



## Synthèse des $\alpha$ -Hydroxyphosphonates sur des Supports Phosphatés en absence de solvant

Saïd Sebtî\*, Abdallah Rhihil, Ahmed Saber, Malika Laghrissi et Saïd Boulaaja.

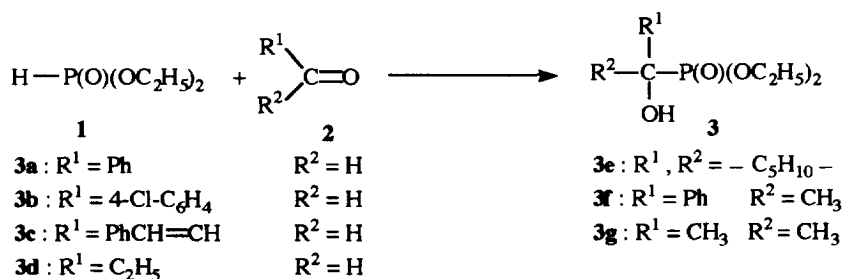
Laboratoire de Chimie Organique Appliquée.

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

**Abstract** The synthesis of  $\alpha$ -hydroxyphosphonates has been carried out with a high yield at room temperature, using natural phosphate, natural phosphate doped with potassium fluoride and sodium phosphate dodecahydrate without solvents. Copyright © 1996 Published by Elsevier Science Ltd

La synthèse organique en milieu hétérogène trouve son application dans de nombreux domaines. Son développement est réalisé par de nouvelles utilisations des supports connus, tels que l'alumine<sup>1,2</sup>, la silice<sup>3</sup>, les fluorures<sup>4,6</sup> et d'autres<sup>7,8</sup>.

Nous avons montré<sup>9</sup> que le phosphate naturel (PN) et le phosphate trisodique (PTS) peuvent remplacer l'alumine dans la catalyse de la condensation de Knoevenagel. Nous décrivons, ci-dessous, la synthèse des  $\alpha$ -hydroxyphosphonates **3**, par action du diéthylphosphite **1** sur les composés carbonyles **2**, en présence des phosphates PN<sup>15</sup>, KF/PN<sup>16</sup> et PTS-H<sup>17</sup>. Ces phosphates, très réactifs, sont des nouveaux catalyseurs solides en synthèse organique.



La synthèse des  $\alpha$ -hydroxyphosphonates **3** a été réalisée en milieu homogène, en présence de différentes bases<sup>10,11</sup>. En milieu hétérogène, cette réaction a été catalysée par les fluorures de potassium et de césium<sup>12</sup>, l'alumine<sup>13</sup> et KF/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>14</sup>.

Nous avons utilisé les phosphates PN, KF/PN et PTS-H, à la température ambiante et sans solvant. Les rendements obtenus sont très élevés, aussi bien avec les aldéhydes que les cétones (Tableau). Le dopage du PN par KF permet d'augmenter, remarquablement, la réactivité du phosphate et du fluorure. D'une façon générale, PTS-H réagit plus facilement que PN alors que KF/PN est légèrement plus réactif que PTS-H.

La comparaison des réactivités des phosphates, KF, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et KF/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> montre une supériorité de nos supports phosphatés et notamment KF/PN et PTS-H. les rendements sont améliorés pour **3c** et **3d** et les temps de réaction sont largement diminués sauf pour **3f** et **3g**.

PN, KF/PN et PTS-H sont des excellents réactifs solides de la synthèse des  $\alpha$ -hydroxyphosphonates. L'intérêt de ces catalyseurs réside aussi dans leur très faible coût et la grande abondance des minerais phosphatés.

Tableau. Synthèse des  $\alpha$ -hydroxyphosphonates 3.

Produit*	Nos résultats R <sup>l</sup> (temps)**			Littérature R <sup>l</sup> (temps)**		
	PN	KF/PN	PTS-H	KF ou CsF <sup>12</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>13</sup>	KF/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>14</sup>
<b>3a</b>	98(30)	96 (5)	98 (5)	98 (30)	96 (120)	95 (120)
<b>3b</b>	98 (30)	97 (5)	96 (15)	92 (30)	-	-
<b>3c</b>	98 (15)	98 (5)	96 (15)	88 (30)	-	95 (120)
<b>3d</b>	89 (30)	88 (15)	92 (15)	37 (60)	-	-
<b>3e</b>	95 (60)	98 (5)	93 (15)	-	-	95 (15)
<b>3f</b>	58 (180)	82 (60)	75 (60)	54 (30)	-	73 (60)
<b>3g</b>	27 (240)	93 (30)	92 (60)	-	-	95 (15)

\* Les produits sont isolés et identifiés par spectroscopie RMN<sup>1</sup>H, RMN<sup>13</sup>C et IR.

\*\* Rendement en % (temps en minutes).

#### REFERENCES ET NOTES

- Mckillop, A.; Young, D. W. *Synthesis* **1979**, 481 - 500.
- Rosini, G.; Ballini, R.; Petrini, M.; Sorrenti, P. *Synthesis* **1985**, 515 - 517.
- Brine, N.; Foucaud, A. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1993**, 130, 620 - 624.
- Sebti, S.; Foucaud, A. *J. Chem. Research (S)* **1987**, 72 - 73.
- Schmitling, E. A.; Sawyer, J. S. *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 7207 - 7210.
- Tominaga, Y.; Ueda, H.; Ogata, K.; Kohra, S.; Hojo, M.; Ohkuma, M.; Tomita, K.; Hosomi, A. *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 85 - 88.
- Asseid, F. M.; Miller, J. M.; Clark, J. H. *Can. J. Chem.* **1992**, 70, 2398 - 2404.
- Moreau, P.; Finiels, A.; Genesis, P.; Moreau, F.; Solofo, J. *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 5040 - 5041.
- Sebti, S.; Saber, A.; Rhihil, A. *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 9399 - 9400.
- Kharasch M. S.; Mosher, R. A.; Bengelsdorf, I. S. *J. Org. Chem.* **1960**, 25, 1000 - 1006.
- Agawa, T.; Kubo, T.; Ohshiro, Y. *Synthesis* **1971**, 27 - 28; Ruveda, M. A.; De Licastro, S. A. *Tetrahedron* **1972**, 28, 6012 - 6018.
- Texier-Boullet, F.; Foucaud, A. *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21, 2161 - 2164; *Synthesis* **1982**, 165 - 166.
- Texier-Boullet, F.; Foucaud, A. *Synthesis* **1982**, 916.
- Villemain, D.; Racha, R. *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 1789 - 1790; Texier-Boullet, F.; Lequitte, M. *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 3515 - 3516.
- Le phosphate naturel (PN) est d'origine du gisement de Khouribga (Maroc). Il est composé essentiellement de fluorapatite. La fraction de granulométrie 0.1- 0.4 mm est lavée, calcinée et broyée. Les analyses chimiques ont été décrites dans la référence (9).
- Le phosphate naturel dopé par le fluorure de potassium (KF/PN) est utilisé dans le rapport massique de PN / KF = 8.
- Le phosphate trisodique dodécahydraté (PTS-H) utilisé est un produit commercial, séché à 150°C sous vide.

(Received in France 14 March 1996; accepted 17 April 1996)