

ION CÉTOCARBONIUM : INTERMÉDIAIRE PRESUMÉ LORS DE LA DESHALOGENATION DE CERTAINES CÉTONES α -BROMÉES PAR Ag_2O

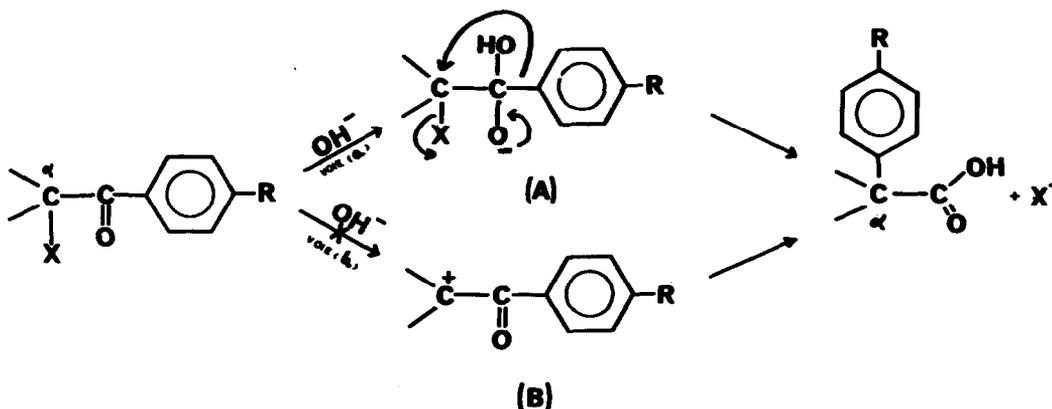
Denise BAUDRY, Jean-Pierre BÉGUÉ et Micheline CHARPENTIER-MORIZE

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

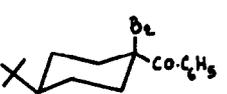
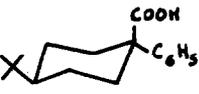
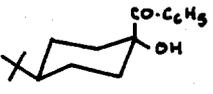
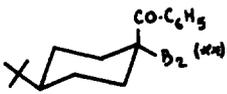
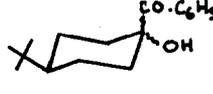
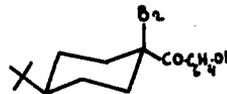
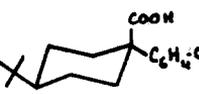
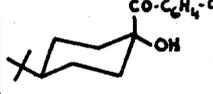
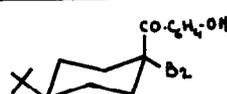
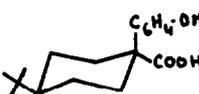
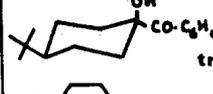
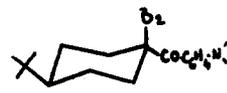
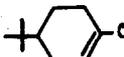
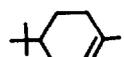
(Received in France 19 October 1970; received in UK for publication 23 October 1970)

Sous l'action de la soude en poudre ou de l'oxyde d'argent, une cétone α -halogénée aromatique conduit souvent à côté d'autres composés à des acides de transposition (transposition dite "Quasi-Favorsky") (1) (2).

Dans le cas où cette transposition est engendrée par la soude en poudre, nous avons montré récemment (3) la généralité du mécanisme de type benzilique [voie (a)] et réfuté la formation intermédiaire d'un ion cétocarbone [voie (b)] proposée antérieurement (4).



Dans cette note, nous présentons les résultats obtenus (Tableau) lors des déshalogénations par Ag_2O des cétones bromées I seq cis (5) a, b, c, et I seq trans b et c décrites par ailleurs (3) (6). Ces résultats nous conduisent à penser que dans certains cas favorables, des ions cétocarbone pourraient intervenir comme intermédiaires réactionnels.

Cétones bromées	N°	Temps de réaction	Fraction acide	Fraction neutre
 Ia seq cis	1	(*) 1 h 30	 50 %	 15 %
 Ia seq trans	2	24 h	 35 % (mélange : 50-50)	 20 % (mélange : 50-50)
 Ib seq cis	3	18 h	 80 %	 traces
 Ib seq trans	4	96 h	 15 %	 traces  IIb >80 %
 Ic seq cis	5	20 h	—	 IIc >90 %
 Ic seq trans	6	20 h	—	 IIc >90 %

(*) Au reflux du dioxane aqueux en présence de 1,5 équivalent d'Ag₂O fraîchement préparé.

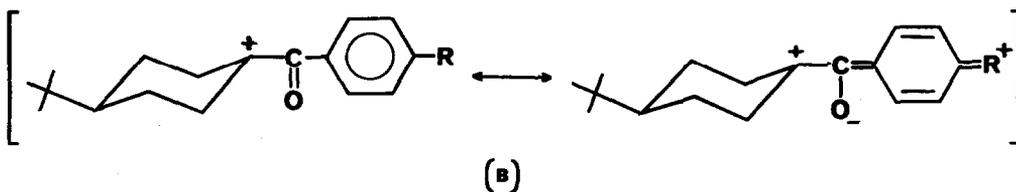
(**) Cette cétone s'isomérisant en cours de réaction en cétone Ia seq cis, il n'est donc pas possible d'obtenir de renseignements stéréochimiques sur le processus réactionnel.

Les cétones I seq cis a et I seq cis b conduisent aux acides de transposition résultant d'une inversion du carbone α initialement porteur de l'halogène, accompagnés d'une proportion plus ou moins importante de l' α -cétole de substitution résultant de la même inversion (7). Dans ces deux expériences la formation des cétones éthyléniques II n'a pu être mise en évidence (CPV et RMN). Ces résultats sont en tous points identiques à ceux obtenus lors des déshalogénations par la soude en poudre (6) (8) et confirment pour ces deux cas la validité du mécanisme semi-benzilique pour la transposition de Quasi-Favorsky.

Par contre, lors des déshalogénations effectuées dans les expériences 4, 5 et 6 la formation des cétones éthyléniques II est prépondérante (à partir de I seq trans b) ou exclusive (à partir de I seq cis c et I seq trans c) alors que parallèlement, les rendements en acides de transposition et en cétoles de substitution sont faibles ou nuls.

Il est tentant d'attribuer ce changement total dans la nature des produits réactionnels à la formation intermédiaire d'un ion céto-carbonium qui serait le précurseur des cétones éthyléniques II.

Plusieurs considérations étayent cette hypothèse. Tout d'abord il est connu que les sels d'argent facilitent l'ionisation d'une liaison carbone-halogène (9). Par ailleurs il semble difficile de concevoir la formation des cétones éthyléniques II selon un mécanisme d'élimination E_2 , puisque, si tel était le cas, des deux cétones de la série b, c'est la cétone I seq cis b qui aurait dû par ce mécanisme conduire à la déshydrohalogénéation. Enfin, plusieurs données récentes de la littérature (10) (11) (12) (13) tendent à montrer que dans le cas d'une stabilisation suffisante, l'existence d'ions céto-carboniums (B) est moins problématique qu'on ne le pensait jusque là. Lors de l'ionisation des cétones bromées Ib et Ic, les ions céto-carboniums résultant se trouveraient stabilisés par mésomérie, la stabilisation la plus importante étant apportée par le groupement $R = N(CH_3)_2$ (cétones Ic).



L'effet mésomère du groupement $R = OCH_3$ est moins fort et permettrait lors des déshalogénations par Ag_2O une dualité de mécanismes : la cétone I seq cis b possédant un carbonyle équatorial conduit, plus facilement que

son isomère trans, à l'ion (A) (14) responsable de la transposition et de la substitution (7) ce qui explique que le mécanisme de déshalogénéation par l'intermédiaire de cet anion l'emporte, tandis que la cétone I seq trans b, possédant un carbonyle axial donne plus difficilement l'anion A, ce qui permet la formation de l'ion cétocarboneum B, précurseur de la cétone éthylénique II.

Notes et Références

- (1) B. Tchoubar, Bull.Soc.Chim., 1955, 1363.
- (2) H. Larramona, C.R. Acad. Sci. Paris, 1953, 237, 190.
- (3) D. Baudry, J.P. Bégué et M. Charpentier-Morize, Tetr. Lett., 1970, 2147.
- (4) E.E. Smisman et J.L. Diebold, J.org.Chem., 1965, 30, 4005.
- (5) Nomenclature seq cis ou trans selon R.S. Cahn, C. Ingold et V. Prelog, Angew. Chem. int. Ed., 1966, 2, 385.
- (6) D. Baudry, J.P. Bégué et M. Charpentier-Morize, Bull.Soc.Chim., à paraître.
- (7) La formation des α -cétols de substitution avec inversion de configuration du carbone initialement porteur de l'halogène est discutée dans (6) : vraisemblablement, elle implique initialement la formation de l'ion (A).
- (8) D. Baudry et M. Charpentier-Morize, C.R. Acad. Sci. Paris, 1969, 269, 561.
- (9) C.K. Ingold "Structure and Mechanism" Cornell University Press, N.Y., 1953, p. 358.
- (10) H. Dahn, H. Gold, M. Ballenegger, J. Lenoir, G. Diderich et R. Malherbe, Helv. Chem. Acta, 1968, 51, 2065.
- (11) S.P. Singh et J. Kagan, J.amer.chem.Soc., 1969, 91, 6198.
- (12) G.P. Nilles et R.D. Schultz, Tetr. Lett., 1969, 4313.
- (13) K. Okamoto, I. Nitta et H. Shingu, Bull.Chem.Soc.Jap., 1969, 42, 1464.
- (14) On sait que, lors de l'hydrolyse alcaline d'esters impliquant aussi initialement une attaque nucléophile du carbone du carbonyle, un ester cyclohexanique à carbonyle axial se saponifie plus lentement que son isomère à carbonyle équatorial (15).
- (15) E.L. Eliel, N.L. Allinger, S.J. Angyal et G.A. Morrison "Conformational Analysis", J. Wiley and Sons, Inc., 1965, p. 72.