

DESHYDROGENATION DE CETONES SATUREES PAR DDQ : SON UTILISATION DANS LA
SYNTHÈSE DES SELS DE PYRYLIUM A PARTIR DE PENTANEDIONES-1,5.

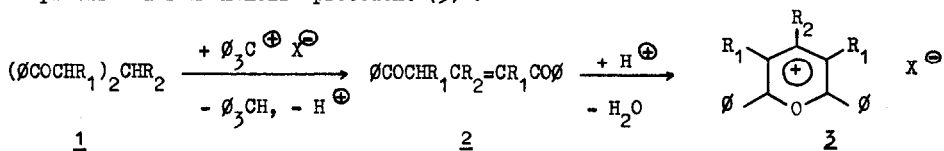
par J. CARRETTO et M. SIMALTY

E.N.S., 5 rue Boucicaut, 92260 - FONTENAY aux ROSES , FRANCE

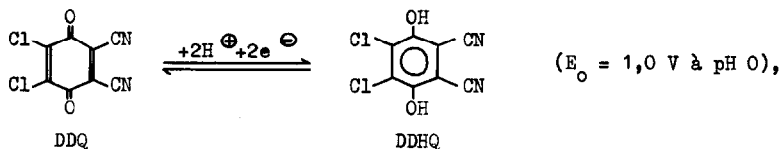
C.N.R.S., Groupe de Recherche n°12, 2 rue H. Dunant, 94320 - THIAIS, FRANCE.

(Received in France 18 July 1973; received in UK for publication 23 July 1973)

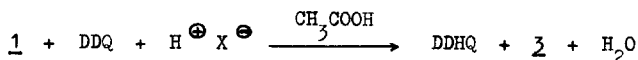
Lors de travaux antérieurs, nous avons montré que les δ -dicétone saturées sont des matières premières de choix pour la synthèse des sels de pyrylium (1) (2). Sous l'action de certains oxydants tels que le cation triphénylméthyle, le brome ou l'iode, elles peuvent en effet subir une déshydrogénation qui conduit à une δ -dicétone éthylénique, pseudobase du cation pyrylium correspondant. Le mécanisme d'une telle oxydation par le perchlorate de trityle a été précisé dans un mémoire précédent (3) :



La dichloro-2,3 dicyano-5,6 quinone-1,4 (DDQ) ayant un potentiel d'oxydo-réduction élevé en milieu acide



nous avons utilisé cette quinone, en présence d'acide fort, pour obtenir des sels de pyrylium à partir de pentanediones-1,5 :



Ces synthèses ont été réalisées dans l'acide acétique, en présence d'un excès de quinone et

d'acide fort. Au bout d'un temps de chauffage à reflux d'une heure environ, on observe en général un début de précipitation de l'hydroquinone (DDHQ est nettement moins soluble que DDQ (5)) qui s'accroît au refroidissement. Après filtration, le sel de pyrylium est précipité par addition d'éther et recristallisé. Les sels ont été identifiés par spectrométrie IR et UV et, le cas échéant, par identification aux produits connus. Dans les cas où la comparaison entre la méthode au perchlorate de trityle (2) et la méthode utilisant DDQ était possible, il a été constaté que les rendements étaient du même ordre. Le tableau indique les résultats obtenus par la dernière méthode :

$\text{DDQ} + (\text{O} \text{COCHR}_1)_2\text{CHR}_2 + \text{H}^{\oplus} \text{X}^{\ominus} \longrightarrow \text{Pyrylium}^{\oplus} \text{X}^{\ominus} + \text{DDHQ} + \text{H}_2\text{O}$							
X^{\ominus}	ClO_4^{\ominus}				HSO_4^{\ominus}		$\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^{\ominus}$
R_1	\emptyset	CH_3	H	H	\emptyset	H	H
R_2	H	H	COOEt	\emptyset	H	\emptyset	\emptyset
Rendement %	65	15	70	50	45	30	30

Par action de DDQ sur 1 dans l'acide acétique sans acide fort, le cation pyrylium 2 ne se forme qu'en quantité extrêmement faible décelable seulement par la fluorescence qu'il provoque. Cependant, l'action oxydante de la quinone sur la δ -dicétone saturée a lieu : une étude de l'évolution du milieu réactionnel par chromatographie en phase gazeuse (*) a permis, en effet, de mettre en évidence la présence de δ -dicétone éthylénique dans les deux exemples considérés, $(\text{O} \text{COCH}_2)_2\text{CH}\emptyset$ et $(\text{O} \text{COCH}\emptyset)_2\text{CH}_2$. A ce propos, deux points sont à préciser :

-- Il a été vérifié que la δ -dicétone 2, décelée par CPG, ne provenait pas des traces d'acétate de pyrylium dont l'existence a été signalée plus haut.

-- Dans les conditions de l'expérience, la quantité de 2 augmente au début, atteint une valeur maximum au bout d'une heure environ, puis reste sensiblement constante par rapport à la quantité de 1. Il semble donc qu'en l'absence d'ions H^{\oplus} la déshydrogénation par DDQ soit équi-

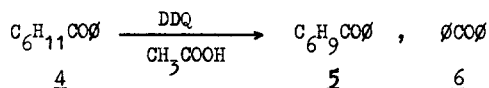
(*) colonne de OV-1 à 5% sur Chromosorb W, longue de 2 m.

Gaz vecteur : hélium. Produits en solution dans l'éther ou l'acétonitrile.

Températures : four : 240°C injecteur : 290°C catharomètre : 280°C

librée. L'addition d'acide fort aurait pour double effet de catalyser l'action oxydante de la quinone (5) et de cycliser la dicétone éthylénique 2 en cation pyrylium 3 en déplaçant l'équivalent libre.

Une cétone simple, incapable de se cycliser en noyau pyrylium, la cyclohexylphénylcétone 4, nous a permis, en utilisant la même technique (*) de confirmer la possibilité de catalyse de l'action oxydante de DDQ par les ions H^+ . L'action de la quinone sur 4 conduit à la formation de cyclohexényl-1 phénylcétone 5 et de benzophénone 6, terme de la déshydrogénation :



La réaction effectuée dans l'acide acétique seul démarre au bout d'une demi-heure environ, donne naissance à des quantités croissantes des produits 5 et 6 mais se montre incomplète : même après quinze heures de chauffage, il reste une proportion importante de cétone de départ 4 (la concentration globale en cétones 4, 5, et 6 est de l'ordre de 10 %, le reste étant constitué par des résines qui pourraient provenir de la formation intermédiaire de la diène $C_6H_7CO\emptyset$).

Dans l'acide acétique contenant quelques gouttes d'acide perchlorique à 70 %, par contre, la réaction démarre en quelques minutes (le temps de dissoudre DDQ et 4) et, très rapidement, on observe la disparition de la cyclohexylphénylcétone 4 et la formation presque exclusive de benzophénone 6 (environ 30 % de 6 au bout de une heure et demie) (voir le graphique).

Dans la synthèse des sels de pyrylium à partir de pentanediones-1,5, l'action déshydrogénante de DDQ, ou plutôt de sa forme protonée plus active, permettrait donc d'obtenir intermédiairement les pentenediones-1,5 ; il est bien connu qu'en milieu acide ces dernières se transforment en cations hétérocycliques (6).

L'utilisation de la dichloro-2,3 dicyano-5,6 quinone-1,4 devrait donc permettre d'obtenir, à partir d'une δ -dicétone 1 donnée, le cation pyrylium correspondant associé à de nombreux anions faiblement basiques.

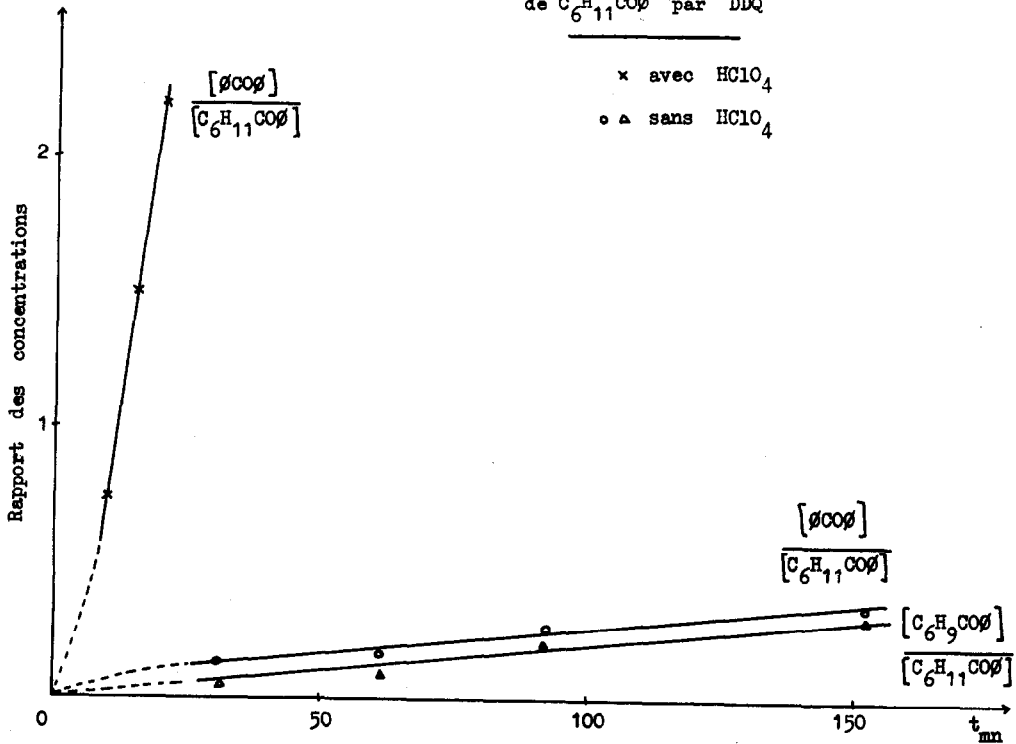
(*) CPG sur une colonne de SE 30 à 10 % sur Chromosorb W, longue de 2,5m.

Gaz vecteur : hélium. Produits en solution dans l'éther.

Températures : four : 180°C injecteur : 275°C catharomètre : 265°C

Graphique : démarrage de la réaction de déshydrogénation

de $C_6H_{11}CO\phi$ par DDQ



Nous remercions vivement Mademoiselle B. Tchoubar pour les fructueuses discussions que nous avons eues avec elle.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) M. SIEMIATYCKI et R. FUGNITTO, Bull. Soc. chim. France, 1961, p. 538.
- (2) M. SIMALTY et J. GARRETTO, Bull. Soc. chim. France, 1966, p. 2959.
- (3) J. GARRETTO, S. SIB et M. SIMALTY, Bull. Soc. chim. France, 1972, p. 2312.
- (4) J. THIELE et F. GUNTHER, Ann. Chem., 1906, 349, 45.
- (5) D. WALKER et J.D. HIEBERT, Chem. Rev., 1967, 67, 153.
- (6) J. A. BERSON, J. Amer. chem. Soc., 1952, 74, 358.