

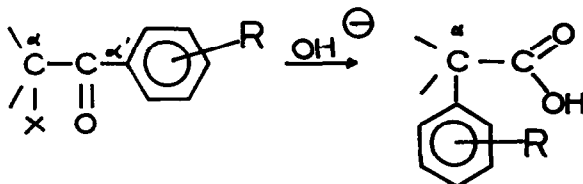
MECANISME DE LA TRANSPOSITION DITE "QUASI-FAVORSKY"

Denise BAUDRY, Jean-Pierre BEGUE et Micheline CHARPENTIER-MORIZE

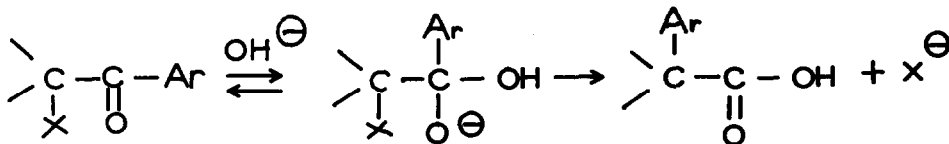
Groupe de Recherches n° 12, Laboratoires du C.N.R.S.,  
2 à 8 rue Henry Dunant, 94 - THIAIS - FRANCE

(Received in France 31 March 1970; received in UK for publication 30 April 1970)

L'action de la soude solide sur une cétone  $\alpha$ -halogénée aromatique ne comportant pas d'hydrogène en  $\alpha'$ , conduit fréquemment, à côté d'autres composés, à des acides de transposition.

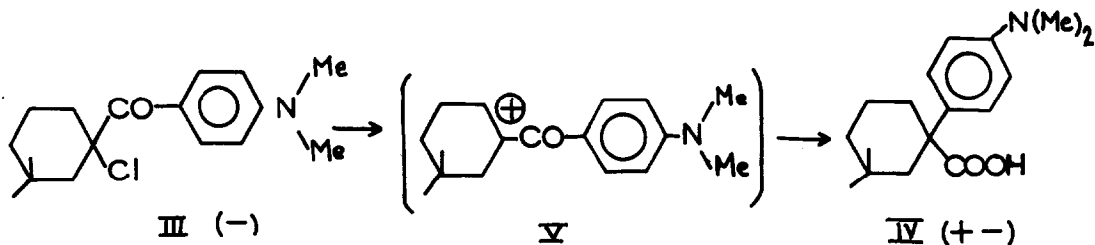


Cette transposition, souvent dite "quasi-Favorsky", a été mise en évidence pour la première fois par Sackur et Tchoubar (1). Le mécanisme proposé par ces auteurs est de type "semi-benzilique" (1), (2), (3) et implique donc une inversion du carbone  $\alpha$  initialement porteur de l'halogène.



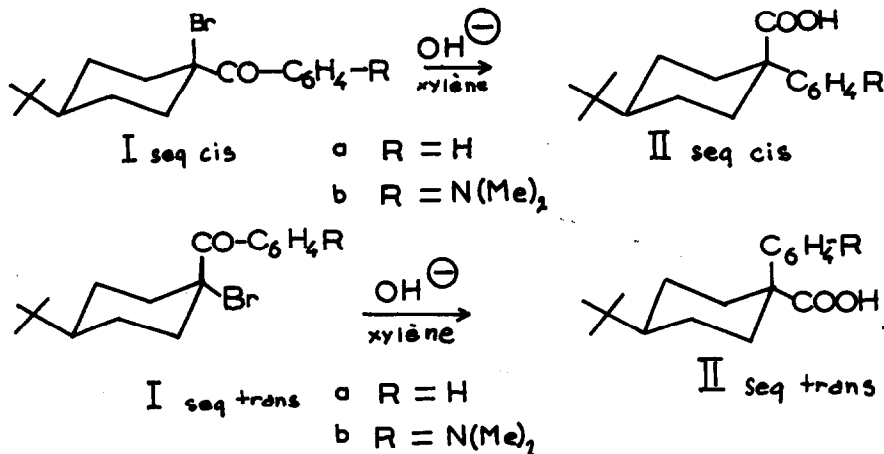
Nous avons vérifié récemment cette hypothèse (4), (5) à partir du modèle Ia seq cis (6) qui, déshalogéné par la soude solide en suspension dans le xylène à reflux, ne conduit qu'à un seul acide de transposition, l'acide IIa seq cis résultant d'une inversion sur le carbone  $\alpha$  (7).

Ce résultat est en contradiction avec les conclusions de Smisson et Diebold (8). En effet, ces auteurs, lors de la déshalogénéation de la cétone  $\alpha$ -chlorée III optiquement active, pensent avoir obtenu l'acide de transposition IV entièrement racémique et concluent de ce fait à un mécanisme impliquant intermédiairement la formation de l'ion cétocarbanium V.



La confrontation de ces données suggèrait que deux mécanismes pouvaient être responsables de la transposition dite "quasi-Favorsky" : l'un de type semi-benzilique, l'autre, moins général, impliquant le passage par un ion céto-carbonium, ce dernier ne se formant qu'en raison d'une "assistance" à l'ionisation de l'halogène par des facteurs structuraux particuliers de la cétone  $\alpha$ -halogénée de départ (par exemple, présence d'un groupement diméthyl-amino dans la cétone III).

C'est pour vérifier ou réfuter cette dualité de mécanisme que les cétones Ib seq cis et Ib seq trans, de structure très semblable à III, ont été synthétisées puis déshalogénées dans les mêmes conditions que III (8).



L'étude de la fraction acide résultant de ces déshalogénations montre que les seuls acides formés sont l'acide IIb seq cis, à partir de la cétone Ib seq cis, et l'acide IIb seq trans, à partir de la cétone Ib seq trans. Ainsi dans ce cas également, la transposition de quasi-Favorsky implique l'inversion du carbone  $\alpha$  initialement porteur de l'halogène.

Ce résultat, obtenu à partir de cétones  $\alpha$ -halogénées comparables à celles étudiées par Smismann et coll. est donc de nouveau en contradiction avec les conclusions de ces auteurs (9).

Ainsi, pour la transposition dite "quasi-Favorsky" engendrée par la soude solide à partir d'une cétone  $\alpha$ -halogénée ne comportant pas d'hydrogène

en  $\alpha'$ , nous réfutons le mécanisme faisant intervenir un ion céto-carbonium (10) et montrons la généralité du mécanisme "semi-benzilique".

### Identification des produits

#### Cétones bromées Ib

La synthèse des cétones bromées Ib seq cis (F = 132-135°) et Ib seq trans (F = 137-140°) est publiée par ailleurs (11), (12).

L'attribution de la stéréochimie repose sur leur déshydrohalogénéation sélective. En effet, selon Iaccorra et coll. (13), les cétones  $\alpha$ -halogénées à brome axial se déshydrohalogènent beaucoup plus rapidement que celles à brome équatorial.

Cette attribution de structure est confirmée en R.M.N., par le déplacement chimique différent des protons du groupe tertiobutyle (singulet, 9 H, à 55 cps pour Ia seq cis et Ib seq cis; à 45 cps pour Ia seq trans et Ib seq trans : dans le cas où le groupe -CO-Ar est axial, un effet d'anisotropie se manifeste sur le tertiobutyle en position 4, en déplaçant le signal à champ fort.

#### Acides de transposition IIb

Les acides de transposition ont été caractérisés sous forme d'esters méthyliques, (IIb seq cis : F = 135-137,5°; IIb seq trans : F = 182-184,5°). La R.M.N., l'I.R. et l'analyse sont en accord avec la structure proposée.

L'attribution de la stéréochimie a été faite par corrélation avec les composés IIa pour lesquels nous disposons des échantillons authentiques (14). La corrélation basée sur les ordres de sortie en C.P.V. est en accord avec celle déduite des déplacements chimiques des protons du groupement tertiobutyle dans les deux séries (série Ar : axial,  $\delta = 45$  cps; série Ar : équatorial,  $\delta = 51$  cps).

### Notes et Références

- (1) - O. Sackur et B. Tchoubar, C. r. Acad. Sci. Paris, 1939, 208, 1020.
- (2) - B. Tchoubar, Bull.Soc.Chim., 1955, 1363.
- (3) - Ce mécanisme avait été proposé par Favorsky lui-même (J. Soc. chim. russe, 1914, 46, 1097 et 1918, 50, 582) pour interpréter toutes les transpositions de cétones  $\alpha$ -halogénées qu'il avait mises en évidence.
- (4) - D. Baudry et M. Charpentier-Morize, C. r. Acad. Sci. Paris, 1969, 269 (Série C), 561.

- (5) - D. Baudry, Thèse de 3<sup>o</sup> Cycle, Orsay, 1969.
- (6) - Nomenclature seq cis ou trans selon R.S. Cahn, C. Ingold et V. Prelog, Angew. Chem. int. Ed., 1966, 5, 385.
- (7) - Les résultats obtenus à partir de la cétone Ia seq trans ne permettent pas d'avoir de renseignements sur le déroulement stérique de la transposition; en effet, cette cétone s'isomérisé partiellement en cétone Ia seq cis dans le milieu réactionnel.
- (8) - E.E. Smisman et J.L. Diebold, J. org. Chem., 1965, 30, 4005.
- (9) - Un examen attentif de leur travail nous a fait penser que leur conclusion est peut-être hâtive. En effet, les preuves apportées sur les activités optiques des composés étudiés semblent discutables.
- (10) - Il n'est pas exclu que le mécanisme par ion cétocarbone ait lieu dans un milieu non basique, ce que nous comptons vérifier.
- (11) - D. Baudry, J.P. Bégué, M. Bettahar, M. Charpentier-Morize, C. Pardo et J. Sansoulet, Bull.Soc.Chim., à paraître.
- (12) - D. Baudry, J.P. Bégué et M. Charpentier-Morize, Bull.Soc.Chim., à paraître.
- (13) - R.N. Iacorra, A.T. Rowland et H.R. Nace, J. org. Chem., 1964, 29, 3494.
- (14) - Les auteurs remercient MM. Sicsic et Welvart pour des échantillons de chacun des deux isomères, obtenus par une voie différente (15).
- (15) - S. Sicsic et Z. Welvart, à paraître.