



Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl17>

Reaction de Knoevenagel et de Wittig-Horner En Presence D'oxydes Metalliques. Modification de la Selectivite Du Catalyseur Par Addition De Solvants Ou De Sels Metalliques

Andre Foucaud^a & Helene Moison^a

^a Francoise Texier-Boullet

Version of record first published: 13 Dec 2006.

To cite this article: Andre Foucaud & Helene Moison (1988): Reaction de Knoevenagel et de Wittig-Horner En Presence D'oxydes Metalliques. Modification de la Selectivite Du Catalyseur Par Addition De Solvants Ou De Sels Metalliques, Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics, 161:1, 517-520

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00268948808070275>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution,

reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

REACTION DE KNOEVENAGEL ET DE WITTIG-HORNER EN PRESENCE D'OXYDES METALLIQUES. MODIFICATION DE LA SELECTIVITE DU CATALYSEUR PAR ADDITION DE SOLVANTS OU DE SELS METALLIQUES.

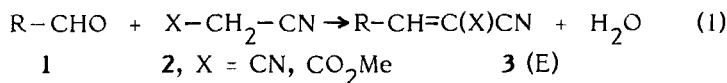
ANDRE FOUCAUD, HELENE MOISON, FRANCOISE TEXIER-BOULLET

Abstract MgO et ZnO, modified by addition of a solvent or a metal salt, give very selective reactions by an interfacial solid-liquid process.

La réaction de Knoevenagel (1) a été réalisée à 20°C en présence de MgO, Al₂O₃ et ZnO (tableau I). L'alumine¹ et l'oxyde de magnésium présentent pratiquement la même efficacité.

Tableau I - Réaction de Knoevenagel avec Al₂O₃ ou MgO.

1	X	oxyde métallique/durée	3 Rdt (%)
Ph.CHO	CN	Al ₂ O ₃ /5 min.	98
		MgO/5 min.	94
Ph.CHO	CO ₂ Me	Al ₂ O ₃ /5 min.	98
		MgO/30 min.	95
i.Pr.CHO	CN	Al ₂ O ₃ /5 min.	88
		MgO/10 min.	94
i.Pr.CHO	CO ₂ Me	Al ₂ O ₃ /5 min.	80
		MgO/10 min.	93



L'oxyde de zinc, préparé par combustion du zinc, est moins réactif que l'alumine. Cependant, par addition d'une

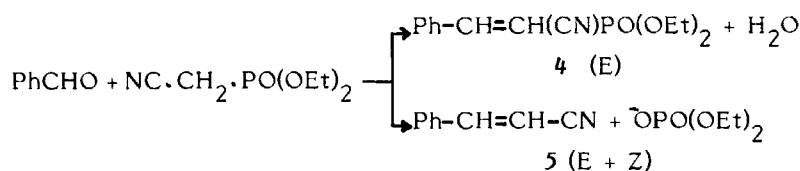
Downloaded by [Tomsk State University of Control Systems and Radio] at 12:46 19 February 2013

Tableau II - Réaction de Knoevenagel (20°C, 5 h).

Catalyseur (4 g) + 25 ml de solvant	3, X = CO ₂ Me Rdt (%)
ZnO	15
ZnO + THF	30
ZnO + H ₂ O	40
ZnO + MeOH	94
ZnO + DMF	100
ZnO + DMSO	100

La solvation des cations par le solvant ajouté à la surface de ZnO, entraîne une localisation des électrons sur l'atome d'oxygène², qui exalte la basicité, donc l'efficacité du catalyseur.

La compétition entre la réaction de Knoevenagel et la réaction de Wittig-Horner est observée lorsqu'un aldéhyde est opposé au cyanométhylphosphonate de diéthyle en présence de MgO , Al_2O_3 ou ZnO .



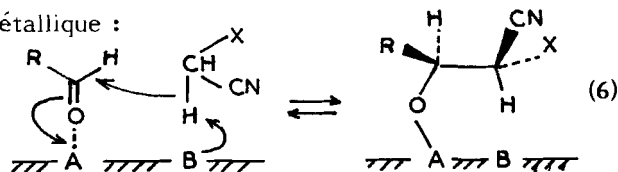
La réaction de Wittig-Horner est favorisée avec MgO. La réaction de Knoevenagel est prépondérante en présence de ZnO ou Al₂O₃. L'addition d'une petite quantité d'un solvant aprotique dipolaire : DMF, DMSO ou HMPA (hexaméthylphosphortriamide) sur le solide oriente la compétition vers la réaction de Wittig-Horner. La réaction de Knoevenagel de-

vient quantitative par addition d'une petite quantité d'un sel métallique (tableau III).

Tableau III - Formation de **4** et **5** (24 h, 20°C).

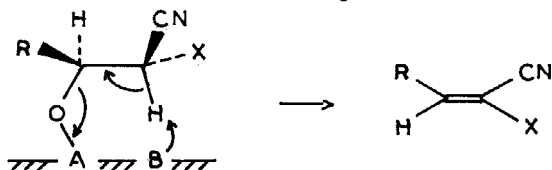
Oxyde (4 g) + Réactif (mmol)	4/5	Rdt global (%)
Al ₂ O ₃	73/27	86
+ DMSO (10)	60/40	47
+ MgCl ₂ (10)	91/9	73
+ CdCl ₂ (10)	100/0	67
MgO	30/70	95
+ DMF (5)	15/85	93
+ DMSO (10)	5/95	95
+ HgCl ₂ (10)	80/20	93
+ CdCl ₂ (10)	90/10	90
ZnO	84/16	97
+ DMF (10)	50/50	95
+ DMSO (10)	30/70	95
+ HMPA (10)	0/100	95
+ MgCl ₂ (5)	90/10	97
+ HgCl ₂ (5)	100/0	96
+ CdCl ₂ (5)	100/0	82

Ces résultats peuvent être interprétés de la façon suivante. La première étape est l'activation anionique des composés **2** et l'addition sur le groupement carbonyle de **1** pour donner un oxyanion **6** qui est complexé avec les sites acides de l'oxyde métallique :

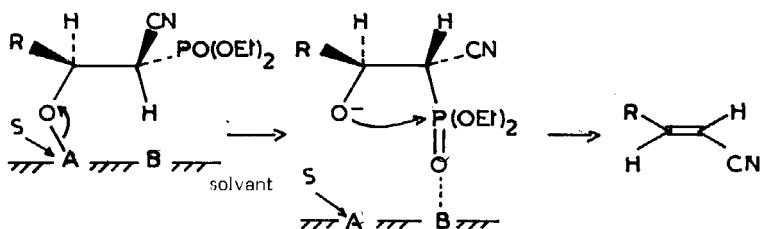


(A = site acide ; B = site basique)

La seconde étape de la réaction de Knoevenagel est l'enlèvement d'un proton du complexe **6**/oxyde métallique et la rupture de la liaison carbone oxygène :



L'oxyanion, déplacé des complexes par addition d'un solvant aprotique dipolaire, et ainsi libéré, attaque l'atome de phosphore (réaction de Wittig-Horner) :



L'addition de sels aux oxydes métalliques crée de nouveaux centres acides susceptibles de donner des complexes relativement stables avec **6**. La réaction de Knoevenagel devient prédominante.

Références

1. F. Textier-Boullet, A. Foucaud, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 4927 (1982).
2. W. Ueda, T. Yokoyama, Y. Moro-Oka, T. Ikawa, *Chem. Lett.*, 1059 (1985) ; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 39 (1984).