

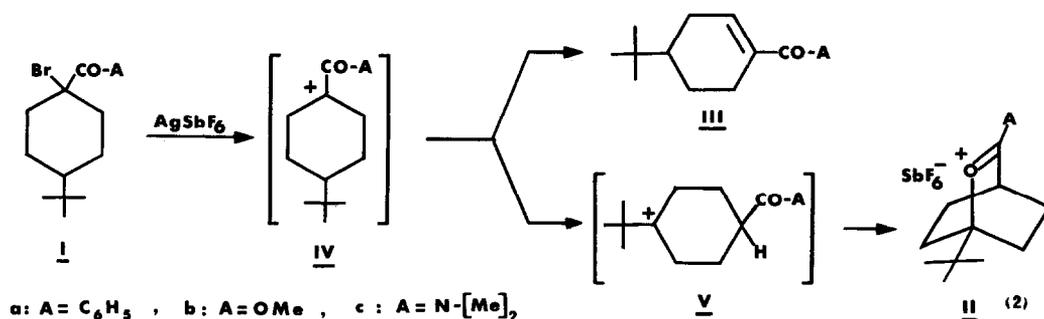
IONS  $\alpha$  CETO CARBONIUM : GENERALITE DE LEUR FORMATION ET ETUDE  
DE LEUR STABILISATION

J.P. BÉGUÉ, M. CHARPENTIER-MORIZE et C. PARDO

Groupe de Recherches N° 12, CNRS, 2 à 8 rue H. Dunant, 94-Thiais, France

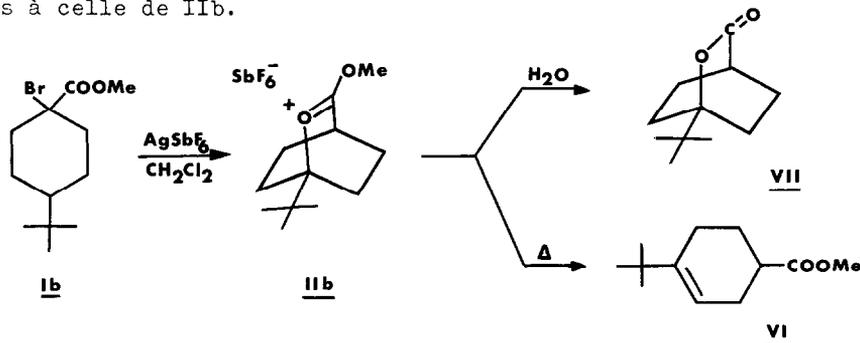
(Received in France 4 November 1971; received in UK for publication 8 November 1971)

Dans une note précédente nous avons rapporté que les deux isomères de cétones bromées Ia, en présence de  $\text{AgSbF}_6$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  conduisent au sel d'oxonium IIa avec un rendement de 90% (1). Depuis nous avons constaté que si la réaction est effectuée dans le nitrométhane, seule la cétone  $\alpha,\beta$  éthylénique IIIa se forme. L'obtention des composés II et III, à notre avis, ne peut s'interpréter que par la formation préliminaire de l'ion  $\alpha$  ceto carbonium IV qui se stabilise de deux manières différentes : soit par l'élimination d'un proton porté par un carbone adjacent au carbone chargé pour conduire à III, soit par migration d'hydrure (en une ou plusieurs étapes) menant à l'ion carbonium V tertiaire qui conduit au sel d'oxonium II stable.



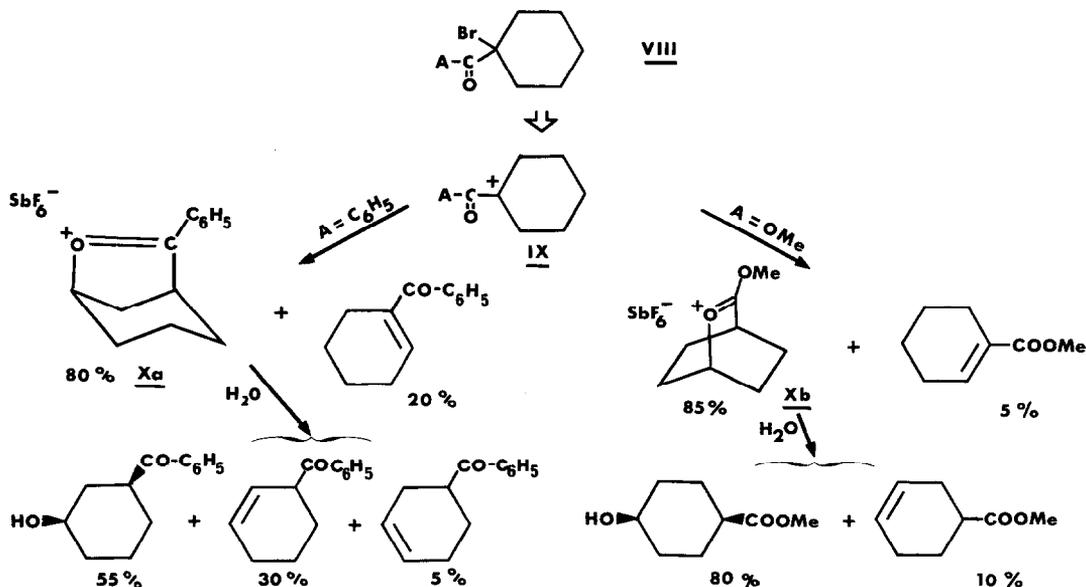
Nous nous sommes proposé de voir si la formation de l'ion IV est générale quel que soit A. C'est pourquoi nous avons préparé les esters bromés Ib et les amides bromés Ic (dans chaque cas un mélange des deux stéréoisomères) et les avons soumis à l'action de  $\text{AgSbF}_6$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Dans ces conditions, à partir de Ib et Ic les sels d'oxonium IIb et IIc sont obtenus avec respectivement 90 et 70% de rendement. La formation du composé carbonyle  $\alpha-\beta$  éthylénique n'a pu être mise en évidence qu'à partir de Ic. IIb a été caractérisé par son analyse, son spectre RMN ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ;  $\delta = 4,45$  ( $\text{OCH}_3$ );

3,25 (1 H); 2,15 4 CH<sub>2</sub>; 1,15 (tBu)) et par ses propriétés chimiques : il évolue au sein du milieu réactionnel en conduisant à VI identifié par IR, RMN, son hydrolyse le transforme en lactone VII identique à celle décrite récemment dans la littérature (3). Quant à IIc il n'est identifié à l'heure actuelle que par son analyse centésimale et ses propriétés spectrales analogues à celle de IIb.



Ces résultats montrent que l'action de AgSbF<sub>6</sub> sur les composés I engendre quel que soit A la formation de l'ion carbonium α carbonylé IV qui, lorsqu'il se stabilise par migration d'hydrure conduit toujours aux sels d'oxonium II.

On pouvait se demander si ce mode de stabilisation n'était pas dû à la présence d'un groupement tBu en 4 qui stabilise l'ion V. C'est pourquoi nous avons étudié la réactivité de VIIIa et VIIIb en présence de AgSbF<sub>6</sub> dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Le schéma suivant résume les résultats obtenus.



Les composés résultant de l'hydrolyse des sels d'oxonium Xa et Xb ont été identifiés par leurs propriétés spectrales et par corrélations chimiques.

Le comportement de IXb est analogue à celui de IVb. Par contre celui de IXa est différent de celui de IVa puisqu'il conduit non plus à un sel d'oxonium oxa bicyclo (2-2-2) octane mais à un sel d'oxonium oxa bicyclo (3-2-1) octane (4).

L'ensemble des résultats mentionnés dans cette note permet de tirer deux conclusions :

- 1°) le passage par un ion  $\alpha$  céto carbonium semble général lors de la déshalogénéation d'un composé carbonylé  $\alpha$  bromé par  $\text{AgSbF}_6$ .
- 2°) le mode de stabilisation de cet ion est influencé par trois facteurs au moins : le solvant (différence de réactivité de Ia dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et  $\text{NO}_2\text{CH}_3$ ), la nature de A (différence de la nature des sels d'oxonium obtenus à partir de VIIIa et VIIIb), le squelette carboné (différence de la nature des sels d'oxonium obtenus à partir de Ia et VIIIa).

En dehors des problèmes mécanistiques que posent ce travail, il faut noter que ces déshalogénations présentent un intérêt synthétique puisqu'elles permettent, par l'intermédiaire des sels d'oxonium obtenus, de fonctionnaliser de façon spécifique le cycle cyclohexanique en position 3 ou 4.

Nous poursuivons activement cette étude tant pour préciser les mécanismes que pour l'application synthétique due à la réactivité des sels d'oxonium.

#### Notes et Références

- (1) J.P. Bégulé et M. Charpentier-Morize, *Angew.Chem.Ed.Int.*, 1971, 10, 327.
- (2) Cette écriture ne préjuge en rien de la structure exacte de cet ion.
- (3) G.P. Kugatova-Chemiakina et V.B. Berzin, *J.Organ.Chim.Russ.*, 1971, 7, 290.
- (4) Des sels d'oxonium oxa bicyclo (3-2-1) octane ont été postulés à plusieurs reprises comme intermédiaires pour expliquer la formation de composés cyclohexaniques 1-3 obtenus lors de réactions de Friedel et Craft à partir du cyclohexène ou de la  $\Delta^9$  octaline, (5).
- (5) G.A. Olah, "Friedel-Crafts and related reactions", Tome III, p. 1066 à 1077.