

CONDENSATIONS ARYNIQUES D'ENOLATES DE CETONES. X*
CAS DES CETONES $\alpha\beta$ ETHYLENIQUES

J. J. BRUNET, M. ESSIZ et P. CAUBERE
Laboratoire de Chimie Organique I, Université de Nancy I
Case Officielle n° 140 - 54037 NANCY CEDEX (France)

(Received in France 22 January 1974; received in UK for publication 29 January 1974)

Une récente publication de SAMMES et WALLACE (1), concernant la condensation, sur le benzyne, d'énolates de composés carbonylés $\alpha\beta$ insaturés, nous conduit à rapporter ici quelques uns des résultats que nous avons obtenus dans ce domaine.

Le but de la présente note, qui concerne la condensation d'énolates de cétones $\alpha\beta$ éthyléniques sur le benzyne, est de montrer que ces réactions ne conduisent pas exclusivement aux dérivés naphthaléniques (1) et qu'elles s'effectuent par un mécanisme analogue à celui que nous avons décrit dans le cas des cétones saturées (2, 3).

Cas de l'oxyde de mésityle

Les énolates sont préparés par action de NaNH_2 sur la cétone à 50°C, ou mieux, de la base complexe $\text{NaNH}_2\text{-t.BuONa}$ (4), ce qui permet d'opérer à des températures moins élevées (35-40°C). Dans des conditions analogues à celles que nous avons antérieurement mises au point (2, 3), l'énolate de l'oxyde de mésityle se condense sur le benzyne (engendré à partir du bromobenzène) et conduit (schéma I) à 5, 6, 9 et 12 (5) (pratiquement exempts de produits de crotonisation de la cétone de départ).

Nous avons réalisé une série d'expériences, dans le THF ou le DME, entre -10°C et 60°C. Pour des temps de réaction de 20 h, le rendement global (calculé par rapport au bromobenzène), est de l'ordre de 75-85 % (à -45°C, il n'est plus que de 12 %).

Quelles que soient les conditions utilisées, le rapport $(5+6)/(9+12)$ reste pratiquement constant (voisin de 30/70) et les proportions relatives de 5 et 6 varient peu ; par contre, on constate que le rapport $12/9$ augmente avec la température (de 1/30 à -45°C à 25/75 à 60°C).

Ces observations tendent à montrer que 12 est formé à partir de 8 par l'intermédiaire de 10 et 11, ce dernier se transformant en naphthalène au cours

du traitement (1). Cette hypothèse est confirmée par le fait que la même réaction, effectuée en 40 h à 30°C dans le HMPT (solvant favorisant le passage $8 \rightarrow 10$ (6)), conduit (Rdt global = 85 %) à un mélange contenant $\underline{5}$, $\underline{6}$, $\underline{9}$ et $\underline{12}$ dans les proportions relatives $(\underline{5}+\underline{6})/(\underline{9}+\underline{12}) = 33/67$ et $\underline{12}/\underline{9} = 52/15$.

Les résultats obtenus antérieurement avec les énolates de cétones aliphatiques et alicycliques (2, 3) nous conduisent à proposer le mécanisme du schéma I.

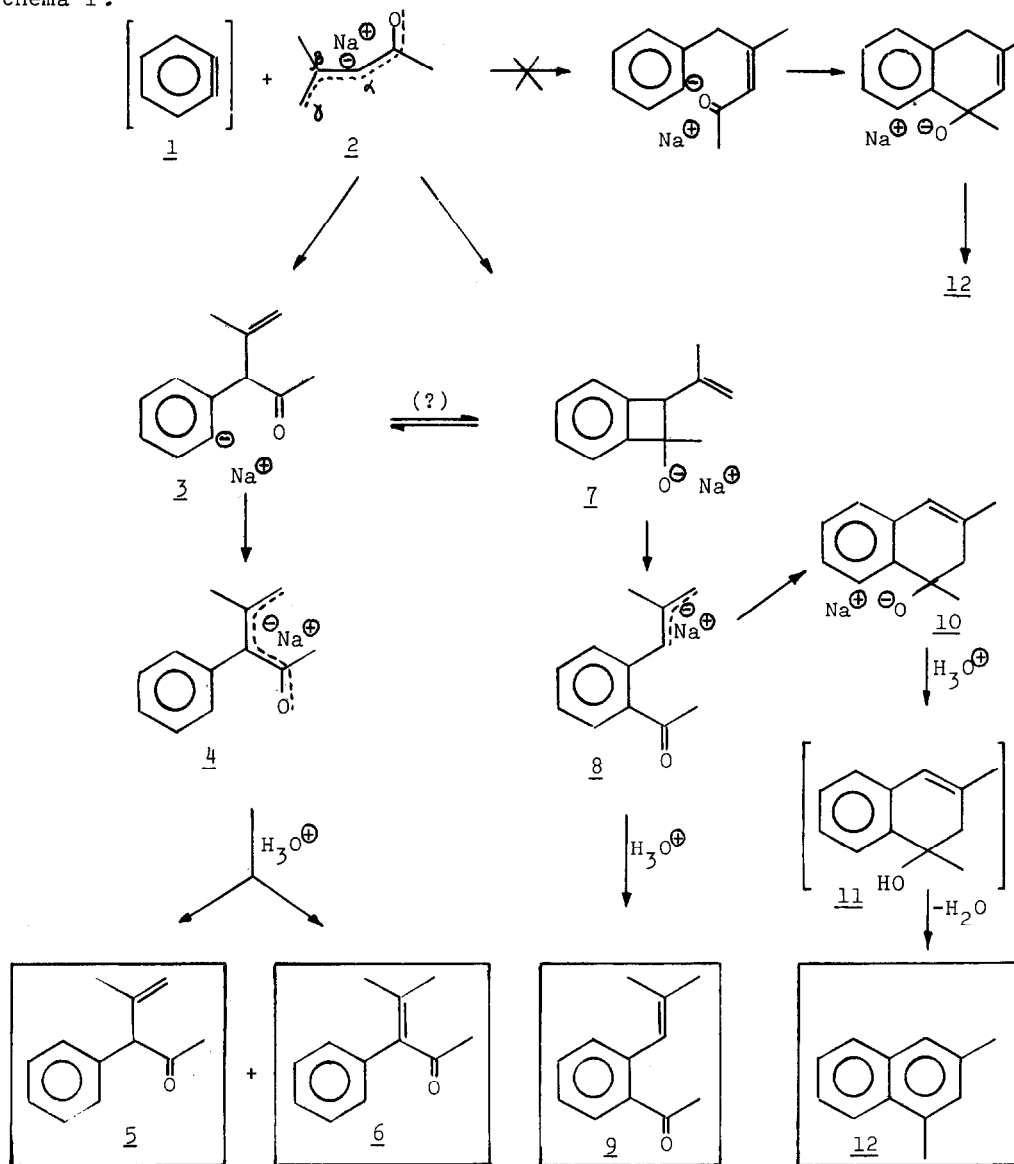


Schéma I

La formation de 12 par attaque du carbone en γ de l'énolate sur 1 paraît peu probable (7, 8).

L'alcoolate 7 est trop instable pour permettre d'isoler l'alcool correspondant et l'ouverture $7 \rightarrow 8$ est totale.

Cas de la benzylidène acétone

La condensation, à 45°C, dans le THF, de l'énolate de la benzylidène acétone sur le benzyne (engendré comme précédemment), conduit essentiellement à la phényl-3 tétralone-1 17 avec un rendement de 55-60 %. On note également la présence, en traces, de deux produits non identifiés pour l'instant. Contrairement au cas de l'oxyde de mésityle, on observe la formation non négligeable de produits de crotonisation. La benzylidène acétone ne possède qu'un site d'énolisation et la formation de phényl-3 tétralone-1 s'effectue par le mécanisme du schéma II.

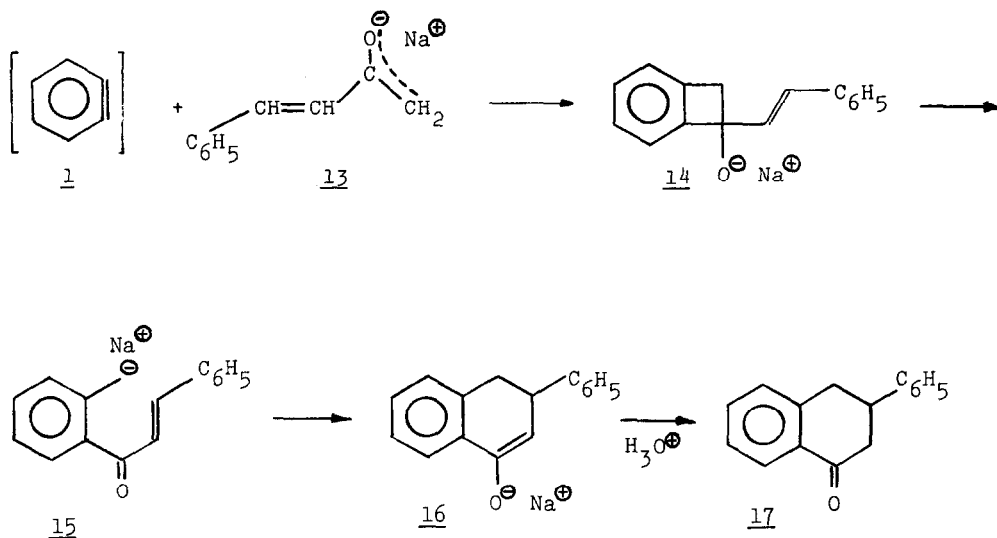


Schéma II

Ces résultats montrent que le comportement des énolates de cétones $\alpha\beta$ éthyléniques vis-à-vis du benzyne présente une analogie certaine avec celui des énolates de cétones saturées ou aromatiques (2, 3).

Les travaux que nous poursuivons actuellement tendent à généraliser ces résultats et à montrer leur intérêt en synthèse ; ils feront l'objet de prochains mémoires.

BIBLIOGRAPHIE

- * Partie IX : P. CAUBERE, G. GUILLAUMET et M.S. MOURAD, Bull. Soc. Chim. Fr. (sous presse)
- (1) P. G. SAMMES et T. W. WALLACE, Chem. Comm. 524 (1973)
- (2) P. CAUBERE et G. GUILLAUMET, Bull. Soc. Chim. Fr. 4643 et 4649 (1972)
- (3) P. CAUBERE, M.S. MOURAD et G. GUILLAUMET, Tetrahedron, 29, 1843, 1851, 1857 (1973) et références citées
- (4) P. CAUBERE et G. COUDERT, Bull. Soc. Chim. Fr. 2234 (1971) et références citées
- (5) Tous les composés préparés dans ce travail présentent une analyse centésimale et des caractéristiques spectrales (IR, RMN, UV) en accord avec les structures annoncées. 5, 6, 12 et 17 sont décrits dans la littérature réf. (9), (10) et (11).
- (6) H. NORMANT, Bull. Soc. Chim. Fr. 791 (1968)
- (7) J.M. CONIA, Record. Chem. Prog. 24, 48 (1963)
- (8) M.E. TRAN HUU DAU, M. FETIZON et NGUYEN TRONG ANH, Tetrahedron Letters, 851 (1973)
- (9) A.P. MANZARA, Thèse à la Case Western University (1972)
- (10) O. KRUBER et R. OBERKOBUSCH, Chem. Ber. 84, 826 (1951)
- (11) J.P. QUILLET, A. DUPERRIER et J. DREUX, Bull. Soc. Chim. Fr. 255 (1967)