

SUR L'ORIENTATION DE LA DUPLICATION DES CETONES

PAR LE CHLORURE D'ISOPROPYL MAGNESIUM

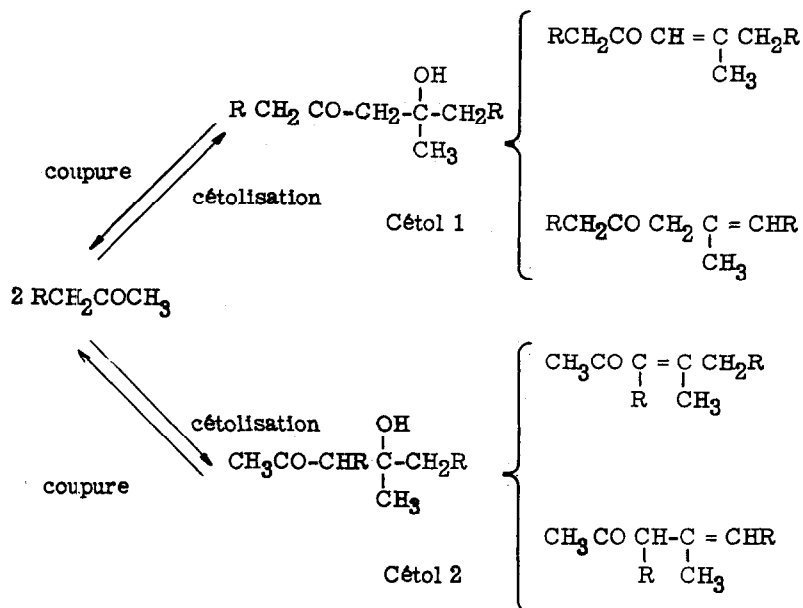
J. E. Dubois et M. Chastrette

Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie Organique Physique
1 rue Guy de la Brosse, Paris 5e

(Received 26 June 1964)

Dans le cadre d'un travail d'ensemble sur la réactivité des atomes d'hydrogène en α de la fonction carbonyle, nous avons repris l'étude de la duplication des cétones du type RCH_2COCH_3 par le chlorure d'isopropyl-magnésium. Des recherches précédentes avaient conduit l'un de nous (1) à l'énoncé de la règle empirique suivante (2) : " Lorsqu'une cétone est condensée sur elle même en un β céto-alcool, la céto-lisation s'effectue par le carbone le moins substitué en α du carbonyle " (soit par le groupement méthyle dans le cas des cétones RCH_2COCH_3).

Les résultats exposés ici concernent deux cétones substituées en α par des groupements ramifiés : la méthyl-4 pentanone-2 et la diméthyl-4,4 pentanone-2. Nous nous sommes proposés d'étudier dans les deux cas la validité de la règle de céto-lisation et la spécificité de l'orientation. Pour cela il a été nécessaire de déterminer la structure et les proportions relatives de tous les produits de la réaction. Or l'analyse quantitative du mélange réactionnel est rendue très délicate par la fragilité des céto-ls qui peuvent subir deux réactions d'élimination compétitives : la coupure donnant la cétone de départ et la déshydratation conduisant à un mélange d'énones (quatre pour chaque céto-l dans le cas général) :



En fait les mélanges obtenus contiennent bien les produits attendus et peuvent être séparés en trois fractions : produits cétoïques, cétones éthyléniques, cétone de départ.

ETUDE DES PRODUITS CETOLIQUES

Le procédé généralement employé pour identifier les cétoïles consiste en leur transformation en énones par déshydratation en milieu acide puis en cétones saturées par hydrogénation des énones. Si l'on identifie les cétones saturées on peut remonter à la structure des cétoïles. Cette méthode n'est rigoureuse que lorsque la réaction de coupure est négligeable.

Dans l'ignorance du taux de coupure la simple mise en évidence d'énones de squelettes carbonés différents permettrait de conclure à une attaque sur les deux positions en α du carbonyle sans qu'il soit possible de chiffrer la sélectivité de l'orientation.

Si au contraire les énones ont le même squelette carboné, deux hypothèses devront être envisagées :

- a - Il s'est formé un seul cétoïle qui s'est partiellement coupé lors de

la déshydratation.

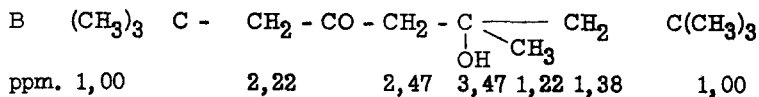
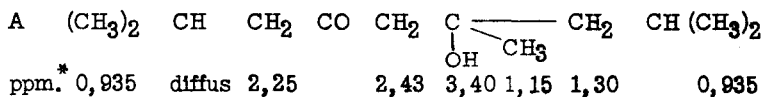
b - Les deux cétons C_1 et C_2 se sont formés mais l'un d'eux, C_1 par exemple, s'est partiellement coupé tandis que l'autre, C_2 , s'est coupé totalement lors de la déshydratation.

Dans l'hypothèse b l'identification des énonés de déshydratation ne permet pas de conclure. Ces observations ont rendu nécessaire une étude directe de la fraction cétonique.

Identification des cétons

Les fractions cétoniques A provenant de la méthyl-4 pentanone-2 ($E_{b1} = 85^\circ$, $n_D^{25} = 1,4352$) et B provenant de la diméthyl-4,4 pentanone-2 ($E_{b3} = 91-92^\circ$, $n_D^{25} = 1,4403$) ont été identifiées à l'aide de la R. M. N.

Les spectres obtenus dans ces deux cas correspondent à ceux attendus pour les cétons du type C_1 . La précision de la méthode de R. M. N. ne permet cependant pas d'infirmer l'existence de céton C_2 à des concentrations inférieures à 10 %.



1 - Méthode physique indirecte

Les énonés obtenues à partir de A donnent par hydrogénation sur platine d'Adams une seule céton saturée I ($E_{b13} = 100-101^\circ$, $n_D^{25} = 1,4233$, $\lambda_{max} \text{ U.V.} = 2880 \text{ \AA}$). De même les énonés B_1 et B_2 conduisent à une seule céton saturée II ($E_{b6} = 82^\circ$, $n_D^{25} = 1,4285$, $\lambda_{max} = 2928 \text{ \AA}$). Les structures de I et II ont été établies à l'aide des règles de Maroni Dubois (3) qui relie la " structure réduite " des cétones et le λ_{max} de

* Les spectres de R. M. N. des cétons ont été pris avec un appareil Varian DP 60 en solution dans CCl_4 avec $Si(Me)_4$ comme référence interne.

la transition $n \rightarrow \pi^*$ du carbonyle. La comparaison des λ_{\max} observés pour I et II et calculés pour les cétones dérivés des cétoles C_1 et C_2 permet de conclure que le produit I est la triméthyl-2,6,8 nonanone-4 et que le produit II correspond à la pentaméthyl-2,2,6,8,8 nonanone-4.

2 - Méthode physique directe

Les mélanges d'étones sont séparés par C.P.V. (sur Aero-graph A E 90, colonne D.E.G.S. 10') et les fractions obtenues étudiées par des méthodes spectroscopiques. Les données spectrales figurent dans le tableau ci-dessous :

T A B L E A U I

Cétone	$\overset{O}{(A)}$		U V ^a		I R cm ⁻¹	
	λ_{\max}^K	τ_{\max}^K	λ_{\max}^R	τ_{\max}^R	$\nu_{C=O}$	$\nu_{C=C}$
A ₁ + A ₂	-	-	-	-	1703	-
A ₃	2363	12860	3333	47,8	1683	1612
A ₄	2349	13940	3323	47,1	1685	1615
B ₁	2383	12030	3362	62,6	1683	1608
B ₂	2407	13530	3341	69	1683	1618

a : isoctane

(les étones A₁ et A₂ ne sont pas séparées)

La spectroscopie R.M.N. permet d'établir la structure de chacune des étones isolées et de préciser les résultats de l'étude en I.R.

et en U.V. En effet la présence d'un proton vinylique qui se traduit par une raie vers 6 ppm permet de fixer la structure générale de ces cétones. La forme géométrique des isomères est déterminée à l'aide des déplacements chimiques des protons du groupement méthyle situé sur la double liaison (4). Les données expérimentales et les conclusions sont réunies dans le tableau II*

T A B L E A U II

Etude par R. M. N. des cétones
 $RCH_2 - C(CH_3) = CH - CO - CH_2R$
 $\delta_2 \quad \delta_1$

Cétone	R	δ_1 du proton vinylique ppm	δ_2 des protons méthyliques	$\Delta \delta_2$	forme géométrique
A ₃	iPr	5,96	1,80	0,27	cis
A ₄	iPr	5,90	2,07		trans
B ₁	tBu	6,03	1,86	0,26	cis
B ₂	tBu	5,97	2,12		trans

Toutes les énones obtenues dérivent bien des cétoles C₁.

* Les spectres des énones ont été pris en solution dans CCl₄ avec Si (Me)₄ comme référence externe, avec un appareil Varian A 60 qui nous a été obligeamment prêté par Monsieur le Professeur A. Freyman.

Etude des énones obtenues lors de la distillation des cétols.

Ces énones se sont révélées identiques à celles obtenues par déshydratation provoquée des cétols. L'identification a été faite par C.P.V. et la structure a été établie par la méthode physique indirecte décrite plus haut.

C O N C L U S I O N S

L'étude des produits de la réaction montre qu'ils dérivent tous des cétols du type C_1 , c'est à dire que la condensation s'est faite dans les deux cas par le groupement méthyle en α du carbonyle, conformément à la règle énoncée ci-dessus, avec une spécificité élevée (supérieure à 90 %).

Nous discuterons dans un prochain article l'orientation de la cétolisation en utilisant l'hypothèse d'un mécanisme par complexes cycliques.

1. J. E. DUBOIS C.R. Acad. Sci., 224, 1018, (1947)
2. J. E. DUBOIS Bull. Soc. Chim., 1955, 272-9
3. P. MARONI, J. E. DUBOIS C.R. Acad. Sci., 243, 138-41, (1956)
P. MARONI Ann. Chim., 13, 2, 757, (1957)
4. L. M. JACKMAN Applications of N.M.R. spectroscopy in organic chemistry, p. 121, Pergamon Press, London, (1959)