

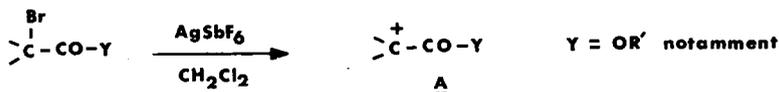
IONS α -CETOCARBENIUM ET ANALOGUES : FONCTIONNALISATION "A DISTANCE"
DE CHAINES ALIPHATIQUES (*)

D. BAUDRY, M. CHARPENTIER-MORIZE, D. LEFORT et J. SORBA

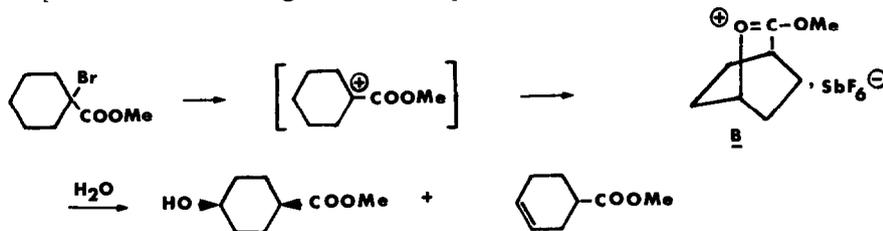
Groupe de Recherche n° 12, Laboratoires du CNRS, 2 à 8
rue H. Dunant, 94 - Thiais, France

(Received in France 24 May 1974; received in UK for publication 10 June 1974)

Lors de travaux antérieurs du laboratoire concernant la déshalogénéation de composés carbonylés α -bromés sous l'action de AgSbF_6 en solution dans CH_2Cl_2 , il a été postulé à plusieurs reprises la formation d'un ion α -cétocarbénium A (voir (1) et références citées).



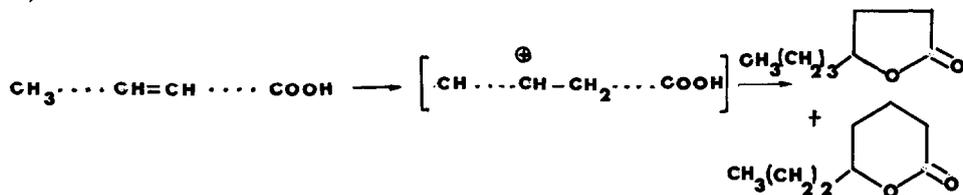
L'instabilité de ces ions entraîne souvent des migrations intramoléculaires, d'hydruure notamment, qui conduisent à des ions carbénium plus stables. Le carbone où la charge positive a migré peut alors réagir avec l'oxygène du carbonyle présent dans la molécule pour former un sel d'oxonium tel B, lequel par hydrolyse conduit à des alcools ou à des oléfines dont le groupement fonctionnel est distant, de plusieurs atomes de carbone, du carbone initialement porteur de l'halogène. L'exemple suivant (2) illustre ce processus :



Par ailleurs, il avait été montré au laboratoire et dans divers travaux rapportés dans la littérature (3)(4) qu'un ion carbénium créé sur l'un des atomes d'une chaîne longue paraffinique évolue souvent vers un ou plusieurs

(*) Ce travail a été effectué dans le cadre du contrat n° 72-70770 de la D.G.R.S.T. avec le Groupe de Recherches n° 12 du C.N.R.S.

autres ions carbénium plus stables (ou conduisant à des composés plus stables); ces équilibres s'effectuant par des migrations d'hydrure. Ainsi les acides 2, 4, 5 et 6 octoïques, en milieu sulfurique concentré, et à chaud, conduisent aux mêmes γ et δ lactones :



En confrontant l'ensemble de ces données, il nous a paru intéressant d'étudier la déshalogénéation d'esters ou d'acides aliphatiques α -bromés à longue chaîne, sous l'action de AgSbF_6 dans un solvant aprotique (5), avec la perspective de fonctionnaliser la chaîne aliphatique de façon régiosélective.

Nous rapportons ici deux de nos expériences : la déshalogénéation du bromo-2 décanoate de méthyle et de l'acide correspondant (7).

La réaction est effectuée dans le tétrachloroéthylène en présence respectivement de 1,2 et 2 équivalents de AgSbF_6 pour l'ester et l'acide. Le mélange réactionnel est chauffé à 80° pendant 1 heure, hydrolysé puis analysé. La déshalogénéation est plus lente dans le cas de l'ester que dans celui de l'acide.

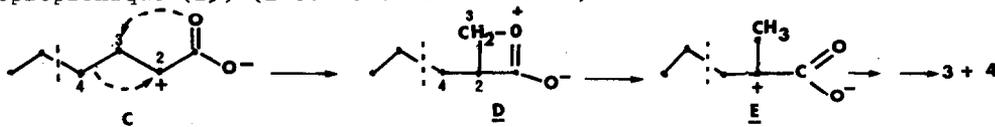
Le tableau résume les résultats obtenus. Les lactones ont été identifiées par comparaison avec des échantillons authentiques.

La lactone 1 a été oxydée (CrO_3) en $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-(\text{CH}_2)_3-\text{CO}_2\text{CH}_3$ identifié lui-même par CPG et Spectre de Masse. Les lactones 2 et 3 ont été identifiées par comparaison des chromatogrammes en phase gazeuse sur deux phases de polarité différentes et des spectres RMN et de Masse (17), avec ceux des échantillons authentiques. La lactone 4 a été identifiée par comparaison en CPG, sur deux phases, avec la lactone obtenue par réaction de AgSbF_6 , dans les conditions décrites plus haut, sur l'acide α -Br, α - CH_3 de même longueur de chaîne.

Nous ne pouvons pas dire, dans l'état actuel des choses, si le mélange est thermodynamique ou cinétique. En effet, nous avons constaté que, dans le milieu réactionnel 1 \longrightarrow 2 ce qui n'est pas du tout inattendu (3)(9). Par ailleurs, il est important de souligner que les composés éthyléniques obtenus, placés en milieu acide concentré, sont susceptibles à leur tour de se transformer en γ et δ lactones (3)(10)(11).

Les résultats que nous venons d'exposer confirment donc notre hypothèse de travail : la déshalogénéation par AgSbF_6 en milieu aprotique d'esters ou d'acides α -bromés à chaîne longue, suivie d'hydrolyse, permet de fonctionnaliser avec des rendements importants la chaîne paraffinique en position 5

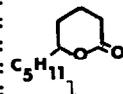
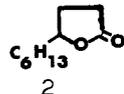
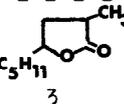
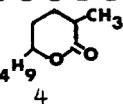
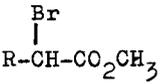
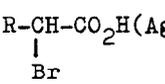
conjointement avec l'engagement de l'oxygène du carbonyle sur le carbone 3, puis D s'isomérise en E homologue de l'ion α -cétocarbenium stable $\text{CH}_3\text{-}\overset{+}{\text{C}}\text{-COO}^-$ se formant lors de la solvolyse, par l'oxyde d'argent aqueux, de l'acide α -bromopropionique (15) (1 et références citées).



A l'appui de ce mécanisme nous rappelons que seule la formation d'un sel d'oxonium à quatre chaînons analogue à D permet d'expliquer d'autres résultats obtenus par ailleurs mais dans des conditions réactionnelles identiques (16).

- (1) M. CHARPENTIER-MORIZE, Bull.Soc.chim., 1974, 343.
- (2) J.P. BEGUE, M. CHARPENTIER-MORIZE et C. PARDO, Tetrahedron Letters, 1971, 4737.
- (3) M.F. ANSELL et M.H. PALMER, J.chem.Soc., 1963, 2640.
- (4) a) P. FOUR et D. LEFORT, Tetrahedron Letters, 1968, 6143. b) P. FOUR, C.R.Acad.Sci. (C), 1971, 272, 1671. c) P. FOUR, Bull.Soc.chim., 1972, 4032.
- (5) Il a été montré (6) que dans un solvant protique le processus de la déshalogénéation ne comporte plus la formation d'ions α -cétocarbenium.
- (6) J.P. BEGUE et D. BONNET, Tetrahedron, 1974, 30, 141.
- (7) La déshalogénéation du bromo-2 méthyl-2 décanoate de méthyle a été également effectuée, elle est plus rapide et conduit à des résultats analogues.
- (8) R. LEMIEUX et E. von RUDLOFF, Canad.J.chem., 1955, 33, 1701.
- (9) A.P. DE JONGE, Rec.Trx.chim., 1965, 84, 668.
- (10) M.F. ANSELL et M.H. PALMER, Quart.Rev., 1964, 18, 211.
- (11) La δ -lactone 1 mise dans les conditions réactionnelles, c'est à dire en présence de AgSbF_6 et d'un acide α -bromé ayant un nombre de carbones différent de celui de la δ -lactone ne donne pas de γ ou δ -lactone α -méthylée mais seulement la γ -lactone 2.
- (12) P. BLANCHARD, R. FERRON et M. AUFFRET, Bull.Soc.chim., 1968, 1194.
- (13) Dans les conditions expérimentales décrites ici, l'acide ou l'ester méthylique α - β éthyléniques ne se transforment pas en lactones.
- (14) G.A. OLAH, Friedel-Crafts and related reactions, 1964, Inter Sc., N.Y., vol. II, chp. 28, p. 1211.
- (15) Lors de la déshalogénéation de l'ester méthylique, la fonction ester s'hydrolyse très vraisemblablement (température relativement élevée et présence d'eau, aucune précaution n'ayant été prise pour éliminer cette dernière, et donc également de HSbF_6).
- (16) D. BAUDRY et M. CHARPENTIER-MORIZE, Tetrahedron Letters, 1972, 2561.
- (17) Les Spectres de Masse ont été exécutés à l'Institut de Chimie de l'Université de Strasbourg sous la responsabilité de R. WOLFF que nous remercions vivement.

ou 6.

R =					composés éthyléniques:
CH ₃ -(CH ₂) ₇ -	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	
	20%	25%	7%	3%	33% (*)
	14%	26%	10%	5%	27%

(*) Par coupure oxydante (MnO₄K/IO₄K) de ces composés (8), il a été montré que dans le mélange coexistent tous les isomères de position, y compris la position terminale; la proportion du composé α-β éthylénique est la plus importante (≈ 40%).

Outre l'intérêt pratique présenté par ce travail, la mise en évidence des lactones α méthylées 3 et 4 pose un problème mécanistique. En effet, ces lactones sont des produits primaires de la réaction et ne proviennent pas d'un réarrangement des lactones 1 et 2 en présence de HSbF₆ qui se forme au sein du milieu réactionnel (11).

Il faut souligner également qu'un ester méthylique paraffinique en présence de AlCl₃ ne donne pas de ramification méthyle sur le carbone en α du carbonyle (12) et qu'une telle ramification n'est pas non plus observée lors de la protonation, en présence d'acides forts, d'acides ou d'esters α-β éthyléniques à chaîne longue (13).

Les lactones 3 et 4 proviennent donc d'une transposition intramoléculaire initiée au moment de la déshalogénéation.

A priori, à partir de l'ion α-cétocarbenium C cette transposition pourrait s'effectuer selon deux voies :

- soit C s'isomérise en l'ion β-cétocarbenium F plus stable, par l'intermédiaire d'un cyclopropane protoné G, comme le laissent prévoir certaines données de la littérature (14)



- soit C s'isomérise en sel d'oxonium D par migration du chaînon C₃-C₄