

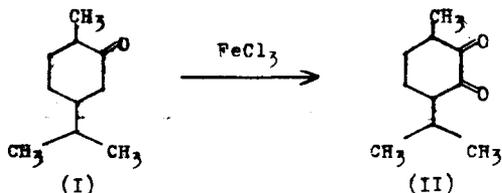
RECHERCHES SUR LA RÉACTION D'OXYDATION DES COMPOSÉS
À MÉTHYLÈNES ACTIFS PAR LES HALOGÉNURES DES MÉTAUX LOURDS I.
CHLORURATION DES CÉTONES CYCLIQUES PAR LE CHLORURE FERRIQUE.

Y. Nakatani, K. Kakinuma et M. Matsui

Département de Chimie Agricole, Faculté d'Agriculture,
Université de Tokyo, Tokyo, Japon

(Received in Belgium 2 June 1967)

En 1922* Y. Asahina et S. Mitsuho¹⁾ ont étudié l'oxydation de la carvomenthone (I) en utilisant le chlorure ferrique et ont obtenu le diosphenol (II) avec un rendement de 22%.

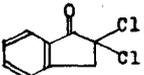
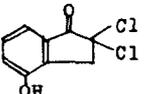
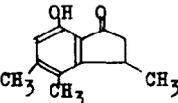
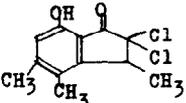
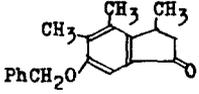
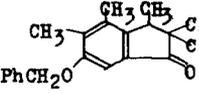
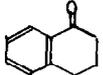
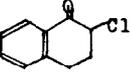
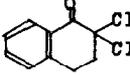
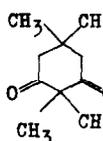
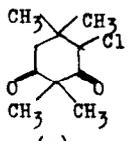
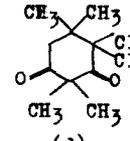
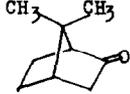
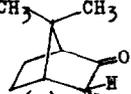
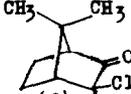


Nous avons récemment repris cette réaction sur certaines cétones cycliques (TABLEAU 1).

Le mode opératoire général est le suivant: Un mélange de cétone (1 mole) et de chlorure ferrique (3 ou 10 moles) dans l'acide acétique aqueux 50% est agité et porté à reflux pendant 3 heures. Après entraînement à la vapeur d'eau les produits obtenus sont purifiés par distillation ou par chromatographie sur colonne.

* Antérieurement au travail de Asahina et Mitsuho¹⁾, Schimmels avait essayé l'oxydation de la Δ^1 -menthénone-3 par le chlorure ferrique et avait obtenu le thynol (Schimmels Bericht October Heft. 1910, 82).

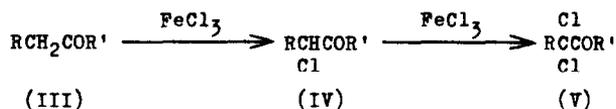
TABLEAU 1
Chloruration de Certaines Cétones Cycliques
par le Chlorure Ferrique

Exemple	Produit de Départ	Produits principaux obtenus *	Chlorure ferrique (moles)	Rendement (%)
1			3	43
2			3	40
3			10	32
4			10	37
5		 	3	(a) 16 (b) 35
6		 	3	(c) 23 (d) 10
7		 	10	(e) 26 (f) 0.3

* Tous les produits obtenus ont une analyse élémentaire conforme à la théorie et leurs propriétés physiques, en particulier les spectres de R.M.N. sont en parfait accord avec les structures proposées.

Contrairement aux essais de Asahina et Mitsuohori¹⁾, et de Reid et Yost²⁾ (résultat* que l'un de nous a déjà confirmé³⁾) nous avons obtenu des produits possédant un ou deux atomes de chlore en position α du groupe carbonyle, ce qui est à notre connaissance le premier exemple de monochloruration et de dichloruration des cétones à méthylène actif.

Le processus réactionnel serait le suivant:



A) Généralement nous avons obtenu le dichlorure (V) probablement à cause de la grande réactivité du monochlorure (IV) vis-à-vis du chlorure ferrique (Exemples 1 à 5).

B) Dans le cas des cétones (III) fortement encombrées stériquement le monochlorure (IV) est le produit principal (Exemples 6 et 7).

L'extention de ces résultats aux cas d'autres produits à méthylènes actifs ainsi que l'oxydation utilisant d'autres halogénures de métaux lourds** est en cours. D'autre part nous nous proposons d'élucider le mécanisme de cette réaction dans le cas particulier où elle conduit à la formation d'une dicétone.

Nous tenons ici à exprimer nos remerciements au Dr. B. Stalla-Bourdillon qui a bien voulu corriger ce court mémoire et nous apporter quelques suggestions intéressantes dans l'étude de cette réaction. Nos remerciements vont aussi à Monsieur T. Okami.

* Obtention la di-s-butyl-3,5 cyclohexadione-1,2 à partir de la di-s-butyl-2,4 cyclohexanone à l'aide du chlorure ferrique.

** Nous avons déjà obtenu, par exemple, la dibrom-2,2 indanone-1 à partir de l'indanone-1 en utilisant le bromure ferrique.

Bibliographie

- 1) Y. Asahina et S. Mitsuhoiri, J. Pharm. Soc. Jap. 1922, 255.
- 2) E. B. Reid et J. F. Yost, J. Am. Chem. Soc. 72, 5232 (1950).
- 3) M. Matsui et Y. S. Hwang, Proc. Jap. Acad. 42, 488 (1966).