



## Catalyse Hétérogène de l'Hydratation des Nitriles en Amides par le Phosphate Naturel Dopé par KF et le Phosphate Trisodique

Saïd Sebti\*, Abdallah Rihhil, Ahmed Saber et Naïma Hanafi.

Laboratoire de Chimie Organique Appliquée.

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

**Abstract** The conversion of nitriles to amides was carried out with a high yield in refluxing alcohol, on a heterogenous media, by potassium fluoride caeted on natural phosphate and sodium phosphate dodecahydrate. Copyright © 1996 Elsevier Science Ltd

L'utilisation de l'alumine a été largement développée dans la synthèse organique hétérogène<sup>1-3</sup>. Lorsque sa réactivité est nulle ou faible, l'alumine est utilisée comme support à différents sels minéraux<sup>4-6</sup>. Les fluorures de potassium et de césium ont fait l'objet de nombreux travaux<sup>7-9</sup>. La réactivité de l'ion fluorure est souvent augmentée lorsqu'il est déposé ou imprégné sur un support minéral tel que l'alumine<sup>10-13</sup>.

Nous avons montré, récemment<sup>14</sup>, que le phosphate naturel (PN) et le phosphate trisodique (PTS) peuvent remplacer l'alumine dans la condensation de Knoevenagel. Nous donnons, ci-dessous, une excellente méthode de synthèse des amides **2** par hydratation des nitriles **1**, en présence du phosphate trisodique dodécahydraté (PTS-H)<sup>17</sup> et du phosphate naturel dopé par le fluorure de potassium (KF/PN)<sup>18</sup>.



L'hydratation contrôlée des nitriles est une bonne méthode de synthèse des amides non substitués. Cette transformation nécessite l'utilisation de différents réactifs ou complexes organométalliques<sup>15</sup>. En milieu hétérogène solide-liquide, KF/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été utilisée avec succès dans cette synthèse<sup>16</sup>. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seule est inactive alors que KF seul a une activité extrêmement faible.

Nous avons réalisé l'hydratation du benzonitrile **1a**, du phénylacétonitrile **1b** et du paratolunitrile **1c**, en présence du PTS-H et du KF/PN au reflux du solvant. Les rendements obtenus sont très élevés (tableau). Les conditions optimums sont obtenues lorsqu'on additionne des quantités de 0,2 à 0,4 ml d'eau, au mélange de 5 mmol du nitrile **1** et de 3 à 4,5 g du support phosphaté dans 10 ml d'alcool.

PN seul est inactif. Les rendements obtenus avec KF/PN et PTS-H sont, en général, supérieurs à ceux obtenus avec KF/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>16</sup> et les temps de réaction sont bien améliorés. Ces résultats, très intéressants, montrent que PN peut avantageusement remplacer l'alumine dans cette synthèse. PTS-H, actif sans dopage, montre une supériorité remarquable par rapport à KF et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tableau. Hydratation des nitriles **1** en amides **2**

Substrat	R	Solvant	Durée (h)	Rendement en produit <b>2</b> (%) <sup>a</sup>	
				KF/PN	PTS-H
<b>1a</b>	Ph	Méthanol	3	47	37
		Ethanol	3	65	62
		Propanol	2	89	82 (94) b
		Butanol	2	98	86 (96) b
		Pentanol	2	98	89 (98) b
		Isopropanol	3	98	98
<b>1b</b>	Ph-CH <sub>2</sub>	t-Butanol	3	70	35
		Propanol	2	82	78
		Butanol	2	86	81
		Pentanol	2	87	86
<b>1c</b>	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Isopropanol	3	90	86
		Propanol	2	88	76
		Butanol	2	97	87 (93) b
		Pentanol	2	98	84 (92) b
		Isopropanol	3	93	92

- (a) Les rendements sont donnés en produits isolés et identifiés par spectroscopie RMN<sup>1</sup>H, RMN<sup>13</sup>C et IR.  
 (b) Rendement pour un temps de réaction de 3h.

## REFERENCES ET NOTES

- Posner, G. H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 487 - 496.
- Texier-Boullet, F.; Foucaud, A. *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 4927 - 4928.
- Kover, W. B.; Junior, J. J.; De Aguiar, A. P.; Von Holleben, M. L. A. *Tetrahedron* **1987**, *43*, 3199 - 3204.
- Sukata, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, *58*, 838 - 843.
- Suga, H.; Miyake, H. *Synthesis* **1988**, 394 - 395.
- Kodomari, M.; Satoh, H.; Yoshitomi, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 4149 - 4150.
- Yakobson, G. G.; Akhmetova, N. E. *Synthesis* **1983**, 169 - 184.
- Sebti, S.; Foucaud, A. *Synthesis* **1983**, 546 - 549; *Tetrahedron* **1984**, *40*, 3223 - 3228 et **1986**, *42*, 1361 - 1367; *J. Chem. Research (S)* **1987**, 72 - 73.
- Tominaga, Y.; Ueda, H.; Ogata, K.; Kohra, S.; Hojo, M.; Ohkuma, M.; Tomita, K.; Hosomi, A. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 85 - 88.
- Bergbreiter, D. E.; Lalonde, J. J. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 1601 - 1603.
- Mélot, J. M.; Texier-Boullet, F.; Foucaud, A. *Tetrahedron* **1988**, *44*, 2215 - 2224.
- Schmittling, E. A.; Sawyer, J. S. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 7207 - 7210.
- Berrée, F.; Marchand, E.; Morel, G. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 6155 - 6158.
- Sebti, S.; Saber, A.; Rhihil, A. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 9399 - 9400.
- Kornblum, N.; Singaram, S. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4727 - 4729; Villain, G.; Kalck, P.; Gaset, A. *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 2901 - 2904; Gadreau, C.; Foucaud, A.; Mérot, P. *Synthesis* **1981**, 73 - 74; Nanjappan, P.; Czarnik, A. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1826 - 1833; McKenzie, C. J.; Robson, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 112 - 114.
- Rao, C. G. *Synthetic Comm.* **1982**, *12*, 177 - 181.
- Le phosphate trisodique dodécahydraté (PTS-H) utilisé est un produit commercial, séché à 150 °C sous vide.
- 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 (14). Le phosphate naturel dopé par le fluorure de potassium (KF/PN) est utilisé dans le rapport massique de PN / KF = 8.

(Received in France 14 March 1996; accepted 16 July 1996)