

SYNTHÈSE DU PERCHLORATE DE CHROMYLIUM
ET DE SES DERIVES ALKYLES OU ARYLES EN POSITION 3

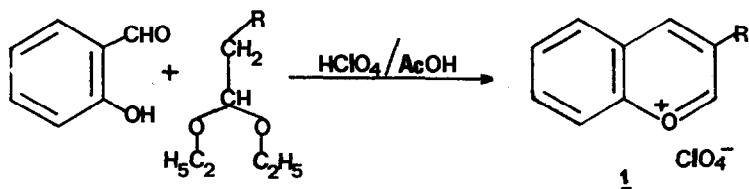
Patrick BOUVIER*, Jean ANDRIEUX et Darius MOLHO

Laboratoire de Chimie Appliquée aux Corps Organisés
Muséum National d'Histoire Naturelle, 63 rue Buffon - 75005 - Paris.

(Received in France 5 February 1974; received in UK for publication 12 February 1974)

La synthèse des sels de chromylium 1 est assez délicate, la seule méthode satisfaisante consiste à traiter les Δ -3 chromènes, eux-mêmes difficilement accessibles (1), par une quantité stoechiométrique de perchlorate de triphényl-méthyle dans l'acétonitrile (2). On peut s'étonner que la méthode classique d'obtention des sels de flavylium par condensation d'aldéhydes salicyliques et d'acétophénonnes n'ait pas été généralisée à la synthèse des sels de chromylium non substitués en position 2. Effectivement, Decker et Feltenberg (3), puis Le Fèvre (4), voulant préparer le sel de chromylium lui-même par condensation de l'aldéhyde salicylique avec l'acétaldéhyde, en milieu acide, n'obtenaient que des résines. De même, la méthode de synthèse, en milieu anhydre, des perchlorates de flavylium que nous avons décrite (5) n'est pas généralisable aux perchlorates de chromylium par suite de l'autocondensation de l'aldéhyde aliphatique.

Il nous a semblé que cette condensation deviendrait possible en bloquant l'aldéhyde de départ, par exemple, sous forme d'acétal.



Nous avons en effet obtenu, avec de bons rendements, les perchlorates de chromylium 1, réunis dans le tableau, qui pour la plupart étaient inconnus dans la littérature, par condensation, en quantités sensiblement équimoléculaires, de divers acétals d'aldéhydes aliphatiques avec l'aldéhyde salicylique, à -5°C , en présence d'une solution acétique d'acide perchlorique anhydre contenant 5 % d'anhydride acétique.

TABLEAU

N°	R	Couleur, F. °C*	Rdt %	R.M.N.** δ ppm (CDCl ₃ -TFA, TMS référence interne) (9)	
				H ₂	H ₄
1a	-H (2)	ocre 196-198	65	9,95 m (2H)	Confondu avec les H aromatiques
1b	-CH ₃	jaune 72	90	9,76 m (2H)	2,77 s (3H)
1c	-CH ₂ -CH ₃	jaune d'or 109	97	9,68 m (2H)	1,5 t (3H), 3,16 q (2H) J = 7,5 Hz
1d	-(CH ₂) ₂ -CH ₃	orange clair 90	96	9,67 m (2H)	1,14 t (3H), 1,97 sext. (2H), 3,15 t (2H) J ₄ = 7 Hz J ₄ = 7,5 Hz
1e	-(CH ₂) ₃ -CH ₃	orange 97	90	9,63 m (2H)	0,98 t (3H) J = 7 Hz, 1,74 massif complexe (6H) 3,14 t (2H) J = 7,5 Hz
1f	-(CH ₂) ₄ -CH ₃	orange 99	80	9,64 m (2H)	0,91 t mal rés. (3H), 1,67 massif complexe (6H) 3,12 t (2H) J = 7,5 Hz
1g	-(CH ₂) ₇ -CH ₃	paillettes jaunes 76	82	9,63 m (2H)	0,88 t mal rés. (3H), 1,68 massif complexe (12H) 3,13 t (2H) J = 7,5 Hz
1h	-(CH ₂) ₈ -CH ₃	paillettes jaunes 74	80	9,53 m (2H)	0,87 t mal rés. (3H), 1,63 massif complexe (14H) 3,07 t (2H) J = 7,5 Hz
1i	-(CH ₂) ₉ -CH ₃	paillettes jaunes 88	85	9,65 m (2H)	0,89 t mal rés. (3H), 1,64 massif complexe (16H) 3,12 t (2H) J = 7,5 Hz
1j	-C ₆ H ₅	jaune orangé 141	67	10,01 d J = 2Hz	9,88 d Confondu avec les H aromatiques

* Point de fusion avec décomposition, pris au microscope à platine chauffante Kofler.

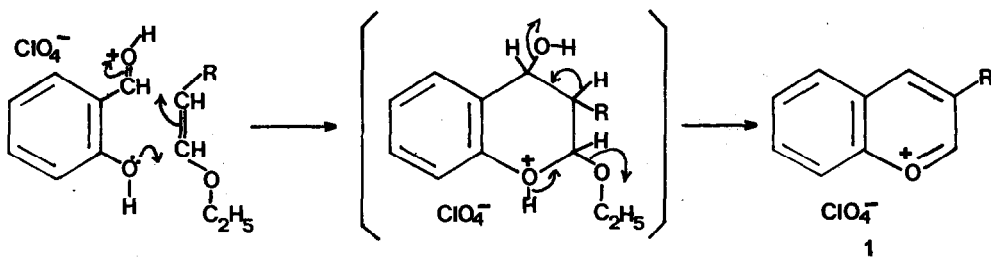
** s = singulet, d = doublet, t = triplet, q = quadruplet, sext. = sextuplet, m = multiplet.

*** Les microanalyses de tous ces composés sont en accord avec leurs formules brutes.

La solution acétique d'acide perchlorique anhydre est préparée en ajoutant goutte à goutte une solution aqueuse d'acide perchlorique à 70 % à l'anhydride acétique, fortement refroidi et en quantité nécessaire pour éliminer l'eau du milieu.

Quant aux acétals, ils ont été préparés par traitement des aldéhydes aliphatiques par l'éthanol en présence de chlorure de calcium, selon Adkins et coll. (6).

Le mécanisme de cette condensation impliquerait tout d'abord la formation en milieu acide, à partir de l'acétal, d'un éther d'énol (7) qui s'additionnerait ensuite sur l'aldéhyde salicylique protoné, selon le schéma :



Pour vérifier ce mécanisme, nous avons condensé l'éther d'énol de l'acétaldéhyde (éthyl-vinyl éther) avec l'aldéhyde salicylique et obtenu, avec un rendement satisfaisant, le perchlorate de chromylium 1a. Cependant, dans ce cas, la réaction est particulièrement exothermique et difficilement contrôlable, de sorte qu'il est préférable d'utiliser les acétals.

Les dégradations en spectrographie de masse des perchlorates de chromylium 1 étudiés présentent, outre des fragments de l'ion chromylium considéré, ceux correspondant au chromène et à la coumarine. Ces composés se forment, dans les conditions expérimentales, par un processus d'oxydation et de réduction des perchlorates de chromylium. Ce phénomène avait déjà été rencontré dans l'étude de la dégradation des perchlorates de flavylium (8). Au cours de la fragmentation des ions alkyl-3 chromylium on observe la coupure de la chaîne en position 3 avec transfert d'un atome d'hydrogène pour conduire, dans tous les cas, aux ions m/e 131 et 145. Ces fragments correspondent respectivement à l'ion chromylium et méthyl-3 chromylium ; le pic m/e 131 constitue d'ailleurs le pic de base des spectres de ces dérivés.(9).

Quant aux spectres infrarouges des perchlorates de chromylium étudiés, ils présentent tous trois bandes d'absorption d'intensité croissante à 1145 , 1110 et 1090 cm^{-1} dues à l'ion ClO_4^- , caractéristiques des perchlorates de chromylium.

Remerciements

Nous remercions très vivement Messieurs D.DAVOUST et J.RIVIERE pour la réalisation des spectres de R.M.N. et de masse, ainsi que Messieurs H.CUNHA et P.JOSSANG pour leurs conseils amicaux.

Bibliographie

- (1) - G.CANALINI, I.DEGANI, R.FOCHI et G.SPUNTA, Ann.Chim. (Roma), 1967, 57, 1045.
- (2) - I.DEGANI, R.FOCHI et C.VINCENZI, Boll.sci.Fac.Chim.industr.Bologna, 1965, 23, 21.
- (3) - H.DECKER et T.von FELLEBERG, Ann.Chem., 1909, 364, 21.
- (4) - R.J.W.LE FEVRE, J.chem.Soc., 1934, p.450.
- (5) - J.ANDRIEUX, J.AKNIN, C.DESCHAMPS-VALLET et D.MOLHO, C.R.Acad.Sci., Sér.C, 1970, 271, 90.
- (6) - H.ADKINS et E.W.ADAMS, J.amer.chem.Soc., 1925, 47, 1358.
- (7) - Organikum, 7ème Ed., Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1967, p.221.
- (8)a- J.ANDRIEUX, Thèse Doct.es-Sciences Physiques, Paris, 18 Déc.1972, N°CNRS A07922.
b- J.AKNIN, C.DESCHAMPS-VALLET et D.MOLHO, Soc.chim.Fr., Bimensuel, 1969,3b, p.6.
- (9) - Les spectres de masse ont été effectués sur un appareil Thomson Houston 208 , ceux de R.M.N. sur un appareil Varian A 60.