

ACTION DES ORGANOMAGNESIENS SUR DES COMPOSES β -DICARBONYLES ETHYLENIQUES

MISE EN EVIDENCE D'UNE REACTION RADICALEIRE

par R. GELIN, S. GELIN et A. DEHONDT

(Département de Chimie Organique, laboratoire de Chimie Organique
I.N.S.A., 20, avenue Albert-Einstein, 69-Villeurbanne, France)

(Received in France 28 October 1971; received in UK for publication 1 November 1971)

Lors de l'addition des organomagnésiens sur des β -dicétones entièrement énoles, il est admis que la première molécule d'organomagnésien transforme les énoles en énoles, lesquels peuvent subir une addition 1-2 sur le carbonyle restant (1,2,3). La benzoylacétone considérée par la majorité des auteurs comme entièrement énoles du côté phényle (4,5,6) ne donne qu'une hydroxycétone par attaque du carbonyle du groupe acétyle (7).

L'action des organomagnésiens sur les β -dicétones 1 entièrement énoles (8) qui possèdent une double liaison en α du système énoles peut donner naissance aux composés 5, 6, 7 selon trois voies d'attaque A, B, C sur l'énoles 4 par un mécanisme ionique (schéma 1). D'autre part, des réactions radicalaires ayant été observées dans l'action du chlorure de néopentylmagnésium sur la benzophénone (14), un mode d'attaque par transfert monoélectronique avec formation du radical 8 peut aussi être envisagé ; le radical 8 pouvant subir l'addition du radical R_4 en A, B, C comme ci-dessus ou donner une duplication (voie D) (schéma 2).

Les résultats du tableau montrent les différentes orientations obtenues en fonction de R_1, R_2, R_3, R_4 , sans préjuger de la nature ionique ou radicalaire de la réaction.

Il n'y a jamais formation du composé 6. L'énoles 4 formé par action de la première molécule de magnésien subit une addition sur le carbone 2 (voie A), sur le carbone 6 (voie C) ou la duplication (voie D). L'absence d'addition sur le carbone 4 s'explique par la désactivation de la position 4 par la double liaison en α . Il semble que ce soit le carbonyle voisin de la double liaison qui est transformé en énoles.

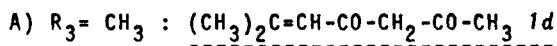
En outre, les faits suivants peuvent être dégagés :

1° - S'il n'y a qu'un substituant méthyle sur le carbone 6, l'addition conjuguée (voie C) seule est observée. Les énoles métalliques de β -dicétones possèdent une structure cis chélatée (10,11), la réactivité du carbonyle est diminuée par la chélation avec le magnésium et par la présence de la double liaison, seul le carbone 6 est suffisamment réactif pour l'addition nucléophile.

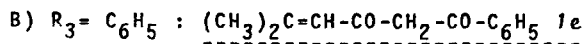
Tableau
Action de R_4MgX sur les β -dicétones 1

dicétone	R_1	R_2	R_3	R_4 (18)	Rdt % (19)	voie	composé formé (20)
1a	H	H	Me	Et, Ph	68,40	C	7
1b	H	Me	Me	Et, Ph	55,40	C	7
1c	H	H	Ph	Et, Ph, tBu	60,40,55	C	7
1d	Me	H	Me	Et, Ph	48,55	A	5
				tBu	55	C	7
1e	Me	H	Ph	Et, nPr, tBu	60,60,65	D	9
				Ph	55	A	5

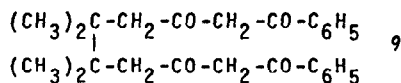
2° - L'introduction d'un deuxième substituant méthyle en position 6 modifie l'orientation de la réaction. Ces orientations sont fonction de la nature de R_3 et du radical R_4 du magnésien. Pour une même cétone, donnant donc le même énolate, l'orientation varie avec la nature du groupement alcoyle de l'organo-magnésien.



Les additions selon les voies A et C sont observées, mais jamais simultanément. C'est avec le groupe tBu que l'addition conjuguée se manifeste. Ces observations sont à rapprocher des résultats obtenus dans l'action des halogénures de tertiobutyle et de méthylmagnésium sur la benzophénone, le premier donnant une quantité importante d'addition 1-6 alors que le second ne donne que l'addition 1-2 (15,16,17). Le chlorure de tertiobutylmagnésium réagirait par un mécanisme radicalaire et le bromure de méthylmagnésium par un mécanisme ionique (16). Dans notre cas, les différences d'orientations pourraient aussi provenir de ce double mécanisme. A l'appui de cette hypothèse, il faut noter qu'avec le chlorure de t-butylmagnésium il se développe durant la réaction une coloration rouge brune intense qui n'est pas observée avec les autres magnésiens.



Avec les magnésiens aliphatiques, même non ramifiés (Et, nPr), il se forme un composé de duplication 9 par transfert monoélectronique (13,14); ce mécanisme est favorisé par la facilité de formation du radical cétyle δ ($R_1=CH_3$, $R_3=C_6H_5$) fortement stabilisé (schéma 2). Il apparaît une intense coloration verte durant la réaction ($\lambda_{max} = 680$ nm) comme pour le dianion radical issu du dibenzoylméthane (9).



La structure β -dicétonique de 9, due à la jonction entre les carbones 6 est déduite de ses propriétés spectroscopiques. En RMN, les déplacements

chimiques des protons caractéristiques : H vinylique, hydroxyle énolique sont en accord avec ceux de la benzoylacétone (4). Les quatre groupes méthyles résonnent à $\delta = 1,1$ ppm (s) et les deux méthylènes à $\delta = 2,4$ ppm (s). En UV, la valeur du λ max : 315 nm (éthanol) est voisine de celle de la benzoylacétone (12), mais le coefficient d'absorption molaire est environ le double. Le spectre de masse confirme la structure.

Avec le bromure de phénylmagnésium, l'hydroxycétone 5 obtenue peut provenir d'une addition 1-2 ionique ou radicalaire, mais aucune coloration verte n'est observée durant la réaction.

Dans l'action des organomagnésiens sur les β -dicétones éthyléniques, une réaction radicalaire a donc été mise en évidence, les autres additions 1-2 ou conjuguées peuvent être ioniques ou radicalaires ; nous poursuivons cette étude afin d'en élucider les mécanismes.

REFERENCES

- (1) P. CANONNE et H. BILODEAU, *Can. J. Chem.*, **2849** (1966)
- (2) P. CANONNE et L. C. LEITCH, *Can. J. Chem.*, **1761** (1967)
- (3) P. CANONNE et F. CASTELLI, *Tetrahedron Letters*, **7**, 501 (1970)
- (4) L. N. FERGUSON et J. V. LOWE, *J. Org. Chem.*, **30**, 3000 (1965)
- (5) D. J. SARDELLA, D. H. HEINERT et B. L. SHAPIRO, *J. Org. Chem.*, **34**, 2817 (1969)
- (6) M. BERGON et J. P. CALMON, *C. R. Acad. Sci.*, **273**, 181 (1971)
- (7) A. CHANEY et M. J. ASTLE, *J. Org. Chem.*, **16**, 57 (1951)
- (8) S. GELIN et R. GELIN, *Bull. Soc. chim.*, **288** (1968)
- (9) N. L. BAULD, *J. amer. chem. Soc.*, **86**, 2305 (1964)
- (10) H. E. ZAUGG, A. D. SHAEFER, *J. amer. chem. Soc.*, **87**, 1857 (1965)
- (11) E. E. ERNSTBRUNNER, *J. chem. Soc.*, 1558 (1970)
- (12) R. A. MORTON, A. HASSAN, T. C. CALLOWAY, *J. Chem. Soc.*, 883 (1934)
- (13) C. BLOMBERG, H. H. GROOTVELD, T. H. GERNER et F. BICKELHAUPT, *J. organo-metal.*, **24**, 549 (1970)
- (14) C. BLOMBERG et H. S. MOSHER, *J. organométal.*, **13**, 519 (1968)
- (15) T. HOLM, *Acta chem. Scand.*, **23**, 579 (1969)
- (16) T. HOLM et I. CROSSLAND, *Acta chem. Scand.*, **25**, 59 (1971)
- (17) R. C. FUSON, B. C. Mc KUSICK et J. MILLS, *J. Org. Chem.*, **11**, 60 (1946)
- (18) Quels que soient le solvant : éther ou THF, la concentration du magnésien de 0,1 à 1M, l'halogène (Cl, Br), l'orientation est la même.
- (19) On trouve également des produits de coupure des β -dicétones 7 et de rétro-cétolisation des hydroxycétones 5, en faible quantité, dans les cas où 5 et 7 se forment. Les cétones éthyléniques $(CH_3, R_1)C=C(R_2)-CO-R_4$ qui proviendraient de la rétro-cétolisation de 6 n'ont jamais été observées.
- (20) Les analyses élémentaires et les spectres IR, RMN, masse, UV des composés obtenus sont en accord avec leurs structures.