

### SYNTHÈSES D' $\alpha$ -TÉTRALONES

E. CYROT, J. WIEMANN

Laboratoire de Chimie Organique Structurale, Faculté des Sciences

8 rue Cuvier, Paris, France

(Received in France 23 November 1970; received in UK for publication 30 November 1970)

L'accès aux  $\alpha$ -tétralones substituées par cyclisation d'acides (ou de chlorures d'acide)  $\gamma$ -phénylbutyriques est une méthode longue, nécessitant plusieurs étapes (1,2,3). La technique présentée ici permet une synthèse directe d' $\alpha$ -tétralones substituées à partir de composés commerciaux ou de préparation rapide. De plus, la méthode classique ne conduirait que difficilement à certains produits décrits ci-dessous.

La tétraméthyl-3,3,6,8 tétralone-1 1 (tableau I) a déjà été obtenue directement par différentes méthodes, notamment comme sous-produit de la fabrication industrielle de l'isophorone à partir de l'acétone (4), ou par autocondensation catalytique sur magnésie et en phase vapeur de l'oxyde de mésityle où elle se forme à l'état de trace (5). L'extension de cette dernière méthode aux condensations mixtes entre les aldéhydes (ou cétones)  $\alpha$ -éthyléniques, permet d'accéder exclusivement aux  $\alpha$ -tétralones. Les deux réactifs sont une méthyl-3 cyclohexène-2 one-1 et un aldéhyde (ou cétone)  $\alpha$ -éthylénique linéaire; le catalyseur est de la magnésie, sous forme de pastilles, traitée à l'ammoniaque et pyrolysée (6).

Le tableau I donne les résultats obtenus par l'injection de différents mélanges. La structure des  $\alpha$ -tétralones a été déterminée par spectroscopie IR et par RMN. Avec l'oxyde de mésityle, une seule  $\alpha$ -tétralone est isolée 1 et 6. Par contre, avec l'éthyl-2 hexénal ou l'isobutylidène acétone, le condensat contient deux  $\alpha$ -tétralones 2,3 et 4,5 en quantités équivalentes correspondant, lors de l'aromatisation, à la perte d'hydrogène ou de propane.

Cette synthèse est conditionnée par les paramètres physiques qui régissent ces condensations: principalement la température, la pression, et la proportion des réactifs injectés (6,7). Une variation sur un des paramètres peut non seulement changer les rendements, mais orienter la réaction vers la formation d'autres produits. Les meilleurs rendements en tétralones sont obtenus à pression atmosphérique et à 300°C (condition nécessaire à la formation du cycle benzénique) et pour un mélange injecté dans des proportions équimoléculaires (sauf dans le cas de la condensation isophorone-oxyde de mésityle, soit 35 %).

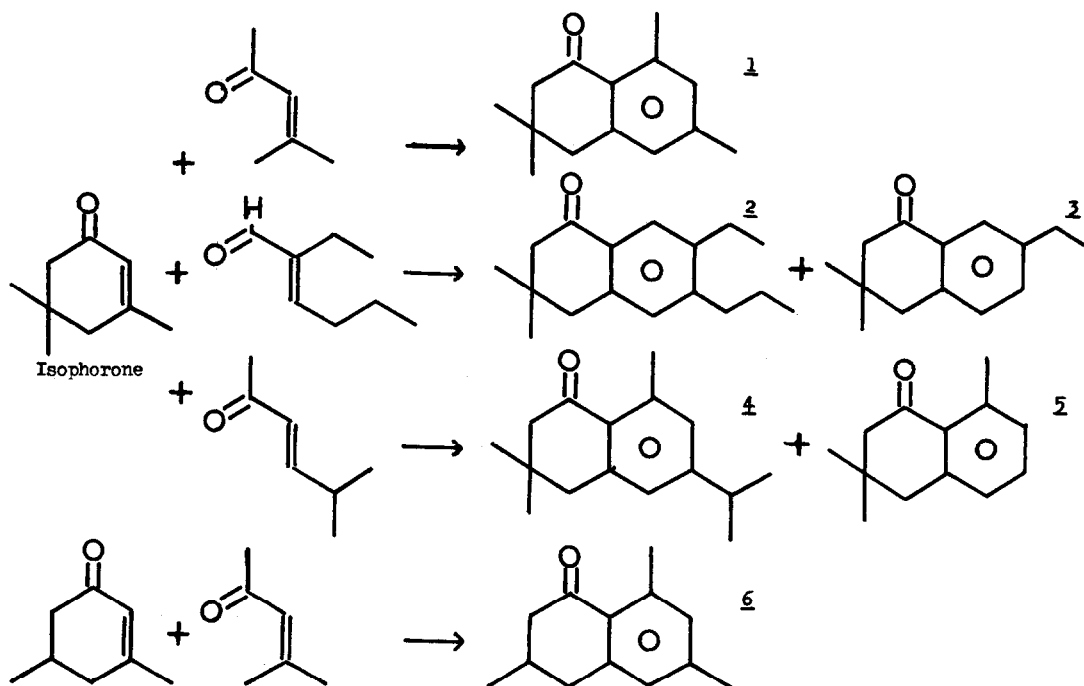


TABLEAU I

Dans ces conditions, la sélectivité observée dans ces condensations mixtes est principalement due à la réactivité élevée du méthyle en 3 de la cyclohexénone qui oriente la réaction vers la synthèse d' $\alpha$ -tétralones, en excluant pratiquement toutes autres possibilités de condensation mixte ou d'autocondensation des réactifs.

Le rendement global en  $\alpha$ -tétralone est d'environ 25 à 30 %, rendement qu'il est possible d'augmenter en recyclant les produits d'injection n'ayant pas réagi et qui sont presque intégralement récupérés dans le condensat. Les pertes sur le catalyseur et la polymérisation très faible sont toujours inférieures à 10 %.

#### REFERENCES

- 1) R.T.ARNOLD, J.S.BUCKLEY et J.RICHTER, *J.Amer.Chem.Soc.* **69**, 2324 (1947)
- 2) D.JOHNSON, S.SEARLES, Jr, et W.CHUNG LIN, *J.Org.Chem.* **27**, 4031 (1962)
- 3) P.CAGNIANT, A.REISSE et D.CAGNIANT, *Bull.Soc.Chim.* 985 (1969)
- 4) Brevet Américain N° 2434 631, Schell DC (1945)
- 5) A.ROGER, J.J.GODFROID et J.WIEMANN, *Bull.Soc.Chim.* 3030 (1967)
- 6) N.RONZANI, G.LASNIER et J.WIEMANN, *Bull.Soc.Chim.* 1592 (1969)
- 7) N.RONZANI, *Ann.Chim. (France)* **5**, 109 (1970)