

REACTIONS EN MILIEU HETEROGENE SOLIDE-LIQUIDE FAIBLEMENT HYDRATE
III - LA REACTION DE WITTIG DANS LE SYSTEME CARBONATES
ALCALINS/SOLVANT ORGANIQUE PROTIQUE

Y. LE BIGOT^a, R. EL GHARBI^a, M. DELMAS* et A. GASET

^a Ecole Nationale d'Ingénieurs, Laboratoire de Synthèse et Physicochimie Organique
B.P. W - 3038 SFAX (Tunisie)

Laboratoire de Chimie des Agroressources
Ecole Nationale Supérieure de Chimie (I.N.P.)
118, route de Narbonne - 31077 TOULOUSE Cédex (France)

(Received in France 14 February 1986)

Abstract - The use of alkaline carbonates in a slightly hydrated solid-liquid protic organic media allowed the synthesis of alkenes from polyfunctional aldehydes with high yield in a E preferential stereochemistry specially with non-stabilized ylides. It has been shown that the decomposition of the threo betain acts as the determining step of the reaction.

La relation existant entre l'activité de nombreux dérivés éthyléniques et la configuration Z ou E de leur double liaison ^{1,2} nous conduit à poursuivre l'étude de la réaction de Wittig réalisée en milieu biphasique solide-liquide ^{3,4} afin d'adapter ce processus original à la synthèse préférentielle d'alcènes E.

Les résultats que nous avons rapportés dans une récente communication ⁵ ont montré que l'utilisation d'un milieu protique permet d'inverser la stéréochimie de la réaction. Nous nous proposons dans ce mémoire d'améliorer ces premiers résultats et d'étudier l'incidence des propriétés de ce type de solvant sur les réactions se déroulant à l'interface des deux phases.

ETUDE DE LA CONDENSATION DANS LE METHANOL D'UN YLURE DU PHOSPHORE AVEC LE BENZALDEHYDE

Le rôle primordial de l'eau, observé en milieu aprotique ^{3,4}, sur l'activation de l'anion de la base et sur la désorption des espèces anioniques intermédiaires implique d'examiner en priorité l'influence du taux d'hydratation sur le cours de la réaction effectuée en milieu protique.

Influence du taux d'hydratation du milieu réactionnel

La stéréochimie de la réaction de Wittig en milieu protique homogène est inversée, par rapport à celle obtenue en milieu aprotique, lors de sa réalisation à partir d'ylures non stabilisés ⁶⁻⁹. De ce fait le système : bromure de butyltriphénylphosphonium/benzaldéhyde, susceptible d'un comportement analogue, a été choisi pour examiner, en présence de carbonate de potassium, l'effet lié à l'utilisation de méthanol sur la proportion des deux isomères obtenus en fin de condensation.

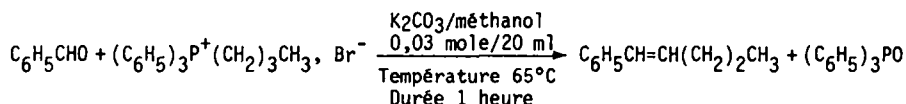
L'utilisation en milieu biphasique : solide/liquide d'un solvant protique (tableau I) conduit certes, comme en milieu homogène ⁶⁻⁹, à la formation préférentielle d'oléfine E mais le taux de conversion du benzaldéhyde en phényl-1 pentène-1 diminue au fur et à mesure que la concentration en eau augmente dans le milieu réactionnel.

Le dosage de l'eau contenue dans la phase liquide montre deux phénomènes originaux eu égard aux résultats observés en milieu aprotique ^{3,4} :

- En milieu initialement peu hydraté, le taux d'hydratation croît au cours de la réaction,
- Les molécules d'eau additionnées au mélange réactionnel ne s'adsorbent pas sur la phase solide résiduelle.

Cette présence d'eau "libre" dans le milieu a pour effet essentiel de réduire le rendement en alcène du fait de l'hydrolyse d'une partie de l'ylure. Ceci se traduit expérimentalement par la formation d'oxyde de butyldiphénylphosphine et de benzène ³.

Tableau I. Influence du taux d'hydratation lors de l'utilisation de méthanol comme solvant



Eau additionnée (a) (mole)	Taux d'hydratation de la phase liquide en fin de réaction (b)	(mole)	Rendement (%) (c)	Isomère E (%)
-	1,0		72	75
1,1	1,4	10 ⁻²	64	73
2,2	2,2		53	74
3,3	2,8		45	73

(a) 20 ml de méthanol renferment initialement 0,15 x 10⁻² mole d'eau.

(b) Déterminé par dosage volumétrique selon la méthode de Karl Fisher (3).

(c) Le complément à 100 % est constitué par l'aldéhyde qui n'a pas réagi.

La proportion élevée d'oléfine E observée en fin de condensation suggère la formation préférentielle de la bêtaïne thréo aux dépens de celle de l'oxaphosphétane érythro ^{9,10} conséquence de l'incidence du pouvoir de solvation du solvant ^{4,11,12} sur les espèces ioniques, particulièrement sur la réactivité de l'ylure vis-à-vis de l'aldéhyde ⁴. Ce phénomène est nécessairement amplifié en milieu protique en raison de l'existence de liaisons hydrogène entre les molécules de solvant et l'ylure ¹³. La formation préférentielle de la bêtaïne thréo, stabilisée par liaisons hydrogène à la différence de l'oxaphosphétane, conduit donc à l'oléfine E ¹⁰.

Le fait que l'eau additionnée au milieu réactionnel ne soit plus, comme en milieu aprotique, localisée à l'interface est tout à fait logique dans la mesure où le méthanol, en solvantant les espèces ioniques, notamment celles constituant la base, diminue leur affinité pour les molécules d'eau.

Ces résultats apportent une information fondamentale relative au mécanisme de cette réaction lors de sa réalisation en milieu biphasique : solide/liquide puisqu'ils montrent l'incidence de l'eau "libre" sur l'hydrolyse de l'ylure.

C'est également très probablement cette réaction parasite qui est à l'origine, même dans un milieu initialement quasiment anhydre du fait que cette condensation ne puisse pas être totale, dans les conditions opératoires retenues, puisque le taux d'hydratation évolue au cours de la réaction.

Le caractère très hygroscopique du carbonate de potassium anhydre ¹⁴, peut, pour une certaine part, contribuer à cet accroissement du taux d'hydratation dans la mesure où des molécules d'eau :

- peuvent être présentes dans son réseau cristallin,
- ont pu solvater superficiellement cette entité basique au moment de sa manipulation.

De tels phénomènes n'ont pas pu être observés en milieu aprotique puisque cette propriété du carbonate de potassium est précisément responsable du caractère anhydre de la phase liquide ^{3,4}.

En plus de cette interprétation, il est également raisonnable d'admettre que, en milieu protique, l'hydrogénocarbonate de potassium formé par abstraction de l'hydrogène porté par le carbone en α du phosphore dans le sel de phosphonium pourrait lui-même réagir avec une nouvelle molécule de sel de phosphonium donnant ainsi l'acide carbonique dont la décomposition spontanée fournirait notamment de l'eau.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons effectué la réaction de condensation du benzaldéhyde avec le bromure de butyltriphénylphosphonium en utilisant comme entité basique non pas le carbonate de potassium mais l'hydrogénocarbonate de potassium. Le résultat obtenu, 45 % de conversion du benzaldéhyde en phényl-1 pentène-1, montre de toute évidence que l'anion hydrogénocarbonate est

suffisamment réactif vis-à-vis du sel de phosphonium pour former l'ylure, phénomène également observé par Villieras et al.^{15,16} dans le cadre de la réaction de Wittig-Horner. Le plus faible taux de conversion de l'aldéhyde en alcène, en présence d'hydrogénocarbonate de potassium, est naturellement dû à la formation d'un plus grand nombre de molécules d'eau dans ces conditions opératoires que lors de l'utilisation de carbonate de potassium, effet qui se traduit par une compétition plus marquée à partir de l'ylure entre son hydrolyse et sa condensation avec le composé carbonylé³.

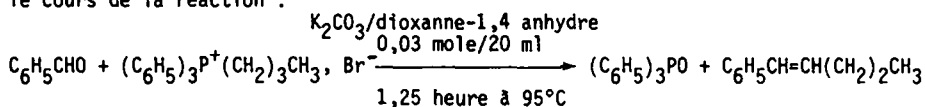
Il s'agit maintenant de confirmer ces analogies et ces différences entre le rôle de l'eau^{3,4} et celui du méthanol en étudiant comparativement leur effet en milieu aprotique.

Comparaison entre le rôle de l'eau et celui du méthanol

Les études précédentes réalisées en milieu aprotique^{3,4} ont assigné à l'eau un rôle déterminant quant à la désorption des espèces ioniques générées à l'interface dont dépend leur réactivité ultérieure.

Le méthanol semble jouer apparemment un rôle identique mais sensiblement atténué comme le montrent les résultats rapportés dans le tableau II. Ce n'est en effet que pour une quantité de méthanol plus importante que le rendement en alcène prend des proportions significatives.

Tableau II. Comparaison dans le dioxanne-1,4 entre le rôle de l'eau et celui du méthanol sur le cours de la réaction :



Nombre de mole additionnée au milieu			Rendement (%)	E/Z (%)
Eau	Méthanol*			
1,67	-	} 10 ⁻²	98 (4)	21/79
-	1,67		19	21/79
-	3,34		37	22/78
-	5,01		59	25/75

Le complément à 100 % est constitué par l'aldéhyde qui n'a pas réagi.

* 1 mole de méthanol renferme 3×10^{-3} mole d'eau.

Ce phénomène est attribué à l'affinité moindre des espèces ioniques pour le méthanol comparée à celle qu'elles présentent vis-à-vis de l'eau¹¹, handicap surmonté dès l'instant où le méthanol est utilisé en tant que solvant (tableau I).

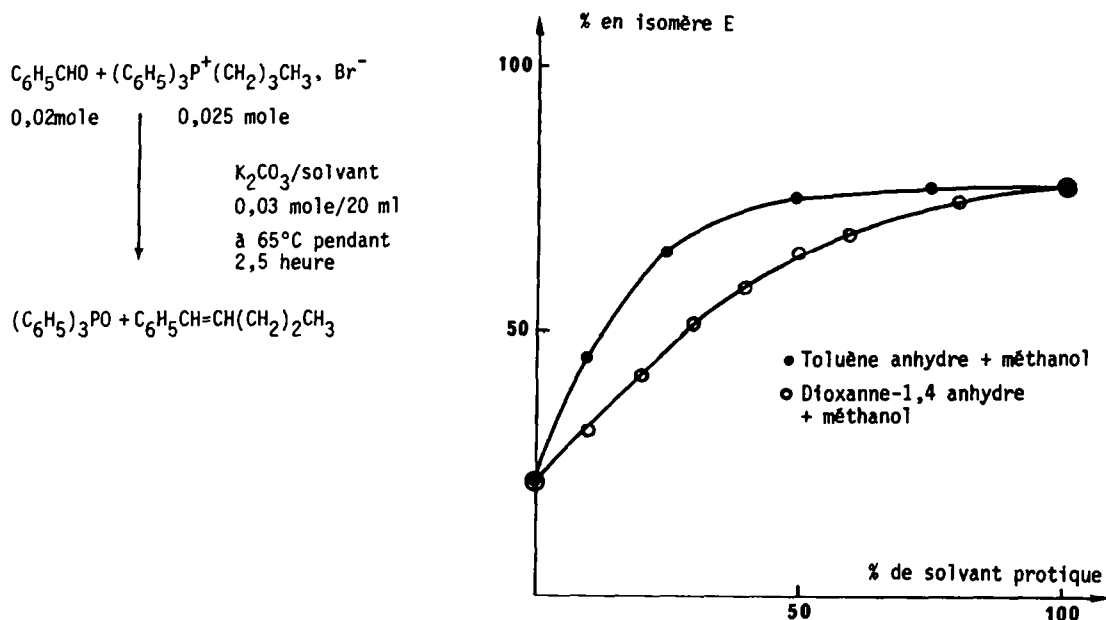
En outre, dès que, à l'interface, la concentration en méthanol dépasse la quantité requise pour permettre l'avancement de la réaction, les molécules de méthanol libre, en solvantant l'ylure, favorisent la formation de la bêtaïne thréo et par voie de conséquence la proportion d'alcène présentant la configuration E (figure I).

Un tel effet sur la stéréochimie de la réaction n'a pas été observé en présence d'une forte concentration d'eau en milieu aprotique en raison du déroulement de la réaction d'hydrolyse de l'ylure par les molécules d'eau "libre"³.

La différence entre les proportions d'isomère E pour un même pourcentage de méthanol dans le toluène et dans le dioxanne-1,4 (figure I) montre pour sa part que tout élément réduisant le degré de liberté des molécules de méthanol, donc leur aptitude à solvater les espèces ioniques intermédiaires, limite la proportion d'isomère E. Ainsi, les liaisons hydrogène existant entre le méthanol et le dioxanne-1,4 sont responsables de l'affaiblissement de son caractère protique. De ce fait, dans le toluène, solvant dans lequel ces liaisons sont inexistantes, la proportion d'isomère E augmente plus rapidement.

La solvatation de l'ylure par le méthanol influe nécessairement sur les réactions se déroulant à l'interface. Nous nous proposons d'apporter quelques éléments supplémentaires à cette constatation en étudiant l'impact de la nature du cation associé à l'anion carbonate.

Figure I. Effet d'addition de méthanol dans un solvant aprotique sur la stéréochimie de la réaction conduisant au phényl-1 pentène-1



Effets liés à la nature du cation associé à l'anion carbonate

Les résultats rapportés dans le tableau III montrent que si ce paramètre est sans effet sur la stéréochimie de la réaction, il intervient par contre sur le taux de conversion de l'aldéhyde en alcène.

La forte cohésion du réseau cristallin des carbonates de lithium et de sodium est pour une large part responsable des résultats observés dans la mesure où, en présence de ces entités basiques, l'anion carbonate est insuffisamment ou très faiblement activé par les propriétés dissociantes du méthanol. Cette hypothèse est d'autant plus probable qu'en milieu aprotique⁴ la présence de molécules d'eau et la température élevée du milieu réactionnel ne permettent pas non plus de compenser suffisamment la valeur élevée de l'énergie réticulaire de ces composés^{17,18}.

En revanche, l'affaiblissement de la force d'attraction électrostatique existant entre le cation et l'anion de la base, lié à l'augmentation de la taille du cation alcalin, permet une évolution satisfaisante de la réaction.

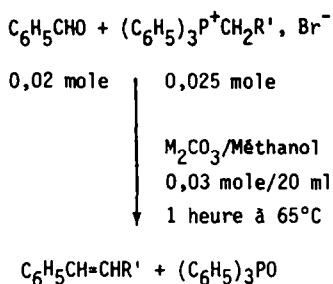
L'influence négligeable, indépendamment du sel de phosphonium utilisé, de la nature du cation associé à l'anion carbonate sur la stéréochimie de la réaction, suggère pour sa part, en comparaison des résultats obtenus en milieu aprotique⁴, que l'ylure solvaté par les molécules de méthanol n'est pas adsorbé à la surface de la base.


L'évolution de l'ylure vers l'alcène se fait donc très probablement dans la phase liquide, les réactions à l'interface concernant essentiellement l'abstraction de l'hydrogène porté par le carbone en α du phosphore dans le sel de phosphonium.

Enfin, la similitude du rapport E/Z du stilbène quelque soit le cation alcalin présent dans le mélange réactionnel et la nature aprotique⁴ ou protique (tableau III) du solvant laisse supposer que la délocalisation du doublet électronique de l'ylure réduit l'incidence de la nature du milieu réactionnel sur la stéréochimie de la réaction.

Il convient maintenant non seulement d'appliquer mais également d'adapter ce procédé à la condensation d'autres composés carbonylés avec différents sels de phosphonium.

Tableau III. Influence de la nature du cation associé à l'anion carbonate sur l'évolution de la réaction :



R'	M ⁺	Rdt (%)	Isomère E (%)
CH ₃ CH ₂ CH ₂	Li ⁺	0	-
	Na ⁺	15	74
	K ⁺	72	75
	Rb ⁺	69	75
	Cs ⁺	68	78
	Li ⁺	0	-
	Na ⁺	47	52
	K ⁺	80	51
	Rb ⁺	82	50
	Cs ⁺	81	53

Le méthanol utilisé renferme $0,15 \times 10^{-2}$ mole d'eau dans 20 ml.

ADAPTATION DE CE PROCESSUS A LA CONVERSION EN ALCÈNES DE DIVERS ALDÉHYDES AROMATIQUES OU HÉTÉROAROMATIQUES

Réactivité de la fonction carbonyle

La présence de substituants donneurs d'électrons sur le noyau aromatique lié à la fonction aldéhyde (tableau IV) entraîne comme en milieu aprotique⁴ :

- un ralentissement du processus de condensation de l'ylure avec le dérivé carbonyle,
- une diminution du rendement en alcène;



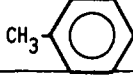
Par contre, l'effet de la longueur de la chaîne alkyle du sel de phosphonium est très limité (tableau IV). Il est raisonnable d'admettre, à l'instar des résultats observés en milieu aprotique^{3,4} que la présence de groupements donneurs d'électrons sur le cycle aromatique de la fonction aldéhyde, affaiblissant le caractère électrophile du carbone du carbonyle vis-à-vis de l'ylure, affecte l'avancement de la réaction de formation de l'alcène.

Néanmoins, ces résultats^{5,19} restent particulièrement attrayants. En effet, si la condensation d'ylures stabilisés ou semi-stabilisés avec un dérivé carbonyle a fait l'objet de diverses études^{12, 20-24}, en revanche, la synthèse d'oléfines E, en milieu protique, à partir d'ylures non stabilisés est rarement rapportée dans la littérature probablement en raison du déroulement de réactions secondaires^{7,25-27} qui induisent, à partir de ces substrats, de faibles rendements en dérivés éthyléniques. Ainsi, Allen et al.⁷ font état d'une conversion maximale de 40 % en propénylbenzène lors de la réaction de l'iodure d'éthyltri(furyl-2)-phosphonium avec le benzaldéhyde dans le méthanol anhydre en présence de méthanolate de sodium. Ceci en dépit de la substitution sur l'atome de phosphore des groupements phényles par des noyaux furyles, groupes stationnaires qui, dans les conditions opératoires retenues par ces auteurs, améliorent sensiblement le taux de conversion de l'aldéhyde en alcène^{7,27,28}.

L'utilisation de ce processus biphasique : solide/liquide permet en outre la valorisation d'aldéhydes issus du traitement primaire des agroressources dans la mesure où les propriétés d'un grand nombre de dérivés éthyléniques aromatiques tels que l'anéthole^{29,30} ou le pentényl-2 furanne³¹ sont étroitement liées à la configuration E de leur double liaison.

Toutefois, en raison de l'influence de l'hydrolyse de l'ylure sur le taux de conversion de l'aldéhyde en alcène, il nous a semblé judicieux, pour améliorer ces résultats, d'examiner l'impact des caractéristiques physico-chimiques de divers solvants protiques sur la quantité d'eau générée au cours de la réaction.

Tableau IV. Condensation dans le méthanol d'aldéhydes aromatiques ou hétéroaromatiques avec divers sels d'alkyltriphénylphosphonium

	R	R'	t (h)	Rdt*(%)	isomère E (%)
R CHO + (C ₆ H ₅) ₃ P ⁺ CH ₂ R', Br ⁻ 0,02 mole 0,025 mole		C ₂ H ₅	1	68	72
		n C ₃ H ₇		72	75
↓ K ₂ CO ₃ .Méthanol 0,03 mole/20 ml Température 65°C ↓ R-CH=CH-R' + (C ₆ H ₅) ₃ PO		C ₂ H ₅	1,5	62	70
		n C ₃ H ₇		65	77
		CH ₃	2,5	61	67
		CH ₃		55	67
		C ₂ H ₅ n C ₃ H ₇		4	57 58

Les rendements sont déterminés à partir des produits purs.

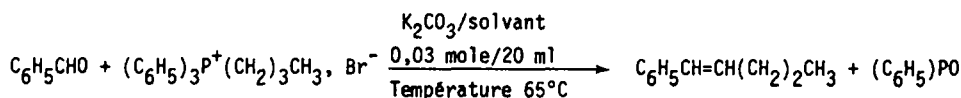
Effets des caractéristiques physico-chimiques du solvant

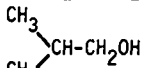
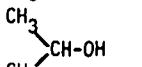
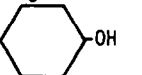
Les résultats rapportés dans le tableau V montrent que la nature du solvant intervient non seulement sur l'avancement de la réaction mais également sur la formation des molécules d'eau. En revanche, elle n'affecte pas le rapport E/Z de l'alcène.

L'utilisation d'un solvant ayant une constante diélectrique plus faible que celle du méthanol se traduit nécessairement, à travers l'effet de ce paramètre sur la dissociation¹¹ de la liaison cation-anion de la base, par une activation moins marquée de l'entité basique vis-à-vis de l'hydrogène acide du sel de phosphonium⁴. Il en résulte un ralentissement du processus réactionnel.

Ce même phénomène semble également responsable en grande partie de la diminution progressive du nombre de molécules d'eau formées au cours de la réaction (tableau V) puisque la réactivité de l'anion hydrogénocarbonate vis-à-vis de l'hydrogène acide du sel de phosphonium est affectée par cette même caractéristique du solvant.

Tableau V. Influence du choix du solvant protique sur l'évolution de la réaction :



Alcool	ε à 25°C ⁸	Différence entre le taux d'hydratation initial de l'alcool et celui mesuré en fin de réaction (mole x 10 ⁻³)	Rdt (%)	Isomère E (%)
CH ₃ OH	32,6	8,5	72	75
CH ₃ CH ₂ OH	24,3	7,9	58	74
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	20,1	6,8	57	74
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	17,1	5,6	54	72
	17,7	4,6	50	72
	18,3	2,2	51	71
	15	2,1	45	70

Les durées relatives de réaction : 1 heure en présence de méthanol et 2 heures dans les autres alcools ont été choisies pour permettre une meilleure comparaison entre les différents essais.

Cette proposition est confortée dans la mesure où, dans l'isopropanol, l'utilisation d'hydrogénéocarbonate de potassium ne permet pas, après 2 heures de réaction à 65°C, la formation d'alcène confirmant ainsi, après les résultats obtenus dans le méthanol, l'influence de la nature de l'alcool sur le caractère basique de l'hydrogénéocarbonate de potassium.

Enfin, l'existence de liaisons hydrogène entre chacun de ces solvants et l'ylure a pour effet, en raison de l'influence des phénomènes de solvatation sur la stéréochimie de la réaction⁴, de favoriser systématiquement la formation préférentielle d'oléfine E.

L'eau n'est donc plus comme en milieu aprotique^{3,4,32} un élément moteur de la condensation. Sa formation au cours de la réaction peut néanmoins être limitée par le choix judicieux du solvant. Ce point est particulièrement important dans l'hypothèse d'un développement à l'échelle industrielle puisque le caractère strictement anhydre associé à la réaction de Wittig n'est pas requis dans nos conditions opératoires. En outre, la réactivité de l'anion carbonate vis-à-vis de l'hydrogène acide du sel de phosphonium, liée aux caractéristiques physico-chimiques du solvant et également à la cohésion du réseau cristallin de la phase solide, devrait donc être perturbée par une modification de l'apport thermique ce que nous nous proposons de vérifier.

Rôle de la température

L'isopropanol a été choisi comme solvant car son point d'ébullition est suffisamment élevé pour établir clairement l'influence de ce facteur.

Une élévation de la température du milieu réactionnel lors de la synthèse de phényl-1 pentène-1 (tableau VI) se traduit pour une même durée de réaction par :

- une transformation quantitative de l'aldéhyde en alcène,
- un accroissement de la proportion en isomère E.

Tableau VI. Influence de la température sur l'évolution de la réaction :

		T (°C)	Rdt (%)	Isomère E (%)
$C_6H_5CHO + (C_6H_5)_3P^+(CH_2)_3CH_3, Br^-$ 0,02 mole 0,025 mole ↓ K_2CO_3 /isopropanol 0,03 mole/20 ml ↓ durée 2 heures ↓ $C_6H_5CH=CH(CH_2)_2CH_3 + (C_6H_5)_3PO$		20	15	59
		40	27	63
		65	51	71
		80	98	79

Taux d'hydratation initial dans 20 ml d'isopropanol : 4×10^{-3} mole d'eau. Il est, en fin de réaction, d'environ $6,5 \times 10^{-3}$ mole d'eau pour chacun de ces essais.

L'utilisation d'isopropanol permet donc, à travers la limitation du nombre de molécules d'eau formées au cours de cette condensation, de rendre quasi inopérante la réaction d'hydrolyse de l'ylure³. Le rendement en phényl-1 pentène-1 est de ce fait comparable aux performances réalisées en milieu aprotique faiblement hydraté⁴. Ce résultat remarquable en soi a en outre le mérite de confirmer sans ambiguïté les éléments successifs qui nous ont permis de mettre progressivement en évidence la notion d'eau "structurée" à la surface de la base^{3,4,32} et "libre" en phase organique^{3,32} et l'importance capitale de cette notion dans le cadre de la réaction de Wittig réalisée en milieu hétérogène.

Le fait que la réaction évolue, certes lentement, à température ambiante montre en outre que :
 - le seuil thermique, correspondant à 60°C dans le dioxane-1,4 faiblement hydraté⁴, est abaissé en raison des propriétés dissociantes des solvants protiques¹¹,
 - les intermédiaires réactionnels se forment même à température relativement basse.

La différence de stéréochimie de la réaction observée en fonction de la température pourrait alors être due à l'évolution plus rapide vers l'alcène, à basse température, de l'oxaphosphétane³³ comparée à celle de la bêtaïne stabilisée par liaisons hydrogène avec le solvant. Une élévation de la température pourrait entraîner quant à elle une décomposition plus rapide de la bêtaïne, intermédiaire réactionnel formé préférentiellement dans ces conditions opératoires que traduirait

l'accroissement de la proportion d'isomère E.

Cette hypothèse est confortée par les travaux de Maccarone et Perrini ³⁴ qui ont très récemment montré par étude cinétique que, dans les solvants protiques, c'est la décomposition de l'intermédiaire réactionnel qui constitue l'étape lente de la réaction, résultat en parfait accord avec nos constatations expérimentales.

La réduction de la réaction d'hydrolyse de l'ylure en présence d'isopropanol contribue donc pour l'essentiel à la transformation quantitative du benzaldéhyde en phényl-1 pentène-1. Il convient maintenant de déterminer quelle serait, dans ces conditions opératoires, le comportement d'aldéhydes aromatiques et hétéroaromatiques différents.

Influence de l'utilisation d'isopropanol sur la synthèse d'alcène E

Le furfural et l'anisaldéhyde dont la réactivité vis-à-vis de l'ylure est moindre, dans le méthanol, comparée à celle du benzaldéhyde (tableau IV), se condensent quantitativement dans l'isopropanol avec le butylidène triphénylphosphorane (tableau VII).




Ce résultat logique conforte les hypothèses émises lors de l'étude de cette réaction à partir de benzaldéhyde, notamment celle relative à l'impact de la nature du solvant protique sur l'activité de l'anion hydrogénocarbonate dont dépend la formation d'eau au cours de la réaction.

Les aldéhydes issus du traitement primaire des agro-ressources peuvent donc désormais être transformés quantitativement en alcènes, avec une stéréosélectivité marquée en faveur de l'isomère E ³⁵.

Les considérations relatives à l'impact des caractéristiques physico-chimiques des solvants protiques sur le cours de la réaction, suggèrent que le processus réactionnel est différent de celui proposé en milieu aprotique ⁴ dans la mesure où en présence d'alcools l'évolution de l'ylure vers l'alcène se fait très probablement dans la phase liquide. Notre proposition de schéma réactionnel sera également différente de celle décrite par Bestmann en milieu homogène anhydre ⁸ en raison de l'influence négligeable, dans nos conditions opératoires, de l'accroissement de la taille du groupement alkyle lié à la fonction hydroxyle sur la stéréochimie de la réaction. L'absence de produits secondaires laisse quant à elle supposer que, en milieu biphasique solide-liquide, la réaction n'évolue pas non plus selon la proposition formulée par Allen *et al.* ^{7,25-27}.

C'est à travers l'étude de cette condensation dans l'isopropanol, solvant dans lequel la réaction d'hydrolyse de l'ylure est inexistante, que nous allons procéder pour interpréter l'évolution de la réaction en milieu protique.

Tableau VII. Effet lié au choix de l'isopropanol sur l'évolution de la réaction :

R CHO + (C ₆ H ₅) ₃ P ⁺ (CH ₂) ₃ CH ₃ , Br ⁻ 0,02 mole 0,025 mole	R	t (h)	Rdt (%)	Isomère E (%)
$\downarrow \begin{array}{l} \text{K}_2\text{CO}_3/\text{isopropanol} \\ 0,03 \text{ mole}/20 \text{ ml} \\ \text{Température } 80^\circ\text{C} \end{array}$		2	98	79
		2,25	97	72
		2,5	95	78

Les rendements sont déterminés à partir des produits purs.

SCHEMA REACTIONNEL PROPOSE

L'état solide du carbonate alcalin induit une réaction de déprotonation du sel de phosphonium à l'interface des deux phases (figure II), la basicité de l'anion carbonate étant stimulée par les propriétés dissociantes de l'alcool.

La solvation de l'ylure d'une part et du cation alcalin d'autre part a pour effet :

- de faciliter sa désorption et donc son évolution vers l'alcène à travers la formation

La différence qui apparaît néanmoins, en fonction de la nature du solvant, dans la détermination de l'étape lente de la réaction est liée pour sa part à la rapide décomposition de l'oxaphosphétane formé essentiellement en milieu aprotique. Dans ce cas, l'allure de la cinétique de la réaction dépend pour l'essentiel de la condensation de l'ylure avec l'aldéhyde ce que l'on n'observe pas en milieu protique puisque la décomposition de la bêtaïne est relativement lente.

En conclusion, la réaction de Wittig effectuée en milieu biphasique : solide/liquide protique faiblement hydraté, apparaît donc comme un procédé de synthèse particulièrement adapté à la transformation dans d'excellentes conditions de rendement et de sélectivité des aldéhydes polyfonctionnels, notamment ceux issus de la biomasse, en alcènes présentant un fort pourcentage d'isomère E.

Cette étude qui confirme le rôle de la solvation des espèces ioniques intermédiaires sur la stéréochimie de la réaction souligne en outre, après les résultats obtenus en milieu aprotique, l'importance qu'il y a lieu désormais d'attacher, dans ces conditions de réaction, à la notion d'eau "structurée" à la surface de la base ou "libre" en phase organique.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN du proton ont été enregistrés sur un appareil Varian T60 dans le chloroforme deutéré en utilisant le TMS comme référence interne.

Obtention des réactifs et des substrats

Les produits utilisés sont des produits commerciaux à l'exception du bromure de butyltriphenylphosphonium dont la synthèse a été réalisée par condensation de la triphénylphosphine avec le bromure de butyle dans le toluène à reflux selon un protocole opératoire décrit dans un mémoire précédent³.

Tous les solvants sont distillés.

Dosage de l'eau

La valeur du taux d'hydratation des solvants et celle de la phase organique au cours de la réaction a été mesurée à l'aide de la méthode de Karl Fisher^{37,38}. Il est à noter que la différence entre le taux d'hydratation initial de l'alcool et celui mesuré en fin de réaction (tableau V) est de $2,2 \cdot 10^{-3}$ mole dans l'isopropanol. KHCO_3 étant inerte vis-à-vis du sel de phosphonium. Cette différence peut être pour une large part attribuée aux molécules d'eau présentes initialement dans K_2CO_3 et le sel de phosphonium.

Mode opératoire général de synthèse des alcènes

Dans un tricol de 250 ml muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'un agitateur mécanique et d'un système de chauffage thermostaté, on introduit successivement le sel de phosphonium ($2,5 \times 10^{-2}$ mole), le carbonate alcalin (3×10^{-2} mole), le solvant (20 ml) et l'aldéhyde (2×10^{-2} mole).

L'évolution de la réaction est suivie au moyen de la chromatographie en phase gazeuse sur un appareil Varian A 2800 à ionisation de flamme équipé d'une colonne non polaire Varian OV 101 en programmation de température de 100°C à 300°C. Le temps de rétention de l'alcène E est légèrement supérieur à celui de l'isomère Z.

En fin de condensation, le mélange réactionnel est filtré à température ambiante. Le solvant est évaporé sous vide. Le résidu est repris à l'éther pour éliminer l'essentiel de l'oxyde de triphénylphosphine. L'alcène est alors obtenu pur par chromatographie sur gel de silice en utilisant l'hexane comme éluant.

Les valeurs des constantes physico-chimiques des produits synthétisés ont été rapportées précédemment^{5,40} après séparation des deux isomères de l'alcène par chromatographie sur colonne d'alumine imprégnée de nitrate d'argent³⁹.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient la Société Agrifurane à travers Messieurs Molinier et Merle pour sa participation au financement de ces travaux.

REFERENCES

- 1 - R. Rossi, *Synthesis*, 817 (1977).
- 2 - H. Pommer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 27, 1217 (1979).
- 3 - Y. Le Bigot, M. Delmas et A. Gaset, *Tetrahedron*.
- 4 - Y. Le Bigot, M. Delmas et A. Gaset, *Tetrahedron*.
- 5 - Y. Le Bigot, M. Delmas et A. Gaset, *Synth. Comm.*, 12, 1115 (1982).
- 6 - M. Schlosser et K.F. Christmann, *Liebigs Ann. Chem.*, 708, 1 (1967).
- 7 - D.W. Allen, B.G. Hutley et T.C. Rich, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 820 (1973).
- 8 - H.J. Bestmann, *Pure and Appl. Chem.*, 52, 771 (1980).
- 9 - Y. Le Bigot, M. Delmas et A. Gaset, *Inf. Chim.*, 251, 123 (1984).
- 10 - E. Vedejs, G.P. Meier et K.A.J. Snoble, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 2823 (1981).
- 11 - C. Reichardt, "Effets de solvant en chimie organique", page 17, Flammarion Sciences (1971).
- 12 - C. Reichardt, *Pure and Appl. Chem.*, 54, 1867 (1982).
- 13 - M. Schlosser, *Top. Stereochem.*, 5, 1 (1970).
- 14 - *Handbook of Chemistry and Physics*, C.R.C. Press, 58th Edition (1977-1978).
- 15 - J. Villieras et M. Rambaud, *Synthesis*, 300 (1983).
- 16 - J. Villieras, M. Rambaud et B. Kirschleger, *Phosphorus and Sulfur*, 14, 385 (1983).
- 17 - T.C. Waddington, "Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry", vol.1, Academic Press (1959).
- 18 - W.H. Lee et M.F.C. Ladd, *Progress in Solid State Chemistry*, 1,2,3 (1960,1962,1964).
- 19 - Y. Le Bigot, M. Delmas et A. Gaset, Brevet U.S. n° 6.434.048 (1982).
- 20 - T. Bottin-Strzalko, J. Seyden-Penne et B. Tchoubar, *C.R. Acad. Sci. (C)*, 272 (1971).
- 21 - T. Böttin-Strzalko, *Bull. Soc. Chim.*, 4047 (1971).
- 22 - D.W. Allen, *J. Chem. Research (S)*, 384 (1980).
- 23 - D.W. Allen, *Z. Naturforsch.*, 35b, 1455 (1980).
- 24 - D.W. Allen et H. Ward, *Z. Naturforsch.*, 35b, 754 (1980).
- 25 - D.W. Allen, B.G. Hutley et M.T.J. Mellor, *Tetrahedron Lett.*, 1787 (1974).