

223. Propriétés philodiéniques d'esters de quelques éno-lacétates et éno-léthers d'acides α -cétoniques

par **Jacques Monnin**

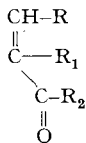
(29 VIII 58)

Les esters des acides α -éthéniques, particulièrement ceux de l'acide acrylique, ont fait l'objet d'un certain nombre de recherches concernant leurs propriétés diénophiliques¹⁾²⁾. Il convient de citer tout spécialement Mme J. GILLOIS-DOUCET²⁾, qui étudia l'influence des ramifications par alcoylation en α sur les propriétés diénophiliques des esters acryliques.

Le comportement dans la réaction de DIELS-ALDER, des esters α -éthéniques α -acyloxylés ou α -alcoxylés n'a pratiquement fait, jusqu'à présent, l'objet d'aucune étude.

Notons cependant qu'en ce qui concerne les esters α -éthéniques acétoxylés, la réaction du butadiène avec le β -acétylacrylate d'éthyle³⁾ est décrite. L'adduct s'obtient facilement avec un rendement de 74%. Par ailleurs, en ce qui concerne les esters α -éthoxylés, Mlle T. CUVIGNY⁴⁾ mentionne dans une publication récente la réaction de l' α -éthoxy-acrylate d'éthyle avec le diméthyl-2,3-butadiène, qui se fait avec un rendement de 59%.

Tableau I. *Philodiènes utilisés*



N°	R	R ₁	R ₂	N°	R	R ₁	R ₂
1	-H	-H	-OC ₂ H ₅	9	-C ₂ H ₅	-OCOCH ₃	-OC ₂ H ₅
2	-H	-OCOCH ₃	-OC ₂ H ₅	10	-C ₂ H ₅	-OC ₂ H ₅	-OC ₂ H ₅
3	-H	-OCOCH ₃	-OC ₄ H ₉	11	-C ₆ H ₅	-H	-OCH ₃
4	-H	OC ₂ H ₅	-OC ₂ H ₅	12	-C ₆ H ₅	-OCOCH ₃	-OCH ₃
5	-CH ₃	-H	-OC ₂ H ₅	13	-H	-H	-NHC ₄ H ₉
6	-CH ₃	-OCOCH ₃	-OC ₂ H ₅	14	-H	-OC ₂ H ₅	-NHC ₂ H ₅
7	-CH ₃	-OCH ₃	-OC ₂ H ₅	15	-CH ₃	-OC ₂ H ₅	-NHC ₂ H ₅
8	-CH ₃	-OC ₂ H ₅	-OC ₂ H ₅				

¹⁾ H. J. PISTOR & H. PLIENINGER, Liebigs Ann. Chem. **562**, 239 (1949); H. FIESSELMAN, Angew. Chem. **62**, 344 (1950); E. D. BERGMANN & D. F. HERMAN, J. applied Chemistry **3**, 42 (1953).

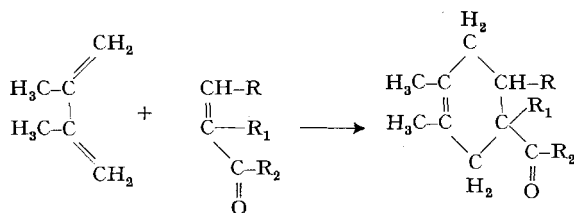
²⁾ Mlle J. DOUCET & P. RUMPF, Bull. Soc. chim. France **1954**, 610; Mme J. GILLOIS-DOUCET, Ann. Chim. [12] **10**, 497 (1955).

³⁾ S. DIXON & L. F. WIGGINS, J. chem. Soc. **1954**, 594.

⁴⁾ Mlle T. CUVIGNY, Ann. Chim. [13] **1**, 509 (1956).

Dans le présent travail nous nous sommes proposé d'étendre l'étude des propriétés diénophiliques des esters d'acides α -éthéniques α -substitués, aux esters des éno lacétates et éno lèthers de quelques acides α -cétoniques, c'est-à-dire à quelques esters d'acides α -éthéniques respectivement α -acétoxylés et α -éthoxylés. Dans le même ordre d'idées nous avons également étudié les propriétés diénophiliques de quelques N-alcoylamides d'acides α -éthéniques α -éthoxylés. Les philodiènes mis en œuvre sont indiqués dans le tableau I.

Exception faite de deux exemples où nous avons utilisé comme diène le diphenyl-1,4-butadiène (voir tableau III), nous avons porté notre choix sur le diméthyl-2,3-butadiène, beaucoup plus réactif (voir tableau II); étant substitué en 2,3, ce diène formera des cyclohexènes substitués en position 1,2 sans isomérisation possible, ce qui déterminera sans autre la localisation des substituants dans l'adduct, comme l'indique le schéma de réaction ci-dessous:



Toutes les opérations furent effectuées dans les mêmes conditions: chauffage en tube scellé ou en autoclave à 160–180° pendant 15–20 heures en présence d'hydroquinone (1/100 mole pour une mole de philodiène utilisé) et avec un excès de diène de l'ordre de 10 à 130% (voir tableau II), sauf en ce qui concerne le diphenyl-1,4-butadiène où nous avons utilisé un excès de philodiène (voir tableau III).

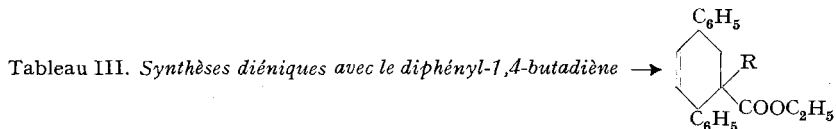
Réactions avec le diméthyl-2,3-butadiène (tableau II)

Dans le tableau II nous résumons également les résultats des synthèses diéniques effectuées avec les esters acrylique et crotonique, pour avoir des termes de comparaison avec la réactivité des chaînes non substituées.

On voit que la présence d'un substituant acétoxy ou éthoxy en α dans la chaîne α -éthénique, comme d'ailleurs l'allongement de cette même chaîne, diminuent très sensiblement la réactivité de la double liaison dans la réaction de DIELS-ALDER. Ces deux facteurs s'additionnent, si bien qu'à partir du 3^e terme de la série α -acétoxylée ou α -éthoxylée, la réactivité de la double liaison devient nulle dans les conditions opératoires choisies. Il est cependant intéressant de noter que la présence d'un substituant phényle dans la chaîne α -éthénique ne diminue guère plus la réactivité de la double liaison qu'un substituant méthyle.

Les quelques essais effectués avec des N-alcoylamides d'acides α -éthoxylés indiquent également que l'allongement de la chaîne de l'acide, aussi bien que la substitution de cette chaîne en α , affaiblissent considérablement la réactivité de la double liaison des amides, davantage même que pour les esters (voir tableau II).

Hydrolyse. Par hydrolyse alcaline, toutes les fonctions ester des adducts obtenus à partir des esters (tétrahydro- Δ^3 -benzoates substitués) sont scindées facilement (surtout pour ceux qui dérivent de la chaîne acrylique non substituée).



Philodiène N°	R	Eb./Torr	F.	Rdt%	Philodiène Excès %	Acide F.
1	H	150–153°/0,1		75	80	120°
2	OCOCH ₃	165–170°/0,2	131°	13	73	

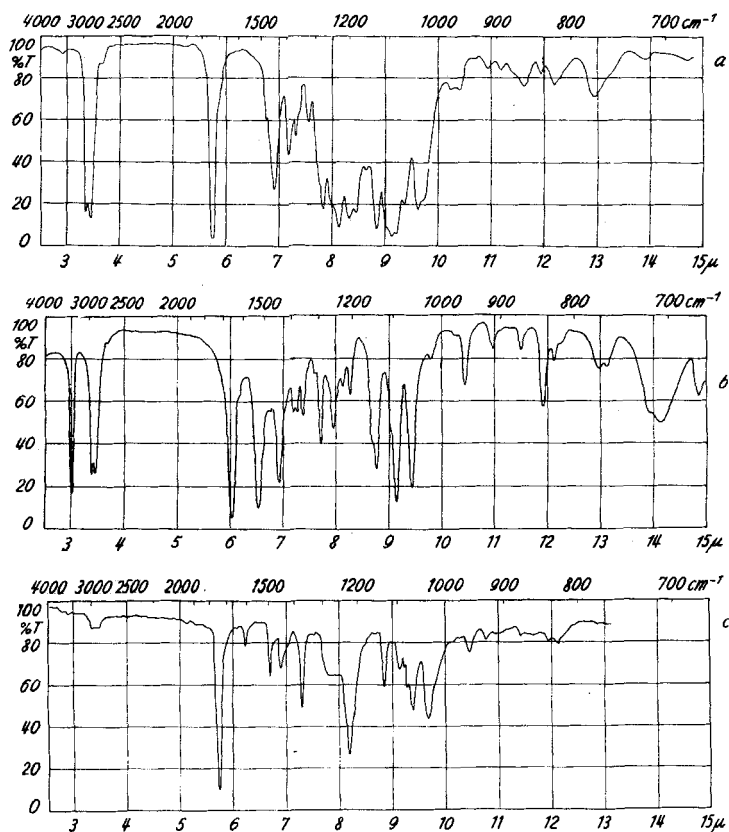


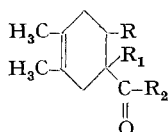
Fig. 1

- a) Spectre IR. du diméthyl-3,4-éthoxy-1-tétrahydro- Δ^3 -benzoate d'éthyle (sans solvant)⁶⁾.
 b) Spectre IR. du N-éthyl-diméthyl-3,4-éthoxy-1-tétrahydro- Δ^3 -benzamide (KBr)⁶⁾.
 c) Spectre IR. du diphényl-2,5-acétoxy-1-tétrahydro- Δ^3 -benzoate d'éthyle (CH₂Cl₂)⁶⁾.

⁶⁾ Les spectres IR. ont été déterminés à l'Université de Bâle au moyen d'un spectrophotomètre PERKIN-ELMER double beam, modèle 21 avec un prisme de NaCl.

Tableau IV. *Produits de condensation obtenus et analysés*

N°	R	R ₁	R ₂	Formule brute	PM	F.	Eb./Torr
1	H	H	OC ₂ H ₅	C ₁₁ H ₁₈ O ₂	182		102°/10
2	H	OCOCH ₃	OC ₂ H ₅	C ₁₃ H ₂₀ O ₄	240		90–91°/0,1
3	H	OCOCH ₃	OC ₄ H ₉	C ₁₅ H ₂₄ O ₄	268		109–110°/0,1
4	H	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	C ₁₃ H ₂₂ O ₃	226		121–122°/10
5	CH ₃	H	OC ₂ H ₅	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196		112°/10
6	CH ₃	OCOCH ₃	OC ₂ H ₅	C ₁₄ H ₂₂ O ₄	254		102–103°/0,2
7	CH ₃	OCH ₃	OC ₂ H ₅	C ₁₃ H ₂₂ O ₃	226		120–121°/10
8	CH ₃	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	C ₁₄ H ₂₄ O ₃	240		123–124°/10
11	C ₆ H ₅	H	OCH ₃	C ₁₆ H ₂₀ O ₂	244		141–144°/1
12	C ₆ H ₅	OCOCH ₃	OCH ₃	C ₁₈ H ₂₂ O ₄	302		123–128°/0,01
13	H	H	NHC ₄ H ₉	C ₁₃ H ₂₃ ON	209	80–81°	184–185°/10
14	H	OC ₂ H ₅	NHC ₂ H ₅	C ₁₃ H ₂₃ O ₂ N	225	75–76	
16	H	H	OH	C ₉ H ₁₄ O ₂	154	83	
17	H	OH	OH	C ₉ H ₁₄ O ₃	170	125	
18	H	OC ₂ H ₅	OH	C ₁₁ H ₁₈ O ₃	198	70	
19	CH ₃	H	OH	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	168	135	
20	CH ₃	OH	OH	C ₁₀ H ₁₆ O ₃	184	141	
21	C ₆ H ₅	H	OH	C ₁₅ H ₁₈ O ₂	230	165–166	



Analyses élémentaires						Spectres IR. Bandes caractéristiques
Calculé			Trouvé			
%C	%H	%N	%C	%H	%N	
72,53	9,89		72,61	9,90		5,78 μ (CO, ester); 6,91/7,20 μ (C-CH ₃); 7,84/8,13 μ (C-O, ester); 9,13 μ (C-O, ester).
65,00	8,33		64,81	8,25		5,76 μ (CO, ester); 6,92/7,25 μ (C-CH ₃); 7,86/8,02/8,33 μ (C-O, ester et acétoxy); 9,26/9,57/9,75 μ (C-O, ester et acétoxy).
67,16	8,96		66,91	8,86		5,77 μ (CO, ester); 7,19/7,33 μ (C-CH ₃); 7,84/8,14/8,32/8,48 μ (C-O, ester et éthoxy); 9,13/9,39/9,65 μ (C-O, ester et éthoxy). Voir figure 1a.
69,03	9,73		68,86	9,83		
73,47	10,20		73,35	10,15		
66,14	8,66		66,21	8,57		
69,03	9,73		68,90	9,80		
70,00	10,00		70,00	10,21		
78,69	8,20		78,38	8,09		5,77 μ (CO, ester); 6,24/6,32/6,70 μ (C=C, cycle benz.); 6,89 μ (CH ₂); 6,98/7,25/7,33 μ (C-CH ₃).
71,52	7,28		71,88	7,49		5,78 μ (CO, ester); 6,23/6,67 μ (C=C, cycle benz.); 6,88 μ (CH ₂); 6,94/7,28 μ (C-CH ₃).
74,64	11,00	6,70	74,48	10,96	6,63	3,06 μ (NH, amide sec.); 6,12 μ (CO, amide); 6,44 μ (NH, amide sec.); 6,90 μ (CH ₂); 7,19/7,26 μ (C-CH ₃) (KBr).
69,33	10,22	6,22	69,12	10,12	6,22	3,02 μ (NH, amide sec.); 6,05 μ (CO, amide); 6,54 μ (NH, amide sec.); 6,93 μ (CH ₂); 7,20/7,28 μ (C-CH ₃); 9,14 μ (C-O, éthoxy) (KBr). Voir fig. 1b.
70,13	9,09		70,01	9,19		5,87 μ (CO acide); 7,68 μ (COOH); 10,52 μ (COOH) (Nujol).
63,53	8,24		63,12	8,10		2,98 μ (OH); 5,88 μ (CO, acide); 7,74 μ (COOH); 10,92 μ (COOH) (Nujol).
66,66	9,10		66,39	9,12		5,85 μ (CO, acide); 7,12/7,18 μ (C-CH ₃); 7,82 μ (COOH); 9,06 μ (C-O, éthoxy); 10,75 μ (COOH). (KBr).
71,43	9,52		71,35	9,50		
65,22	8,70		64,71	8,55		
78,26	7,83		78,35	7,71		

Dans le cas des dérivés acétoxylés, on obtient par conséquent des hydroxyacides. Le groupement éthoxy des dérivés éthoxylés n'est pas affecté par le traitement alcalin utilisé.

Spectres IR. (voir fig. 1). Les spectres IR. ont été déterminés sur la plupart des cyclohexènes substitués obtenus. Les bandes les plus caractéristiques sont représentées dans le tableau IV.

Réactions avec le diphényl-1,4-butadiène

Mettant à profit la très grande réactivité philodiénique de l'énolacétate du pyruvate d'éthyle, nous avons fait réagir cet ester avec un diène réputé moins réactif que le diméthyl-2,3-butadiène, le diphényl-1,4-butadiène. A titre de comparaison nous avons également fait réagir ce diène avec l'acrylate d'éthyle (voir tableau III).

Avec l'ester non ramifié la réaction se fait avec de bons rendements (75%). Par contre, et comme on pouvait s'y attendre, la réaction se fait beaucoup plus difficilement avec l'ester α -acétoxylé (rdt 13%).

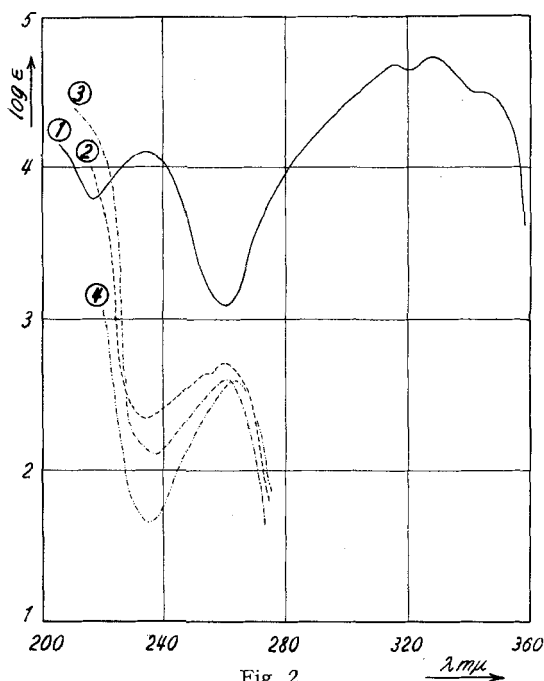


Fig. 2

Spectres d'absorption UV.⁷⁾

Courbe 1. Diphényl-1,4-butadiène (heptane).

Courbe 2. Diphényl-2,5-tétrahydro- Δ^3 -benzoate d'éthyle (heptane).

Courbe 3. Diphényl-2,5-acétoxy-1-tétrahydro- Δ^3 -benzoate d'éthyle (heptane).

Courbe 4. Diphénylméthane (alcool)⁸⁾.

⁷⁾ Les spectres d'absorption UV. ont été déterminés par nos soins à l'aide d'un spectrophotomètre BECKMAN DU.

⁸⁾ Mme RAMART-LUCAS, Bull. Soc. chim. France [4] 51, 306 (1932).

Que ce soit avec l'énolacétate ou l'acrylate, il convient d'opérer avec un excès important de philodiène (80–100%), sinon on obtient l'adduct cherché mélangé à une quantité appréciable de diène, mélange dont la séparation est très difficile.

Spectres UV. (voir fig. 2). Les adducts obtenus à partir de l'acrylate d'éthyle (courbe 2) et de l' α -acétoxy-acrylate d'éthyle (courbe 3) ne présentent qu'un max. à 259 et 258,5 $m\mu$, ce qui est conforme à la nature de ces composés. On constate en effet, en considérant la formule développée des adducts, que la double liaison cyclohexénique n'est plus conjuguée aux doubles liaisons des deux cycles benzéniques fixés en 1,4, comme l'étaient les deux doubles liaisons du diphényl-butadiène (courbe 1). On n'observe plus ainsi que le max. de la bande B correspondant au cycle benzénique.

Dès lors les adducts obtenus peuvent être assimilés à un diphénylalcane, tels le diphénylméthane (courbe 4) ou le diphényléthane possédant également des cycles benzéniques séparés l'un de l'autre par un méthyle (éthyle), donc non conjugués.

Nous remercions M. le professeur A. PERRET de ses conseils et de l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Partie expérimentale

Les F. ont été déterminés sur bloc KOFLER et sont corrigés; les analyses élémentaires (semi-micro) ont été effectuées par nos soins. Sauf indication, les rendements indiqués s'entendent après une première distillation; il n'a pas été tenu compte du philodiène éventuellement récupéré après la réaction.

α -Acétoxy-cinnamate de méthyle. On chauffe 3 h à reflux 40 g (0,24 mole) d'acide phénylpyruvique avec 200 g de méthanol et 3 g d'acide sulfurique concentré. On chasse ensuite la plus grande partie de l'alcool, refroidit et verse dans de l'eau glacée. On extrait à l'éther, traite avec une solution aqueuse d'hydrogencarbonate, sèche sur du sulfate de Na, puis chasse l'éther. On ajoute à l'ester brut 100 g d'anhydride acétique et 30 mg d'acide p-toluènesulfonique, puis chauffe à reflux pendant 2½ h. On sépare ensuite l'anhydride acétique en excès, puis distille le reste dans un ballon CLAISEN sans colonne. On obtient 25 g d'une fraction passant entre 85 et 165°/10 Torr. Après 2 nouvelles distillations dans une colonne VIGREUX, on isole une fraction pure d'énolacétate passant à 123–125°/0,1 Torr (rendement en produit pur: 30%). $d_4^{20} = 1,162$, $n_D^{20} = 1,5508$. Spectre UV. (heptane): max. 272 $m\mu$ (log ϵ : 4,03), 222 $m\mu$ (3,63), 216 $m\mu$ (3,84).

$C_{12}H_{12}O_4$ (220) Calculé C 65,45 H 5,45% Trouvé C 65,36 H 5,54%

Synthèses diéniques effectuées à partir du diméthyl-2,3-butadiène. – *Méthode générale.* 1/10 mole de philodiène est chauffée 15–18 h avec un excès de diméthylbutadiène (voir tableaux II et IV) à 170–175° en présence d'hydroquinone (1/1000 mole) en autoclave ou en tube scellé. Le mélange réactionnel est ensuite distillé dans un ballon CLAISEN sans colonne. On isole une première fraction passant entre 60 et 85°/10 Torr, formée essentiellement par le dimère du diméthylbutadiène. Il passe ensuite une nouvelle fraction formée par le philodiène qui n'a pas réagi, puis finalement l'adduct. Une nouvelle distillation de la première fraction dans une colonne WIDMER fournit le dimère du diméthylbutadiène sous forme d'un liquide incolore et fortement aromatique. Eb. 88–89°/12 Torr, $d_4^{20} = 0,860$, $n_D^{20} = 1,4810$. Litt.⁹⁾: Eb. 87,8–88,3°/12 Torr, $d_4^{20} = 0,8535$, $n_D^{20} = 1,47915$.

L'adduct est redistillé une ou deux fois dans une colonne VIGREUX. Constantes des produits obtenus, voir tableaux II et IV.

⁹⁾ O. ASCHAN, Ber. deutsch. chem. Ges. 57, 1959 (1924).

N-Butyl-diméthyl-3,4-tétrahydro- Δ^3 -benzamide (préparé à partir de l'acide correspondant). — a) Chlorure d'acide. On chauffe 2 h à reflux un mélange de 5 g d'acide diméthyl-3,4-tétrahydro- Δ^3 -benzoïque avec 20 g de chlorure de thionyle et 25 ml d'éther anhydre. Eb. 90–91°/10 Torr, $d_4^{20} = 1,072$, $n_D^{20} = 1,4916$.

b) Amide. Dans une solution éthérée de chlorure, refroidie à 0°, on verse une quantité équimoléculaire de butyl-1-amine. F. 80–81°. Pas de dépression du F. par mélange avec l'amide obtenu par synthèse diénique (voir tableaux II et IV, n° 13).

Hydrolyse alcaline des adducts obtenus à partir des esters (voir tableau IV, n°s 16 à 21). 1/20 mole d'ester est saponifiée par chauffage à reflux de 2 h avec une solution de potasse alcoolique 5-n. (alcool à 80%). Excès de KOH: 30–40%. La solution est ensuite additionnée de son volume d'eau, puis la plus grande partie de l'alcool est distillée. On refroidit et acidifie. L'acide précipité est recristallisé dans de l'eau¹⁰).

Synthèses diéniques effectuées avec le diphenyl-1,4-butadiène. — *Diphényl-2,5-acétoxy-1-tétrahydro- Δ^3 -benzoate d'éthyle* (tableau III, R = OCOCH₃). 12 g (0,076 mole) d'énolacétate du pyruvate d'éthyle fraîchement distillé (excès 73%) sont chauffés 45 h en tube scellé avec 9 g (0,044 mole) de diphenyl-1,4-butadiène et 100 mg d'hydroquinone. Après 3 distillations du mélange réactionnel dans un petit ballon CLAISEN-VIGREUX à saucisse, on isole une fraction distillant entre 165° et 170°/0,2 Torr, fluorescente et d'aspect vitreux, fluide à partir de 40°. Cette fraction est cristallisée une première fois dans de l'alcool à 60%, puis recristallisée 3 fois dans de l'alcool à 95%. Le solide obtenu (2 g, rdt 13%) est bien cristallisé et ne présente plus de fluorescence en lumière UV., même en solution dans l'alcool. F. 131°. Spectre UV. (heptane): max. 258,5 m μ (log ϵ : 2,65). Voir fig. 2, courbe 3. — Spectre IR. (CH₂Cl₂): 5,73 μ (CO, ester); 6,23/6,70 μ (C=C, cycle benz.); 7,30 μ (C—CH₃). Voir fig. 1c.

C₂₃H₂₄O₄ (364) Calculé C 75,82 H 6,59% Trouvé C 75,71 H 6,90%

Diphényl-2,5-tétrahydro- Δ^3 -benzoate d'éthyle (tableau III, R = H). Même méthode que ci-dessus. Liquide très visqueux, ne cristallise pas. Eb. 150–153°/0,1 Torr. Rdt 75%. Spectre UV. (heptane): max 259 m μ (log ϵ : 2,63). Voir fig. 2, courbe 2. Spectre IR. (KBr): 5,80 μ (CO, ester); 6,08 μ (C=C); 6,25/6,32/6,72 μ (C=C, cycle benz.); 6,90 μ (CH₂); 7,30 μ (C—CH₃).

C₂₁H₂₂O₂ (306) Calculé C 82,35 H 7,19% Trouvé C 82,03 H 7,05%

RÉSUMÉ

Selon la technique de la réaction de DIELS-ALDER on a étudié le comportement de quelques émolacétates et émoléthers d'esters α -cétoniques (c'est-à-dire d'esters d'acides α -éthéniques α -acétoxylés et α -alcoxylés) vis-à-vis du diméthyl-2,3-butadiène et, dans quelques cas, vis-à-vis du diphenyl-1,4-butadiène. L'introduction d'un substituant acétoxy ou éthoxy en α dans la chaîne d'un ester d'acide α -éthénique, de même que l'allongement de la chaîne du reste acide diminuent considérablement la réactivité philodiénique de la double liaison.

Institut de chimie de l'Université de Neuchâtel

¹⁰) L'acide diméthyl-3,4-éthoxy-1-tétrahydro- Δ^3 -benzoïque se sépare sous forme d'une couche huileuse sans cristalliser. L'acide est alors extrait à l'éther, puis distillé.