

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

Saïd Sebti*, Abdallah Rhihil, 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 hétérogène¹⁻³. Lorsque sa réactivité est nulle ou faible, l'alumine est utilisée comme support à différents sels minéraux⁴⁻⁶. Les fluorures de potassium et de césium ont fait l'objet de nombreux travaux⁷⁻⁹. La réactivité de l'ion fluorure est souvent augmentée lorsqu'il est déposé ou imprégné sur un support minéral tel que l'alumine¹⁰⁻¹³.

Nous avons montré, récemment¹⁴, 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)¹⁷ et du phosphate naturel dopé par le fluorure de potassium (KF/PN)¹⁸.



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 organométalliques¹⁵. En milieu hétérogène solide-liquide, KF/Al₂O₃ a été utilisée avec succès dans cette synthèse¹⁶. Al₂O₃ 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/Al₂O₃¹⁶ 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 Al₂O₃.

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

Substrat	R	Solvant	Durée (h)	Rendement en produit 2 (%) ^a	
				KF/PN	PTS-H
1a	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
1b	Ph-CH ₂	t-Butanol	3	70	35
		Propanol	2	82	78
		Butanol	2	86	81
		Pentanol	2	87	86
1c	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	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 RMN¹H, RMN¹³C 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)