

Preliminary communication

TRANSFORMATION DES CHLORURES D'ACIDES AROMATIQUES EN CETONES A L'AIDE D'ORGANOCUIVREUX ET D'ORGANOCUPRATES, MISE EN EVIDENCE D'UN COMPLEXE INTERMEDIAIRE

NGOC-TUYET LUONG-THI* et HENRIETTE RIVIERE

Groupe de Recherches no. 12, C.N.R.S., 2 Rue Henri Dunant, Boite Postale no. 28, 94320 - Thiais (France)

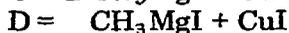
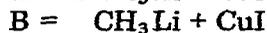
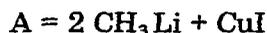
(Reçu le 17 juillet 1974)

Summary

The synthesis of acetophenone from benzoyl chloride by means of organo-copper(I) compounds and organocuprates takes place in two stages via an intermediate, some properties of which have been examined in the particular case of $\text{CH}_3\text{MgI} + \text{CuI}$.

Il est connu que les complexes organiques du cuivre(I), organocuiivreux ou organocuprates, transforment les chlorures d'acides en cétone correspondantes [1]

Cette note rapporte les preuves expérimentales de l'existence d'un intermédiaire lors de la transformation du chlorure de benzoyle en acétophénone à l'aide de complexes de cuivre(I) suivants:



Nous avons remarqué, qu'à un temps de réaction donné, les rendements obtenus après hydrolyse à l'air sont toujours plus faibles que ceux obtenus en atmosphère d'azote. Ces observations nous ont conduit à penser que la transformation des chlorures d'acides aromatiques n'est pas directe mais s'effectue via un intermédiaire sensible à l'oxygène de l'air. Si tel est le cas, l'oxygénation du mélange réactionnel, avant l'hydrolyse, devrait provoquer un abaissement sensible des rendements. C'est en effet ce que l'on observe, indépendamment du réactif mis en jeu, à l'exception de C qui semble avoir un comportement particulier.

La proportion d'intermédiaire présent dans le milieu réactionnel est donnée par la différence entre les rendements obtenus lors de l'hydrolyse sous azote et celle effectuée après oxygénation (Tableau 1).

* Ce travail fait partie de la thèse de Doctorat d'Etat de N.T. Luong-Thi, enregistrée au CNRS sous le no. AO 10 286.

TABLEAU 1

INFLUENCE DU MODE D'HYDROLYSE SUR LE RENDEMENT DE LA TRANSFORMATION C_6H_5COCl EN $C_6H_5COCH_3$ A L'AIDE DES REACTIFS ($x CH_3M + CuI$): M = Li ou MgI; x = 1 ou 2

Réactif ^a	Temps de réaction (min)	Mode d'hydrolyse	Rendement (CPG) en $C_6H_5COCH_3$ (%)
2 $CH_3Li + CuI$	15	H_2O ^b	95
		H_2O ^c	80
		O_2 avant H_2O ^d	16
$CH_3Li + CuI$	15	H_2O ^b	80
		H_2O ^c	60
		O_2 avant H_2O ^d	16
2 $CH_3MgI + CuI$	15	H_2O ^b	20 ^e
		H_2O ^c	18 ^e
		O_2 avant H_2O ^d	15 ^e
$CH_3MgI + CuI$	15	H_2O ^b	62
		H_2O ^c	45
		O_2 avant H_2O ^d	35
$CH_3MgI + CuI$	30	H_2O ^b	90
		H_2O ^c	80
		O_2 avant H_2O ^d	35

^a En excès $CH_3M/C_6H_5COCl = 4$. ^b Sous azote. ^c A l'air. ^d Le mélange réactionnel est agité 5 à 10 min dans une atmosphère d'oxygène avant addition de H_2O . ^e 80% de diméthylphénylcarbinol est obtenu.

Dans le cas particulier du réactif D*, nous avons pu examiner certaines propriétés de l'intermédiaire.

(1) Sa formation est relativement rapide dans les conditions utilisées, puisqu'en 30 min il ne reste pratiquement plus de chlorure d'acide** dans le milieu réactionnel.

(2) Nous avons pu le localiser dans la phase solide. En effet, l'hydrolyse sous atmosphère d'azote de la phase liquide conduit à un rendement en acétophénone analogue à celui obtenu après oxygénation du mélange réactionnel.

(3) Son autotransformation en acétophénone, in situ*** est lente puisque l'hydrolyse (sous azote) de la phase liquide donne un rendement en cétone qui varie peu entre 15 min et 24 h (30 à 35%).

(4) Sa transformation in situ*** en cétone est rapide (5 à 10 min) lorsqu'on lui oppose des ligandes tels que le tétracyanoéthylène, le tétraméthyléthylènediamine, et l'acétonitrile.

Un tel phénomène est certainement l'un des facteurs responsables de l'accélération, déjà signalée par les auteurs, de la transformation du chlorure de benzoyle en présence de solvant polaire [1] ou de phosphine [2].

(5) L'influence sur ce même intermédiaire des ligandes tels que l'acétone et le cyanure de sodium est négligeable.

(6) Un chlorure d'acide aliphatique libre également l'acétophénone de cet intermédiaire. Dans les mêmes conditions, un chlorure d'acide aromatique (*p*- $CH_3OC_6H_4COCl$) n'a que peu d'influence. Par ailleurs, le fait que CH_3COCl ait ici un même comportement que les ligandes précités, de nature pourtant diffé-

* Une étude analogue avec les réactifs A, B, C est en cours.

** Capté sous forme d'ester méthylique.

*** Dans l'éther, avant hydrolyse.

rente (π accepteur ou σ donneur) ne nous permet pas de dégager son rôle spécifique. Notons qu'avec les homocuprates $\text{RC}\equiv\text{CCuR}'\text{Li}$ la spécificité d'action du chlorure d'acide semble exister puisque deux molécules de ce dernier sont nécessaires pour que la condensation ait lieu, même en présence d'hexaméthylphosphotriamide* et il a été suggéré par Normant et Bourgain [3] que la seconde molécule de RCOCl est nécessaire pour faire évoluer un complexe intermédiaire.

Cette étude semble donc montrer que la transformation des chlorures d'acides en cétones s'effectue en deux étapes. Dans le cas particulier du chlorure de benzoyle et du complexe D, l'intermédiaire a pu être mis en évidence; ses propriétés sont résumées dans le schéma 1.

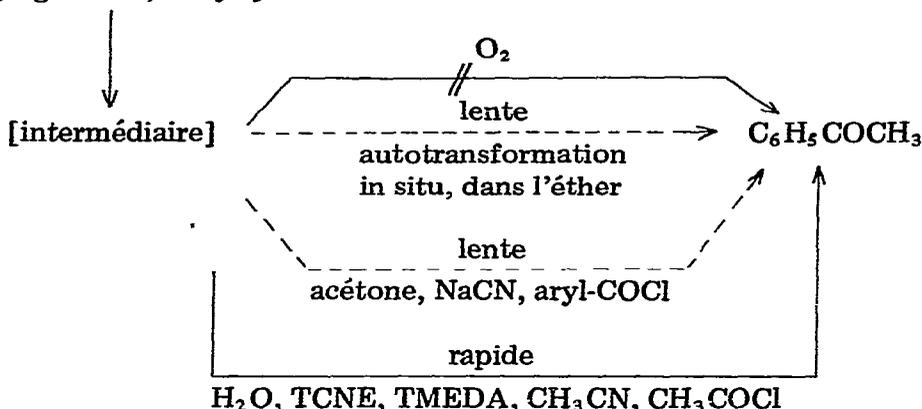


Schéma 1

Il est pour l'instant difficile de préjuger du mécanisme d'action des composés capables de libérer l'acétophénone de l'intermédiaire, la structure de ce dernier, en cours d'étude, étant encore inconnue.

Bibliographie

- 1 J.F. Normant, *Synthesis*, 2 (1972) 63 et réf. citées.
- 2 G.M. Whitewides, C.P. Casey, J.S. San Filippo et E.J. Panek, *Trans. New York Acad. Sci.*, 29 (1967) 572.
- 3 M. Bourgain et J.F. Normant, *Bull. Soc. Chim. France*, 6 (1973) 2137.

*Le même phénomène n'existe pas avec les hétérocuprates $\text{RC}\equiv\text{CCuILi}$: voir réf. 3.