

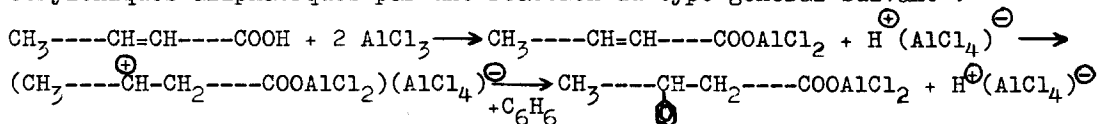
FIXATION DU BENZENE SUR DES ACIDES ETHYLENIQUES PAR REACTION DE FRIEDEL-CRAFTS

P. Four et D. Lefort

C.N.R.S.-Groupe de Recherche N°12- 2, rue Henry Dunant - 94 - THIAIS (FRANCE)

(Received in France 11 October 1968; received in UK for publication 11 November 1968)

En présence de chlorure d'aluminium, le benzène se fixe sur les acides éthyléniques aliphatiques par une réaction du type général suivant :



On obtient habituellement à partir d'un acide éthylénique, plusieurs acides phényl-alcanoïques isomères (1)(2)(3)(4). On peut admettre que la réaction procède par protonation de la double liaison, puis migration intramoléculaire d'ion hydrure et attaque électrophile du benzène par les différents carbocations isomères ainsi formés. Dans certaines conditions de réaction il se forme, en plus des acides phénylés isomères, des cétones qui semblent provenir d'une cyclisation de ceux-ci (2)(4).

Une étude précédente (3) nous a montré qu'il était intéressant de déterminer l'influence de la position de la double liaison des acides éthyléniques sur la nature des acides phényl-alcanoïques obtenus. Dans ce but, nous avons fait réagir une série d'acides insaturés. Dans les conditions où nous opérons - 1,25 mole de AlCl_3 , 10 moles de C_6H_6 pour une mole d'acide, $t=35^\circ$ - on n'obtient pratiquement pas de produits neutres. Les esters méthyliques des acides phényl-alcanoïques formés ici sont séparés par chromatographie en phase gazeuse. Ces isomères sont identifiés par les méthodes habituelles (3). Les résultats obtenus permettent de préciser certains aspects du mécanisme de ces réactions. Ils sont résumés dans le Tableau I.

On remarque qu'il n'y a jamais fixation de phényle ni sur le dernier atome de carbone de la chaîne, sans doute parce que cela nécessiterait le passage par un carbocation primaire, donc peu stable, ni sur le carbone en α

du carboxyle, l'effet électroattracteur de ce groupement étant assez fort pour s'opposer à la migration d'un ion hydrure à partir de ce carbone. Le maximum d'isomères obtenus pour un acide à n carbones est donc $(n - 3)$. En outre, le nombre d'isomères formés et la position limite du phényle par rapport au carboxyle sont, contrairement à ce qu'il pouvait être supposé a priori (car la vitesse d'isomérisation des carbocations est plus rapide que celle d'alcoylation du benzène (5)), fonction de la place de la double liaison dans l'acide éthylénique. Ceci nous amène à distinguer les trois cas du Tableau 2. Parmi ces cas, seul celui correspondant à des acides α, β -éthyléniques conduit à $(n-3)$ isomères.

TABLEAU 1 : Acides phényl-alcanoïques : position du phényle sur la chaîne

Acides éthyléniques	Double liaison	Isomères obtenus : position du phényle				
Acides penténoïques	2, 3	3	4			
	4, 5		4			
Acides hexénoïques	2, 3	3	4	5		
	3, 4		4	5		
	5, 6			5		
Acides hepténoïques	2, 3	3	4	5	6	
	6, 7			5	6	
Acides octénoïques	2, 3	3	4	5	6	7
	3, 4		4	5	6	7
	7, 8			5	6	7

TABLEAU 2 : Nombre d'isomères formés selon la position de la double liaison

	Double liaison	Nombre d'isomères	Position limite du phényle
1° cas	en α, β	$n - 3$	sur le carbone 3
2° cas	en β, γ	$n - 4$	sur le carbone 4
3° cas	au delà de δ	$n - 5$	sur le carbone 5

Les considérations suivantes nous paraissent susceptibles d'interpréter l'ensemble de ces résultats.

Dans le troisième cas, la fixation du phényle s'arrête toujours au car-

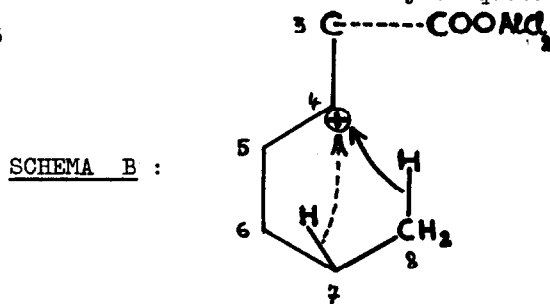
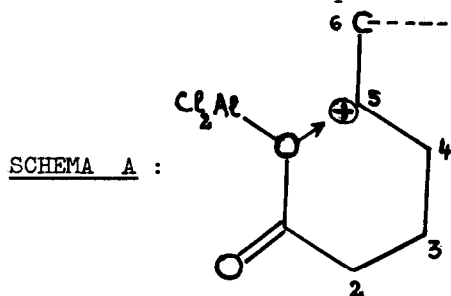
bone δ . L'effet électroattracteur du groupement carboxyle ne peut être à lui seul suffisamment puissant pour être responsable de ce phénomène, car il est connu que l'effet inductif diminue très rapidement à travers les simples liaisons (6). Il nous paraît probable que l'isomérisation des carbocations est bloquée sur C-5 essentiellement par formation d'un pseudo-cycle δ -lactonique (schéma A), ce qui empêcherait la migration d'ion hydrure de C-4 sur C-5 et, par suite, l'apparition d'un carbocation en 4. Tel serait le cas pour les acides hexène-5-oïque, heptène-6-oïque, octène-7-oïque. Cette interprétation est en accord avec les travaux de FITTIG (7) et d'autres auteurs (8) qui ont montré qu'en milieu acide fort les acides éthyléniques conduisent à des γ et δ -lactones, dont les stabilités relatives dépendent, en particulier, de la structure de l'acide et des conditions opératoires. D'ailleurs, dans des conditions expérimentales voisines de celles que nous avons utilisées, la δ -hexanolactone ne donne que de l'acide phényl-5 hexanoïque (2).

Lorsque la double liaison se trouve en β, γ , la protonation de la double liaison ne conduit qu'au carbocation en 4. La non-obtention du carbocation en 3 peut être due à la fois à l'effet électroattracteur du groupement carboxyle et à la stabilisation du carbocation en 4 par participation du carboxyle (formation du pseudo-cycle γ -lactonique). Le nombre d'isomères phénylés obtenus dans le cas de l'acide octène-3-oïque (fixation du phényle sur C-4, C-5, C-6 et C-7) surprend car la formation d'un pseudo-cycle δ -lactonique devrait bloquer l'isomérisation du carbocation sur C-5 et empêcher par conséquent l'obtention d'isomères phénylés en 6 et 7. On peut expliquer la présence de ces isomères supplémentaires par la migration sur le carbocation en 5 d'ion hydrure situé sur C-6, donc extra cyclique et en dehors de tout effet inductif (schéma A). On peut également envisager des transferts d'ions hydrure, analogues aux transferts de type transannulaire (9) qui, par suite du repliement de la chaîne pourraient se faire depuis C-7 ou C-8 sur le carbocation*initialement formé en 4 (schéma B). De cette manière, il y a création d'un carbocation en 7 soit directement, soit par réarrangement immédiat du carbocation en 8 qui est primaire. On se trouve alors, comme dans le cas précédent, en présence d'un carbocation au delà de la position 5 qui, lui,

peut s'isomériser.

Dans le cas des acides α,β -éthyléniques, il y a initialement apparition d'un carbocation en 3. Les hypothèses que nous venons de formuler restent valables pour justifier le dépassement de la position 5 par le carbocation vers l'extrémité hydrocarbonée de la chaîne.

Ces recherches se poursuivent, notamment avec des nitriles éthyléniques.



Nous remercions Mademoiselle B. TCHOUBAR pour la part importante qu'elle a prise dans l'interprétation de nos résultats.

REFERENCES

- (1) F. Smith, H. Kenney et A. Stirton, J. Org. Chem., 1965, 30, 885
- (2) A. Glatz, A. Razus et C. Nenitzescu, Rev. Roumaine Chim., 1966, 11, 555
- (3) P. Four et D. Lefort, C.R. Acad. Sci. Paris, 1967, 264 C, 786
- (4) M.F. Ansell et G.F. Whitfield, Tetrahedron Letters, 1968, 3075
- (5) G. Geiseler, P. Herrmann et G. Kürzel, Chem. Ber., 1965, 98, 1695
- (6) M.S. Newman, Steric Effects in Organic Chemistry, 2^e édition, J. Wiley, New-York, 1963, p. 592 et table 12 p. 619
- (7) Fittig, Ber., 1883, 16, 373 et 1893, 26, 40 ; Ann., 1894, 283, 47
- (8) M.F. Ansell et M.H. Palmer, J. Chem. Soc., 1963, 2640 et Quart. Rev. 1964, 18, 211
M.F. Ansell, B.E. Grimwood et T.M. Kafka, J. Chem. Soc. (C), 1967, 1802
- (9) J. Hine, Physical Organic Chemistry, 2^e édition, McGraw-Hill, New-York, 1962, p. 330