

Action des organomagnésiens sur les composés β -dicarbo-nylés III. Mécanisme de l'addition du bromure de phénylmagnésium et du chlorure de benzylmagnésium sur l'acétylacétate d'éthyle.

P. Canonne et F. Castelli

Département de Chimie, Université Laval, Québec.

(Received in France 18 November 1969; received in UK for publication 9 January 1970)

Les dérivés β -dicarboxylés, qui existent en solution sous forme d'un équilibre tautomère de la forme non-énolisée et des diverses formes mono-énoliques, sont des substrats complexes pour les réactifs de Grignard.

On admet depuis longtemps que l'équilibre tautomère est déplacé complètement en présence d'organomagnésiens vers l'un des énolates, lequel peut ensuite subir une addition-1,2 sur le carbonyle restant; les hydroxycétones ainsi formées pourraient ultérieurement donner lieu à la formation de produits de coupure (rétrocétolisation). (1,2).

Dans le cas de l'acétylacétate d'éthyle réagissant avec le bromure de phénylmagnésium, Freeman (3) n'a effectivement obtenu, dans des conditions forcées, que des produits de clivage et de polyaddition. Nous avons, cependant, décrit l'obtention de β -diols bitertiaires par action de réactifs de Grignard sur des β -dicétones; il s'agit des produits d'addition sur la forme non-énolisée et leur obtention indique que cette forme était susceptible de réagir avant d'être tautomérisée, (4) tandis que la forme énolisée mène à la formation des β -hydroxycétones (4,5). Nous montrons maintenant que l'acétylacétate d'éthyle réagit de même par une série de réactions compétitives résumées au Schéma 1.

Le tableau 1 contient les résultats obtenus dans diverses conditions. Il permet de constater que les rendements de ces réactions varient surtout selon la nature et la quantité du réactif de Grignard utilisé.

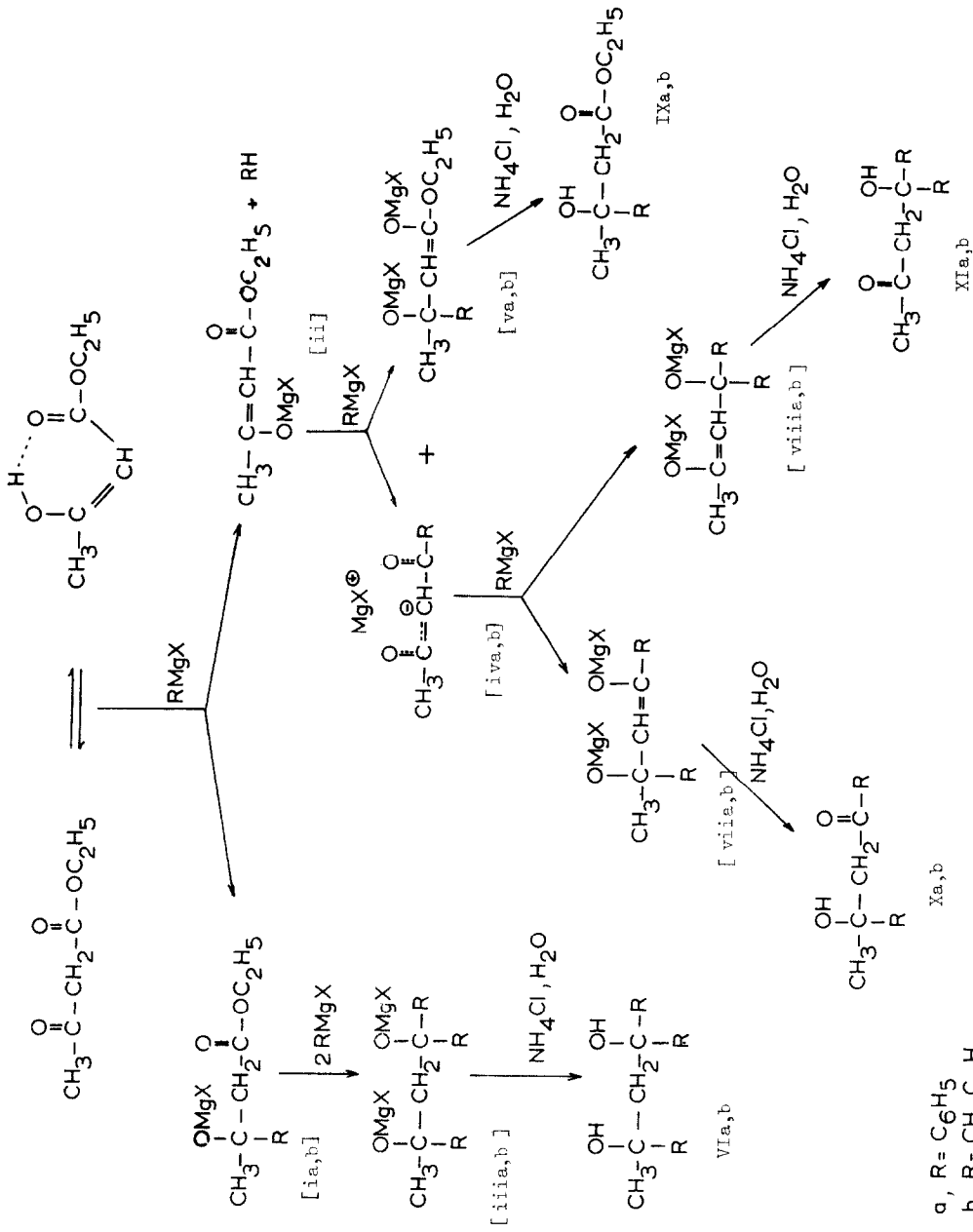


Schéma 1

TABLEAU 1

Composés obtenus dans la réaction des organo-magnésiens sur l'acétylacétate d'éthyle.

R Mg X	β -diol.	β -hydroxyester	β -hydroxycétone	Produit de coupure
a R=C ₆ H ₅	1-2%	50-55%	1-2% Xa	~ 40%
a R=C ₆ H ₅		73%		
b R=CH ₂ C ₆ H ₅	40%	40-45%	3-4% XIb	~ 5%

* Un grand excès de C₆H₅ MgBr (6 moles:1 mole).

a) Dans le cas du bromure de phénylmagnésium, on obtient 50-55% d'hydroxyester IXa provenant de l'addition-1,4 sur l'énolate [ii]. Cette quantité d'hydroxyester est encore augmentée lorsqu'on utilise un grand excès de réactif de Grignard (73%). L'hydroxycétone Xa qui l'accompagne est le résultat d'additionssuccessives:

1) l'addition-1,2 sur ce même énolate [iia] conduit à l'énolate de la β -dicétone dissymétrique [iva] existant sous deux formes mésomères dont l'une est favorisée par la proximité du groupement phényle (6).

2) l'addition-1,2 ou 1,4 d'une nouvelle molécule d'organomagnésien sur cet énolate [iva] mène à la formation de l'hydroxycétone Xa et à l'acétophénone (produit de coupure).

La structure de cette β -hydroxycétone Xa et la faible quantité de β -diol bitertiaire VIa nous poussa à réétudier l'addition du bromure de phénylmagnésium sur la benzoyl¹acétone dont l'énolate [iva] est un intermédiaire dans la réaction du bromure de phénylmagnésium sur l'acétylacétate d'éthyle. Son rendement en β -diol et β -hydroxycétone est également très faible (1-2%).

b) L'étude parallèle de l'action du chlorure de benzylmagnésium sur l'acétylacétate d'éthyle conduit par addition-1,4 sur l'énolate [ii] à la formation de l'hydroxyester IXb avec un rendement légèrement inférieur à celui obtenu avec le bromure de phénylmagnésium, et par addition-1,2 à une quantité faible d'hydroxycétone XIb. L'hydroxycétone Xb qui n'a pu être isolée semble être très fragile. En effet lors d'une autre expérience, en faisant agir le chlorure de benzylmagnésium sur la phénylacétylacétone IVb, seuls ont été isolés: la cétone éthylénique correspondant à l'hydroxycétone Xb, l'hydroxycétone XIb (7,8) et le β -diol bitertiaire.

De ces deux réactions ressort que l'importante quantité des produits de coupure dans le cas du bromure de phénylmagnésien ne peut provenir que de la fragilité des intermédiaires de la série a. En conséquence de ces résultats expérimentaux nous proposons les mécanismes de l'action de ces deux organomagnésiens sur l'acétylacétate d'éthyle décrit au Schéma I.

Hydroxy-3 phényl-3 butanoate d'éthyle: IXa

Eb 0,5 = 98°C; IR (CCl₄) (C=O) 1730 cm⁻¹; (OH) 3530 cm⁻¹; RMN CH₃ (s) 88 Hz, CH₂(dd) système AB J=15 Hz, H_A 162,5 Hz, H_B 172,5 Hz, OH (s) 254 Hz.

Triphényl-1,1,3 butanediol-1,3: VIa

F=90°C (EtOH 60%); IR (CCl₄) (OH) 3515 et 3610 cm⁻¹; RMN CH₃ (s) 71 Hz, CH₂ (s) 167 Hz, OH (s) 245 Hz, OH (s) 313 Hz ; C₆H₅ (m) 410-460 Hz. (7).

Hydroxy-3 méthyl-3 phényl-4 butanoate d'éthyle: IXb

Eb 0,5=100°C: IR (C=O) 1730 cm⁻¹, (OH) 3500 cm⁻¹; RMN Le signal du méthyle (CH₃-C-OH) (s) est confondu avec celui du triplet du groupement éthyle et se trouve à 70 Hz, CH₂ en position 2 (s) 141 Hz CH₂ benzylique (s) 169 Hz, OH (s) 213 Hz.

Benzyl-4 hydroxy-4 phényl-5 pentanone-2: XIb

F=87-87,5°C (EtOH)80% IR (CCl₄)(C=O) 1710 cm⁻¹, (OH) 3500 cm⁻¹;RMN CH₃ (s) 116 Hz, CH₂ en position 2 (s) 141 Hz, CH₂ benzylique (s) 174 Hz, C₆H₅ 433 Hz;SM M⁺ 268.

Benzyl-2 diphényl-1,5 méthyl-4 pentanediol-2,4: VIb

F=98°C (du mélange éther de pétrole-éther éthylique 90:10);IR (CCl₄) (OH) 3520 et 3615 cm⁻¹;le spectre RMN est complexe. On distingue trois systèmes AB et deux singulets, dans la région des protons aliphatiques que nous sommes tentés d'attribuer aux CH₃ et CH₂ de la manière suivante:

Les deux systèmes AB aux deux CH₂ benzyliques portés par le même carbone, 1er système AB H_A 97 Hz H_B 110 Hz J=15 Hz, 2e système AB H_A 168 Hz, H_B 182, J=135 Hz. Au troisième groupement benzylique qui se manifeste également sous la forme de doublets on impute le dernier système AB; H_A 168 Hz H_B 182, Hz J=13,5 Hz, CH₃ (s) 70 Hz, CH₂ en position 2 (s) 164 Hz.

Les spectres infrarouges ont été pris à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer modèle 457 pour des solutions 0,05 à 0,001 M dans CCl₄. Les spectres de RMN ont été enregistrés à l'aide d'un appareil Varian A-60 en prenant le tétraméthylsilane comme référence interne. Les points de fusion ont été mesurés dans des tubes capillaires sur un appareil Thomas et Hoover et sont rapportés non corrigés.

Remerciements

Les auteurs remercient le Conseil National de Recherches pour l'aide financière apportée sous forme d'octroi de recherches.

Bibliographie

1. E.P. Kohler et L.E. Erickson, J. Am. Chem. Soc. 53, 230 (1931).
2. A. Chaney et J. Astle, J. Org. Chem. 16, 57 (1951).
3. J.P. Freeman, J. Am. Chem. Soc. 80, 1926 (1958).
4. P. Canonne et H. Bilodeau, Can. J. Chem. 2849 (1966).
5. P. Canonne et L.C. Leitch, Can. J. Chem. 1761 (1967).
6. D.J. Sordella, D.H. Heinert et B.L. Sharp, J. Org. Chem. 34, 2817 (1969).
7. H. Bilodeau, Thèse de maîtrise, Université Laval p 52 (1967).
8. P. Maroni, Y. Maroni-Barneaud et M.A. Montalta, Comp. Rend. Acad. Sc. P. 262 1966 1429.