sans solvant (5 - 8 g) les rendements obtenus en 3 - 9 minutes sont compris entre 62 et 82 %. L'addition de méthanol permet d'améliorer la réaction, qui devient pratiquement quantitative quand on en réduit la durée pour limiter la dégradation progressive du produit. En opérant dans 10 - 20 ml de méthanol, avec 3 - 4 g de phosphate naturel, on obtient les rendements suivants:

1a: 90 % (2 mn); 1b: 94 % (3 mn); 1c: 90 % (7 mn); 1d: 80 % (30 mn); 1e: 83 % (10 mn).

Le phosphate naturel ne peut pas être remplacé par le phosphate tricalcique, qui ne donne que des rendements médiocres ou nuls. Par contre, le phosphate trisodique montre une très grande réactivité, mal contrôlable en l'absence de solvant. Les conditions optimales sont alors d'utiliser 100 mg de phosphate trisodique et 10 - 20 ml de méthanol; en 1 mn (1a), 5 mn (1b et 1c), on obtient des rendements d'au moins 90 %. Pour 1d, 15 mn sont nécessaires pour obtenir 85 %, et 7 mn avec 1e pour atteindre 83 %.

Le Tableau résume les résultats optimaux obtenus et les compare à ceux de la littérature. On constate qu'ils sont généralement aussi bons, bien que l'alumine semble conserver un léger avantage.

Produit	PN*17	PTS*18	Littérature*				
			Al ₂ O ₃ ¹²	MgO ¹⁴	AlPO ₄ -Al ₂ O ₃ ⁹	KF-Al ₂ O ₃ ¹³	Résine ¹⁶
1a	90 (2)	94 (1)	-	96 (5)	56 (15)	-	-
1b	94 (3)	91 (5)	98 (3)	96 (5)	-	-	-
1c	90 (7)	90 (5)	96 (3)	94 (5)	80 (15)	86 (180)	92 (300)
1d	80 (30)	85 (15)	100 (3)	94 (30)	-	-	-
1e	83 (10)	83 (7)	100 (3)	-	-	-	-

* Rendement (temps en minutes).

Remerciements.

Nous remercions le Centre d'Etudes et de Recherches des Phosphates Minéraux (CERPHOS) du groupe Office Chérifien des Phosphates (OCP) pour les analyses chimiques du phosphate naturel et pour l'enregistrement des spectres de R.X.

REFERENCES ET NOTES

- Mc Killop, A.; Young, D.W. *Synthesis* **1979**, 401 - 422.
- Mc Killop, A.; Young, D.W. *Synthesis* **1979**, 481 - 500.
- Posner, G.H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 487 - 496.
- Clark, J. H. *Chem. Rev.* **1980**, *80*, 429 - 452.
- Yakobson, G.G.; Akhmetova, N.E. *Synthesis* **1983**, 169 - 184.
- Brine, N.; Foucaud, A. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1993**, *130*, 620 - 624.
- Berrée, F.; Marchand, E.; Morel, G. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 6155 - 6158.
- Asseid, F.M.; Miller, J.M.; Clark, J.H. *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 2398 - 2404.
- Cabello, J. A.; Campelo, J. M.; Garcia, A.; Luna, D.; Marinas, J. M. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 5195 - 5197.
- Climent, M. S.; Marinas, J. M.; Sinisterra, J.V. *Tetrahedron* **1987**, *43*, 3303 - 3308.
- Jones, G. *Organic Reactions*; John Wiley & Sons: New York, **1967**, Vol. *15*, pp. 204 - 599.
- Texier-boulet, F.; Foucaud, A. *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 4927 - 4928.
- Yamawaki, J.; Kawate, T.; Ando, T.; Hanafusa, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, *56*, 1885 - 1886.
- Moison, H.; Texier-boulet, F.; Foucaud, A. *Tetrahedron* **1987**, *43*, 537 - 542.
- Angeletti, E.; Canepa, C.; Martinetti, G.; Venturello, P. *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 2261 - 2264.
- Saito, T.; Goto, H.; Honda, K.; Fujii, T. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 7535 - 7538.
- Le phosphate naturel (PN) est d'origine du gisement de Khoribga (Maroc). Il est composé essentiellement de fluorapatite. La fraction de granulométrie 0,1- 0,4 mm est lavée, calcinée et broyée. Les dosages (en %) des éléments les plus importants de ce dernier sont: CaO (54,12), P₂O₅ (34,24), F⁻ (3,73), SiO₂ (2,42), SO₃ (2,21), CO₂ (1,13), Na₂O (0,92), MgO (0,68), Al₂O₃ (0,46), Fe₂O₃ (0,36), K₂O (0,04), Zn (220 ppm), U (218 ppm), Cr (117 ppm), V (52ppm), Cu (47 ppm) et Cd (15 ppm).
- Le phosphate trisodique (PTS) utilisé est un produit technique séché à 150°C et conservé au dessiccateur.
- Le phosphate tricalcique est un produit commercial à 98% (Prolabo) séché à 150°C.

(Received in France 8 July 1994; accepted 13 October 1994)