



Pergamon

Tetrahedron Letters 40 (1999) 6207-6209

TETRAHEDRON  
LETTERS

## Catalyse de la réaction de Michael par le fluorure de potassium supporté sur le phosphate naturel

Saïd Sebti,\* Hassan Boukhal, Naïma Hanafi et Saïd Boulaajaj

Laboratoire de Chimie Organique Appliquée, Université Hassan II, Faculté des Sciences Ben M'Sik B.P. 7955, Casablanca, Maroc

Received 6 April 1999; accepted 21 May 1999

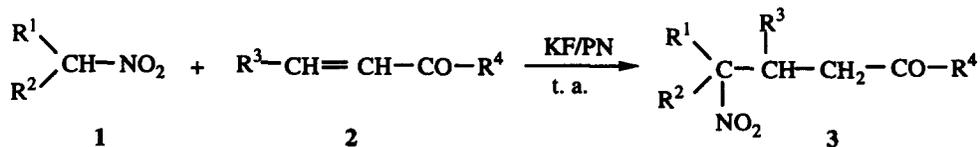
### Abstract

The Michael addition of nitroalkanes to  $\alpha,\beta$ -unsaturated carbonyl compounds was carried out at room temperature in ethanol, using natural phosphate doped with potassium fluoride. © 1999 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

La catalyse hétérogène nécessite la présence d'une base ou support solide permettant d'accomplir les réactions organiques dans des conditions souvent douces. Une grande variété de solides minéraux a été utilisée avec une prédominance de la silice, l'alumine et les fluorures.

Pour notre part, nous avons montré que les phosphates sont des nouveaux catalyseurs performants dans les réactions de Knoevenagel,<sup>1</sup> l'hydratation des nitriles,<sup>2</sup> la synthèse des  $\alpha$ -hydroxyphosphonates<sup>3</sup> et la réaction de Friedel et Crafts.<sup>4</sup> Le très bas prix du phosphate naturel (PN), utilisé notamment dans les engrais pour l'agriculture, rend très compétitifs les catalyseurs à base de phosphate comparativement aux catalyseurs connus.

Nous décrivons ici, la catalyse par KF supporté sur PN de l'addition de Michael des nitroalkanes **1** sur quelques carbonyles  $\alpha,\beta$ -insaturés **2** (Scheme 1).



Scheme 1.

La réaction de Michael a été largement étudiée ces dernières années dans des conditions hétérogènes. Les solides ainsi utilisés sont l'alumine,<sup>5</sup> KF/alumine,<sup>6</sup> ZnCl<sub>2</sub>/alumine,<sup>7</sup> KF/agent de transfert de phase,<sup>8</sup> des fluorures,<sup>9</sup> NiBr<sub>2</sub>/montmorillonite,<sup>10</sup> la silice fonctionnalisée<sup>11</sup> et la silice comme support.<sup>12</sup> Cette réaction a été aussi activée par micro-ondes.<sup>13-15</sup>

\* Corresponding author. Fax: 212 2 70 46 75; e-mail: lcoacasa@hotmail.com

Table 1  
Synthèse des composés 3 selon la réaction d'addition de Michael entre les nitroalcane 1 et les  
carbonyles  $\alpha,\beta$ -insaturés 2, en présence de KF/PN

Produits	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Substrat (mmol)	KF/PN (g)	Temps (h)	Rt (a) (%)
3a	H	H	Ph	Ph	2,5	1,5	2	98
3b	H	H	H	OEt	4,6	3,5	2	51(b)
3c	Me	H	H	Me	6	2	2	55
3d	Me	H	H	OEt	4,6	2	2	98
3e	Me	Me	Ph	Ph	2,5	5	4	98
3f	Me	Me	H	OEt	4,6	3,5	2	91

(a) Rendement en produit isolé et identifié par RMN<sup>1</sup>H, RMN<sup>13</sup>C et IR

(b) Rendement déterminé par RMN<sup>1</sup>H. On note la présence du produit de diaddition avec un rendement de 30%.  
Le rendement total est donc de 81%.

Nous avons réalisé facilement la synthèse des composés 3 selon la réaction d'addition de Michael entre les nitroalcane 1 et les alcènes 2, en présence de KF/PN dans 1 mL d'éthanol à la température ambiante. KF/PN de proportion 1/8 est préparé par addition de PN à une solution aqueuse de KF suivie d'agitation et d'évaporation à sec. PN et KF/PN sont très peu actifs en absence de solvant, KF/PN possède une activité très faible dans le THF, DMF, dioxane et l'acétonitrile. L'éthanol active mieux la réaction que le méthanol. Les meilleurs résultats obtenus sont regroupés dans Table 1 suivant.

Les conditions optimums sont obtenues avec 1 mL d'éthanol. En effet, les rendements baissent d'une façon considérable lorsqu'on augmente la quantité de solvant. Ainsi, dans la synthèse du produit 3d, l'évolution des rendements en fonction de la qualité d'éthanol est la suivante: 98% (1 mL); 78% (3 mL); 69% (5 mL); 60% (7 mL) et 51% (10 mL). Un résultat similaire est observé dans la synthèse des autres produits 3. Nous avons privilégié l'étude de la réaction à la température ambiante malgré que dans certain cas le chauffage augmente d'une façon significative la vitesse de la réaction. Ainsi, 3a est obtenue avec un rendement de 98% après seulement 1 h à reflux d'éthanol.

En conclusion, KF/PN est un excellent catalyseur de l'addition de Michael conduisant aux composés 3 avec des rendements très élevés et une sélectivité remarquable, sauf dans le cas de 3c et 3b où on note la présence de 30% du composé de diaddition.

## Acknowledgements

Nous remercions le Groupe Chérifien des Phosphates (OCP) et notamment le Centre de Recherche sur les Phosphates Minéraux (CERPHOS) pour leur soutien.

## References

1. Sebti, S.; Saber, A.; Rhihil, A. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 9399.
2. Sebti, S.; Rhihil, A.; Saber, A.; Hanafi, N. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 6555.
3. Sebti, S.; Rhihil, A.; Saber, A.; Laghrissi, M.; Boulaajaj, S. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 3999.
4. Sebti, S.; Rhihil, A.; Saber, A. *Chem. Lett.* **1996**, *8*, 721.
5. Ranu, B. C.; Bhar, S. *Tetrahedron* **1992**, *48*, 1327.
6. Bergbreiter, D. E.; Lalonde, J. J. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 1601.

7. Ranu, B. C.; Saha, M.; Bhar, S. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1989.
8. Thomas, A.; Manjunatha, S. G.; Rajappa, S. *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 715.
9. Clark, J. H.; Cork, D. G.; Gibs, H. W. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1983**, 2253.
10. Laszlo, P.; Montaufier, P. M.-T.; Randriamahefa, S. L. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 4867.
11. Macquarrie, D. J. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 4125. Macquarrie, D. J. *Chem. Commun.* **1997**, *6*, 601. Mdoe, J. E. G.; Clark, J. H.; Macquarrie, D. J. *Synlett* **1998**, 625.
12. Rao, Y. V. S.; De Vos, D. E.; Jacobs, P. A. *Spec. Publ. — R. Soc. Chem.* **1998**, *216*, 110. Curini, M.; Marcotullio, M. C.; Pisani, E.; Rosati, O. *Synlett* **1997**, 769.
13. Ranu, B. C.; Saha, M.; Bhar, S. *Synth. Commun.* **1997**, *27*, 621.
14. Boruah, A.; Boruah, M.; Prajapati, D.; Sandhu, J. S. *Chem. Lett.* **1996**, *8*, 965.
15. Michaud, D.; Texier-Boullet, F.; Hamelin, J. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 7563.