

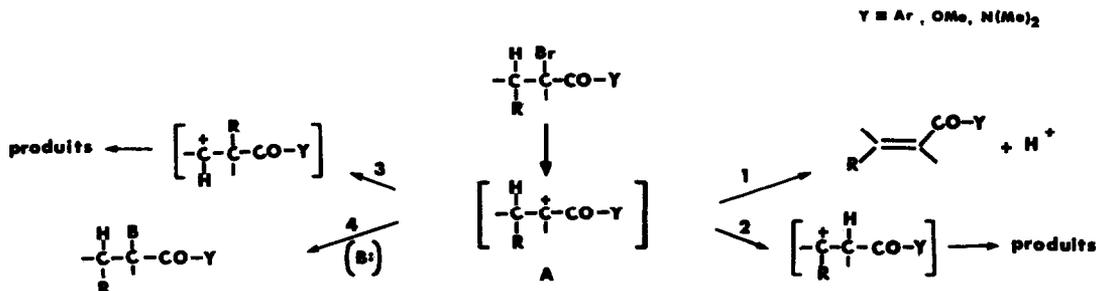
IONS α CETO-CARBONIUMS : TRANSPOSITION ET REACTION AVEC UN NUCLEOPHILE

D. BAUDRY et M. CHARPENTIER-MORIZE

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

(Received in France 15 May 1972; received in UK for publication 18 May 1972)

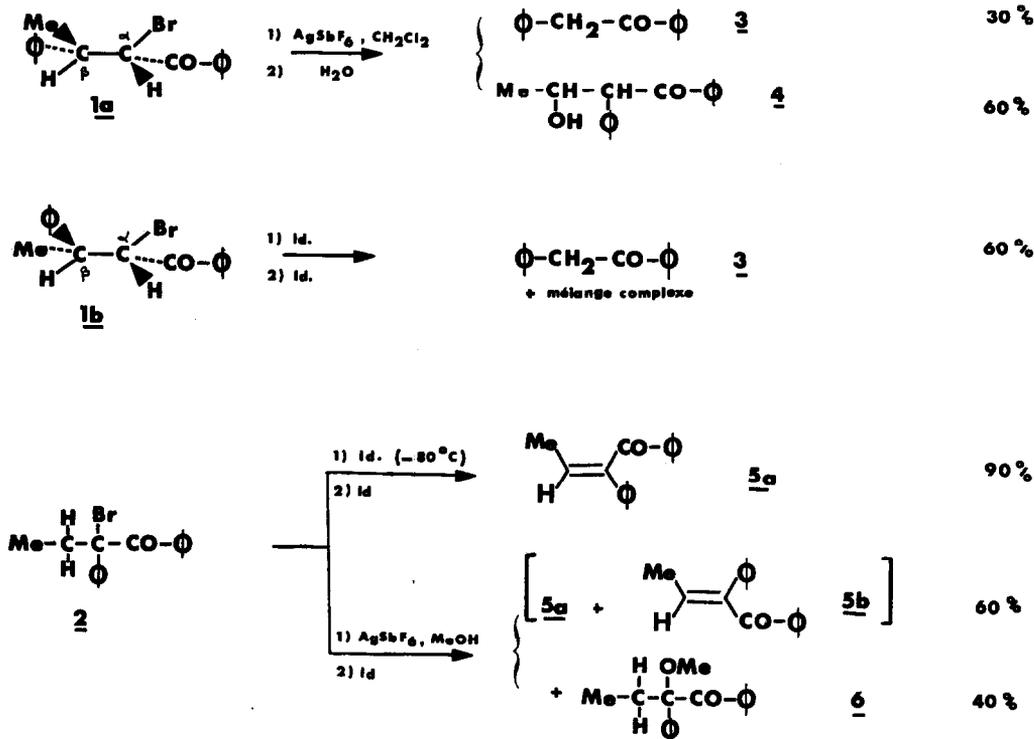
Il a été constaté dans des travaux antérieurs de notre laboratoire que la nature des produits obtenus lors de la déshalogénéation par AgSbF_6 de certains composés carbonylés α -bromés s'interprète aisément si l'on admet le passage intermédiaire par un ion α -cétocarbonium A (1)(2)(3)(4). Selon la nature de Y, du squelette carboné et du solvant, deux processus d'évolution de l'ion (A) avaient été mis en évidence : soit élimination d'un proton (voie 1), soit migration d'hydrure pour conduire à un ion carbonium plus stable (voie 2). Nous avons pensé qu'il devait être possible de mettre en évidence, à partir de composés de structure convenablement choisie, d'autres processus d'évolution de l'ion (A), notamment la migration d'un radical R (voie 3) ou l'addition d'un nucléophile (voie 4).



A notre connaissance, dans le cas d'un ion α cétocarbonium, la migration d'un radical R n'avait été constatée que dans des cas particuliers (5)(6); quant à l'addition d'un nucléophile, seule avait été observée la capture d'un ion hydrure (7).

Pour cette étude, nous avons choisi les modèles 1a, 1b et 2. Les cétones 1a et 1b (8) étaient susceptibles de donner la migration du radical phényle connu pour être un bon groupement migrateur. Quant à la cétone 2, l'ion A résultant devait être stabilisé par le groupement phényle et l'on pouvait espérer qu'on éviterait la migration d'hydrure puisque d'après les travaux de Singh et Kagan (9) un ion α cétocarbonium $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}\overset{+}{\text{C}}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-CO-}$ est plus stable que l'ion carbonium $\text{CH}_3\text{-}\overset{+}{\text{C}}\text{H-CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-CO}$: seuls les processus d'évolution 1 et 4 restaient donc à priori en compétition.

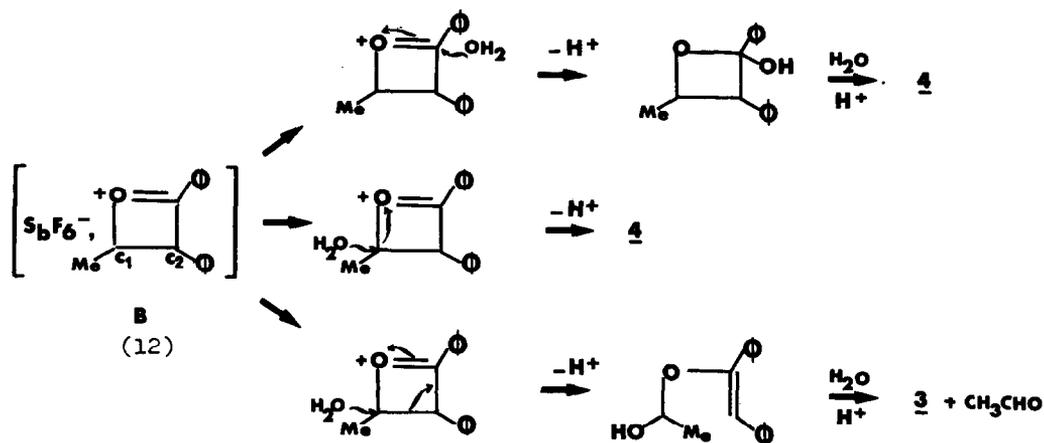
Le schéma suivant résume les résultats obtenus; sauf indication, les réactions ont été effectuées à température ambiante.



La cétone 1a conduit à un mélange des composés 3 et 4 (pour 4, proportions égales des deux diastéréoisomères caractérisés par leurs propriétés spectrales et leur déshydratation en 5b composé décrit (10)). Dans les deux cas, aucune cétone α - β éthylénique n'a pu être mise en évidence.

La formation tant de 3 que de 4 implique une migration du phényle de la position β à la position α , ce qui est conforme à nos prévisions. Il est probable qu'après transposition et avant hydrolyse, les déshalogénations mènent à un ou deux sels d'oxonium (possibilité d'isomérisie cis-trans) de structure B, en effet le produit réactionnel brut possède les mêmes propriétés de solubilité que les sels d'oxonium précédemment isolés (2)(3) et son spectre RMN présente un groupement méthyle à champ faible et un massif aromatique fortement perturbé. Comme l'indique le schéma ci-dessous, l'hydrolyse de B selon différents processus représentés par les flèches permet de rendre compte de la formation de 4 et 3. Les deux premiers mécanismes conduisant à 4 ont déjà été mis en évidence dans le cas de sels d'oxonium (11). Quant à la fragmentation conduisant à 3 et à de l'acétaldéhyde (caractérisé

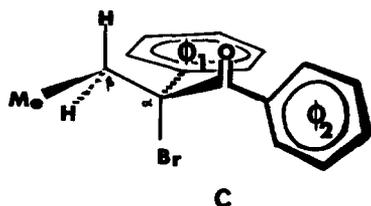
par CPG dans le milieu réactionnel) elle ne peut s'effectuer que par hydrolyse de B et non à partir de 4 dont les deux diastéréoisomères sont stables dans le milieu réactionnel.



Si les déshalogénations s'effectuent effectivement par l'intermédiaire de B, seule la différence de configuration des carbones C_1 et C_2 serait susceptible d'être responsable de la formation de 4 à partir de la et non à partir de lb; cependant avec les données actuelles nous n'expliquons pas cette influence.

Considérons maintenant les résultats obtenus lors de la déshalogénéation de 2.

Lorsque le solvant est le chlorure de méthylène et lorsque la réaction est effectuée à -80°C 2 conduit stéréospécifiquement à 5a. Si on laisse remonter la température, 5a s'isomérise dans le milieu réactionnel en 5b, vraisemblablement par l'intermédiaire d'un complexe d'argent. Pour expliquer cette stéréospécificité conduisant à l'isomère le moins stable, nous admettons que l'état de transition ressemble à la conformation C dans laquelle



- l'une des liaisons $C_p\text{-H}$ est antipériplanaire à la liaison $C_u\text{-Br}$

- θ_1 est perpendiculaire au plan $C_\beta C_\alpha Br$, car les orbitales π stabilisent la charge positive qui se développe
- le carbonyle est antipériplanaire à $C_\alpha Br$ ce qui permet par l'intermédiaire des orbitales p de l'oxygène une certaine stabilisation de la charge se développant sur C_α
- le groupement méthyle se trouve le plus éloigné possible de θ_1

Lorsque le solvant utilisé est le méthanol, la déshalogénéation de 2 conduit à 40% de l' α -méthoxycétone 6 caractérisée par ses propriétés spectrales. La formation de 6 ne peut s'interpréter que par addition du méthanol sur l'ion α céto-carbonium résultant de l'ionisation de la liaison C-Br. Donc selon nos prévisions, dans le cas où l'ion (A) est stabilisé par un groupement phényle, il évolue selon les voies 1 et 4.

Pour préciser le mécanisme de la solvolysé de cétones α -halogénées comportant le passage par un ion α céto-carbonium nous étudions la stéréochimie de la substitution sur d'autres modèles.

L'ensemble des résultats rapportés ici, joint à ceux décrits précédemment (2)(3) concourt à montrer qu'en présence d' $AgSbF_6$ une cétone α bromée subit l'ionisation de la liaison C-Br avec un départ de Br^- .

Notes et références

- (1) D. BAUDRY, J.P. BÉGUÉ et M. CHARPENTIER, Bull.Soc.chim.Fr., 1971, 1416.
- (2) J.P. BÉGUÉ et M. CHARPENTIER, Angew.Chem.Ed.Int., 1971, 10, 327.
- (3) J.P. BÉGUÉ, C. PARDO et M. CHARPENTIER, Tetrahedron Letters, 1971, 4737.
- (4) Nous ne discuterons pas ici de la nature exacte du mécanisme réactionnel des réactions décrites antérieurement, notamment si l'ion α céto-carbonium existe avec une charge positive entière sur le carbone en α du carbonyle comme un véritable intermédiaire ionique ou si le départ de l'halogène est plus ou moins assisté par un phénomène de participation.
- (5) H.O. HOUSE et D.J. REIF, J.amer.chem.Soc., 1955, 77, 6525.
- (6) O.E. EDWARDS et T. SAND, Canad.J.Chem., 1969, 47, 3489.
- (7) K. OKAMOTO, I. NITTA et H. SHINGU, Bull.Chem.Soc.Jap., 1969, 42, 1464.
- (8) Par déshydrobromation en présence de bicarbonate de potassium en suspension dans le DMSO à reflux (conditions d'élimination trans E2), il a été possible de déterminer les configurations des cétones 1a et 1b : 1b conduit en 1/2 h. à la cétone Z benzoyl-1 phényl-2 méthyl-2 éthylène; 1a, dans le même temps, ne conduit pas à l'isomère E mais s'isomérisé en 1b.
- (9) S.P. SINGH et J. KAGAN, J.amer.chem.Soc., 1969, 91, 6198.
- (10) R. BRESLOW, J. LOCKHART et A. SMALL, J.amer.chem.Soc., 1962, 84, 2793.
- (11) S. HÜNIG, Angew.Chem.Ed.Int., 1964, 3, 548.
- (12) Cette écriture ne préjuge en rien de la répartition de la charge.