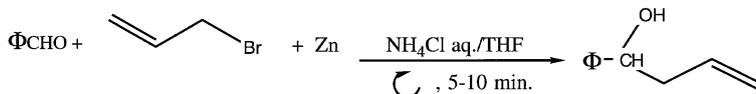


Chimie-minute : deux réactions pour illustrer la réactivité des aldéhydes et des cétones

par J. DROUIN*, O. COULOMBEL et J. GENTILI
Département des Sciences de la Matière, ENS-LYON
46, allée d'Italie - 69364 Lyon Cedex 07

Nombre de réactions de chimie organique nécessitent des durées de réaction importantes, peu compatibles avec le temps dévolu aux séances de travaux pratiques de certains cycles d'enseignement, ce qui peut amener à sacrifier les étapes de purification et de caractérisation des produits préparés. Les deux réactions ci-dessous, qui illustrent la réactivité des composés carbonylés, ont été sélectionnées pour leur rapidité ainsi que leur originalité ; de plus, leur mise en œuvre est d'une extrême simplicité y compris pour la verrerie employée. Ces réactions, testées à l'École, présentent une excellente reproductibilité.

1. UNE RÉACTION DE TYPE BARBIER RÉALISÉE EN MILIEU AQUEUX [1]



1.1. Mode opératoire

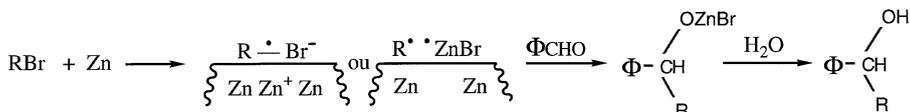
Dans un erlenmeyer de 100 ml peser 3,14 g (48,0 mmol.) de zinc en poudre [2]. Ajouter un barreau magnétique, 40 ml d'une solution saturée de chlorure d'ammonium, 8 ml de THF, 4,24 g (40,0 mmol.) de benzaldéhyde [2] et 5,80 g (48,0 mmol.) de bromure d'allyle [2]. Placer un réfrigérant à air sur l'erlenmeyer et agiter vigoureusement jusqu'à disparition du zinc, ce qui demande de cinq à dix minutes [3], [4]. Quand la réaction exothermique a cessé le milieu réactionnel est devenu limpide à grisâtre. Refroidir l'erlenmeyer dans l'eau glacée puis transvaser les phases liquides et le moins possible du solide apparu durant le refroidissement dans une ampoule à décanter ; rincer l'erlenmeyer et le solide avec deux fois 4 ml d'eau puis deux fois 10 ml

* Adresser la correspondance à cet auteur.

d'éther. Extraire la phase aqueuse. Renouveler deux fois l'extraction par 5 ml d'éther. Laver les phases organiques réunies avec 5 ml d'eau puis 5 ml d'une solution saturée de chlorure d'ammonium. Sécher sur sulfate de sodium. Placer la phase organique dans un ballon rodé préalablement taré et évaporer les solvants à l'évaporateur rotatif. La masse d'alcool brut obtenue est de 6,23 g (m. th. : 5,92 g) (n_D^{25} : 1,5094). La distillation sous pression réduite donne 4,99 g d'alcool (Rdt : 84,5 %) (Eb.¹⁷ : 117°C., $n_D^{19,6}$: 1,5308) [5], [6].

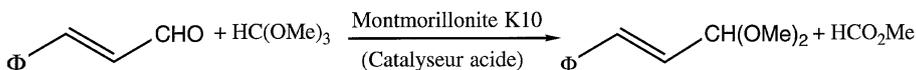
1.2. Sur la réaction

Dans ces conditions opératoires les aldéhydes ne sont pas réduits par le zinc ce qui rend improbable l'intervention d'un radical cétyle ; l'intervention d'un organozincique, hydrolysé rapidement, l'est tout autant. Il est maintenant admis [7] que la réaction de Barbier peut procéder à la surface du métal par une voie radicalaire sans intervention d'une espèce organométallique dissoute dans le solvant, et ce type de réaction est ici le plus plausible.



Cette réaction a été adaptée à l'allylation diastéréosélective d'aldoses et même de cétooses, qui est ainsi réalisée sans protection des fonctions hydroxyles dans des milieux solvants hydroorganiques (l'eau est un bon solvant des sucres !), mais les métaux utilisés (étain et surtout indium) sont coûteux et les durées de réaction (douze heures et plus) sont longues. L'ozonolyse des produits allylés conduit à des 2- désoxyaldoses.

2. ACÉTALISATION DE L'ALDÉHYDE CINNAMIQUE PAR L'ORTHOFORMIATE DE MÉTHYLE EN PRÉSENCE D'UNE MONTMORILLONITE [8]



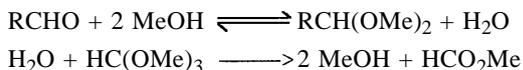
2.1. Mode opératoire

Dans un erlenmeyer de 100 ml placer 10 g de Montmorillonite K10 [9] et 10 ml d'orthoformiate de méthyle [9]. Homogénéiser à la spatule la pâte épaisse ainsi formée [10], puis ajouter un barreau magnétique

et une solution de 6,61 g (5,00 mmol) d'aldéhyde cinnamique [9] dans 30 ml d'hexane* [10]. Boucher l'erenmeyer et agiter. Le milieu prend une teinte jaune-marron (une couleur violacée peut apparaître ultérieurement). Au bout de cinq minutes, arrêter l'agitation et prélever au capillaire un échantillon de la solution pour contrôler la disparition de l'aldéhyde par chromatographie sur couche mince [11] (Remettre sous agitation durant l'élution de la plaque). S'il reste de l'aldéhyde procéder à un nouveau prélèvement au bout de quinze minutes [12], puis filtrer le catalyseur sur un entonnoir fritté Ø 35 mm, porosité 2. Casser le vide et triturer le solide avec 5 ml d'hexane. Essorer et renouveler l'opération deux autres fois. Dans une ampoule à décanter de 100 ml laver le filtrat avec deux fois 5 ml d'une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium, puis 5 ml d'eau et 5 ml d'une solution saturée de chlorure de sodium. Vérifier que le pH de la dernière phase aqueuse reste voisin de 7 [13]. Sécher sur sulfate de sodium puis évaporer le solvant à l'évaporateur rotatif. La masse de produit brut est de 9,46 g (m. th. : 8,90 g) ($n_D^{20,4}$: 1,5030). La distillation sous pression réduite donne 6,45 g (Rdt : 72,5 %) [14] d'un liquide incolore (Eb.¹⁵ : 126-128°C), ($n_D^{20,4}$: 1,5317) et 0,775 g d'un résidu de distillation jaune [15] [16].

2.2. Sur la réaction

Le Montmorillonite est une argile smectique et le principal constituant de la bentonite et de la terre à foulon. Cet aluminosilicate de magnésium est abondamment utilisé par les compagnies pétrolières. Après divers traitements confidentiels il est commercialisé sous diverses références : Montmorillonite KSF (surface spécifique : 20-40 m²/g), Montmorillonite K10 (S sp. : 220-270 m²/g) ; toutes deux sont acides, mais seule la K10 peut se substituer aux divers acides de Brønsted ou de Lewis habituellement utilisés pour catalyser l'acétalisation. Dans ce rôle c'est, présentement, le meilleur catalyseur connu [8], mais les raisons de son efficacité n'ont pas été déterminées. Le méthanol, présent à l'état de traces (ou comme cosolvant [8]) est responsable de l'attaque nucléophile sur l'aldéhyde. Il est régénéré au fur et à mesure dans le cycle suivant :



* Toxique, peut être remplacé par le pentane (plus volatil), le cyclohexane ou l'heptane.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] D'après C. PÉTRIER et J.-L. LUCHE, *J. Org. Chem.* 1985, **50**, 910.
- [2] Zinc en poudre : Prolabo référence 29063296
Benzaldéhyde : Prolabo référence 20863291
Bromure d'allyle (3-bromoprop-1-ène) : Janssen référence 10.290.08.
- [3] La réaction fait rapidement preuve d'une thermicité importante et la température s'élève jusqu'à 50-60°C en quelques minutes, la présence d'un réfrigérant est donc souhaitable puisque le THF bout à 65°C et le bromure d'allyle à 70°C.
- [4] Il est possible d'analyser la phase organique par chromatographie sur couche mince de silice (éluant : pentane/ éther : 80/20) afin de contrôler la disparition du benzaldéhyde (effective au bout de cinq minutes).
- [5] IR (film) (cm^{-1}) : 3 400 (FF), 3 035 (m), 3 020 (m), 1 645 (m), 1 500 (m), 925 (FF), 840 (f), 765 (F), 710 (F). (Le spectre IR de l'alcool brut est presque identique à celui de l'alcool distillé).
RMN (CDCl_3), δ (ppm) : 2,49 (t, 2H), 2,78 (s, 1H), 4,67 (t, 1H), 5,13 (m, 2H), 5,77 (m, 1H), 7,30 (m, 5H).
- [6] Cette réaction a été conduite à l'échelle de la millimole et de la mole : voir [1].
- [7] G. MOLLE, P. BAUER, *J. Am. Chem. Soc.* 1982, **104**, 3481.
- [8] D'après E.C. TAYLOR et Chi-Shu CHIANG, *Synthesis* 1977, 467.
- [9] Montmorillonite K10 : Aldrich référence 28,152-2, Merck Index **11**, 6168
Orthoformiate de méthyle : Aldrich référence 10,845-6.
Aldéhyde cinnamique : si le lot est ancien, contrôler sa pureté ou distiller (Eb.^{20} : environ 120°C).
- [10] Le mélange des réactifs est légèrement exothermique.
- [11] Plaque de silice Merck Kieselgel 60 F 254 ép. 0,25 mm référence 5715, éluant : pentane/éther : 90/10 ; révélation à la lampe UV, ou à l'iode, ou par immersion dans une béccher contenant une solution éthanolique d'acide phosphomolybdique (Aldrich référence 31,927-9), suivie d'un essuyage du dos de la plaque et d'un chauffage progressif au-dessus puis sur une plaque chauffante à 150°C.

- [12] La réaction devrait être terminée au bout de cinq minutes. Si au bout de quinze minutes il reste encore de l'aldéhyde procéder à une activation de la montmorillonite en la plaçant pendant une nuit dans une étuve chauffée à 200°C.
- [13] Les acétals étant sensibles à l'eau en milieu acide, il est souhaitable que le pH demeure supérieur à 7 pour éviter la formation d'aldéhyde durant la distillation.
- [14] Littérature [8] : 94 %.
- [15] IR (film) (cm^{-1}) : 2 845 (FF), 1 665 (f), 1 605 (f), 1 585 (f), 1 500 (m), 1 360 (FF), 1 130 (FF), 1 060 (FF), 975 (FF), 915 (F), 845 (m), 830 (f), 760 (FF), 700 (FF).
RMN (CDCl_3), δ (ppm) : 3,38 (s, 6H), 4,96 (d de d, $J_1 = 4,8$ Hz, $J_2 = 0,9$ Hz, 1H), 6,16 (d de d, $J_1 = 16,2$ Hz, $J_2 = 4,8$ Hz, 1H), 6,74 (d de d, $J_1 = 16,2$ Hz, $J_2 = 0,9$ Hz, 1H), 7,25 à 7,44 (m, 5H).
- [16] L'acétophénone (7,5 g) et la montmorillonite (10 g) donnent un milieu réactionnel jaune-marron qui ne bleuit pas. L'acétal est obtenu en cinq minutes. ($\text{Eb.}^{20} : 91^\circ\text{C}$; $n_D^{23} = 1,4890$; Rdt : 86 % - Litt. : 100 % -) ; IR (film, cm^{-1}) : 2 815 (F), 1 375 (F), 1 280 (FF), 1 145 (FF), 1 040 (FF), 980 (FF), 770 (FF), 705 (FF).