

SYNTHÈSE A PARTIR DU CITRAL, PAR CATALYSE HETEROGENE EN PHASE VAPEUR
D'ACÉTYLCYCLOHEXADIENES-1,3 ET D'ACÉTOPHÉNONES SUBSTITUÉS

N. Ronzani

Laboratoire de Chimie Organique Structurale, Faculté des Sciences
8 rue Cuvier, Paris, France

(Received in France 28 May 1971; received in UK for publication 1 June 1971)

Les condensations catalytiques en phase vapeur d'aldéhydes et cétones α -éthyléniques sont étudiées au laboratoire (1), et permettent la synthèse de composés dont certains, appartenant notamment à la série des biphényles, possèdent d'intéressantes propriétés fongicide et oestrogène (2). Les condensations entre le citral et les cétones α -éthyléniques du type $RCH = CH COCH_3$ (avec R radical phényle, α -furyle ou α -thiényle) présentent un grand intérêt car l'existence des isomères cis et trans du citral rend possible l'accès direct à une série d'acétylcyclohexadiènes-1,3 et d'acétophénones, substituées dans des positions difficilement accessibles par d'autres méthodes. Ainsi, la condensation en phase vapeur sur magnésie comme catalyseur, à une température de 250° et sous pression partielle de 25 mmHg, entre le citral et la benzylidène acétone, donne avec un rendement d'environ 40 % trois produits principaux de condensation mixte. Ces composés, purifiés par chromatographie en phase vapeur et identifiés par spectrographie infrarouge et résonance magnétique nucléaire, sont successivement dans l'ordre des points d'ébullition croissant ($E_{0,2} = 140 - 160^\circ$) :

- l'acétyl-1 méthyl-4 (méthyl-3 butène-2 yle)-5 phényl-6 cyclohexadiène-1,3 1a
la méthyl-4 (méthyl-3 butène-2 yle)-5 phényl-6 acétophénone 2a
la (méthyl-4 pentène-3 yle)-4 phényl-6 acétophénone 3a (Tableau I)

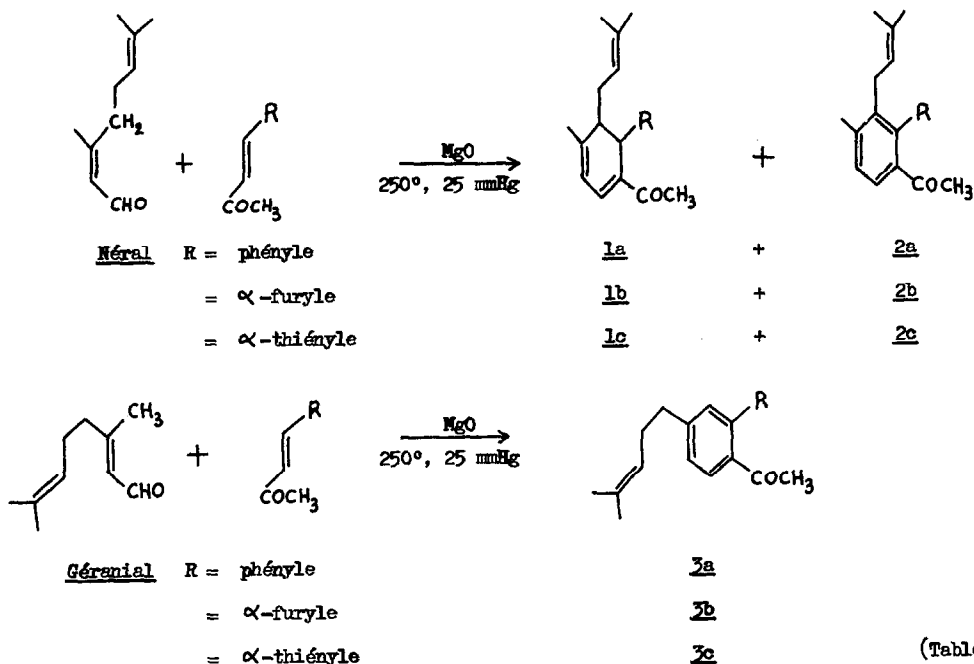
La séparation du géranial et du néral par distillation du citral sur une colonne à bande tournante (3) a permis la condensation de chacun des isomères avec la benzylidène acétone dans les mêmes conditions opératoires ; la condensation géranial-benzylidène acétone donne uniquement le composé 3a, alors que la condensation néral-benzylidène acétone conduit exclusivement aux composés 1a et 2a (Tableau I). La déshydrogénation de 1a sur soufre ou sélénium permet d'obtenir le produit 2a qui n'est autre que l'aromatique correspondant à 1a, lequel est stabilisé par une substitution en ortho de la liaison de jonction des deux cycles, comme cela a déjà été montré dans cette série (4). Ainsi, dans la condensation géranial-benzylidène acétone, le dihydro-aromatique

correspondant au composé 3a ne peut être isolé, le manque de substituant en position 6 permettant une aromatisation totale sous l'effet de la température.

Les résultats précédents sont identiques dans le cas des condensations entre le citral et respectivement la furfurylidène acétone ($R = \text{—}\langle\text{O}\rangle\text{—}$) et 1'(α -thiényl)-4 butène-3 one-2 ($R = \text{—}\langle\text{S}\rangle\text{—}$). Les produits obtenus sont successivement (Tableau I) :

- condensation citral-furfurylidène acétone, composés 1b, 2b, 3b

- condensation citral-(α -thiényl)-4 butène-3 one-2, composés 1c, 2c, 3c



Le mécanisme admis pour ce type de condensation est une addition de Michaël suivie d'aldolisation et déshydratation interne, le citral jouant le rôle de molécule "donneur" et la cétone α - β éthylénique celui de molécule "accepteur" (4). Les résultats obtenus avec le citral permettent de préciser ce mécanisme, qui sera exposé en détails dans un prochain mémoire, et d'envisager une généralisation à d'autres "accepteurs" du type aldéhyde cinnamique ou β -furylacroléine.

REFERENCES

- 1) N. Ronzani, Bull.Soc.Chim. 2935 (1967)
- 2) G. Lasnier, J.J. Godfroid, N. Ronzani, J. Wiemann, Bull.Chim.Thérap. 240 (1967)
- 3) Y.R. Neves, A. Odermatt, Bull.Soc.Chim. 377 (1958)
- 4) J.J. Godfroid, Bull.Soc.Chim. 2929 (1964) et 2943 (1964)