

NOUVELLE METHODE D'AROMATISATION DE CYCLOHEXENONES
CONTENUES DANS DES SYSTEMES POLYCYCLIQUES

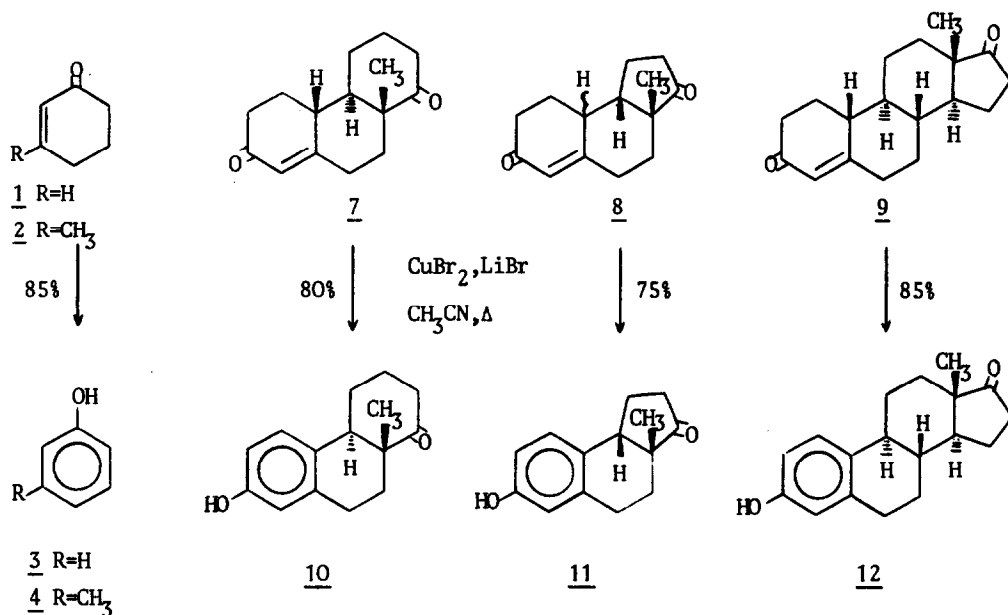
Daniel BONDON, Yves PIETRASANTA et Bernard PUCCI

Laboratoire de Chimie Appliquée - Ecole Nationale Supérieure de Chimie
8, rue de l'Ecole Normale - 34075 MONTPELLIER Cédex

(Received in France 3 January 1977; received in UK for publication 2 February 1977)

Les procédés couramment utilisés jusqu'ici pour aromatiser les cyclohexénones contenues dans des systèmes polycycliques nécessitent plusieurs étapes (1,2) ou font appel à des réactifs de déshydrogénation peu spécifiques tels que le palladium (3), ou le N-bromosuccinimide (4,5,6).

Nous proposons ici une nouvelle méthode sélective et qui donne des rendements élevés :



Au cours de travaux sur les réactions d'halogénéation, KOSOWER et coll. (8) ont constaté que le traitement de la cyclohexénone 1 et de la méthyl-3 cyclohexénone 2 par le couple $\text{CuCl}_2\text{-LiCl}$ dans le diméthyl formamide à 80°C ne permet pas d'obtenir les α -chlorocétones attendues, mais conduit aux phénols 3 et 4.

Nous avons appliqué ce type de réaction à l'aromatisation de systèmes polycycliques. Pour cela, nous avons recherché, dans un premier temps, les conditions optimales pour l'aromatisation des cyclohexénones 1 et 2. Nous avons effectué une étude systématique de l'évolution du rendement de la réaction en fonction des divers paramètres : catalyseur, solvant,

température (cf Tableau I)

T A B L E A U I

REACTIFS	SOLVANT	T°C	PRODUITS OBTENUS	Rdt % d'aromatization
<u>1</u> ou <u>2</u> + 2 CuCl ₂ + 1 LiCl	D.M.F.	80-90	<u>3</u> ou <u>4</u>	65
" + 2 CuBr ₂ + 1 LiBr	D.M.F.	80-90	<u>3</u> ou <u>4</u>	75
" + 2 CuBr ₂ + 1 LiBr	D.M.F.	60	<u>1</u> ou <u>2</u>	0
" + 2 CuBr ₂ + 1 LiBr	AcOC ₂ H ₅	Eb	<u>3</u> ou <u>4</u> + <u>5</u> ou <u>6</u>	70-75
" + 2 CuBr ₂ + 1 LiBr	CH ₃ OH ou C ₂ H ₅ OH	Eb	<u>3</u> ou <u>4</u> + produits secondaires	< 30
" + 2 CuBr ₂ + 1 LiBr	CHCl ₃ ou CCl ₄ ou T.H.F.	Eb	<u>3</u> ou <u>4</u> + <u>1</u> ou <u>2</u>	< 10
" + 2 CuBr ₂ + 1 LiBr	CH ₃ CN	Eb	<u>3</u> ou <u>4</u>	85
" + 2 CuBr ₂ + 1 LiBr	CH ₃ CN	60	<u>3</u> ou <u>4</u>	80
" + 2 CuCl ₂ + 1 LiCl	CH ₃ CN	Eb	<u>3</u> ou <u>4</u>	75
" + 2 CuBr ₂	CH ₃ CN	Eb	<u>3</u> ou <u>4</u> + <u>1</u> ou <u>2</u>	≈ 50
" + 1 CuBr ₂ + 1 LiBr + 1 CuBr	CH ₃ CN	Eb	<u>3</u> ou <u>4</u> + <u>1</u> ou <u>2</u>	< 30

- Les réactions sont effectuées sous courant d'azote et arrêtées après 1h.

- Les rendements ont été calculés après purification des produits sur colonne de silice.

- Les produits 5 (C₈H₅-OC₂H₅) (Rdt : 10%) et 6 (m-CH₃-C₆H₄-OC₂H₅) (Rdt : 10%) proviennent d'une réaction secondaire de l'acétate d'éthyle en milieu acide sur la forme énol des cyclohexénones mises en réaction.

Plusieurs remarques peuvent être faites :

- 1 - Le couple CuBr₂-LiBr est meilleur agent d'aromatization que le couple CuCl₂-LiCl. La réaction est catalysée par les ions halogénures et inhibée par les produits formés (CuBr, HBr). Elle obéit aux mécanismes proposés par KOCHI (7) et KOSOWER (8) ; l'étape principale (limitante de la réaction d'aromatization) est donc la réaction d'halogénéation.

Le solvant a une importance prédominante. Alors que dans le D.M.F. la réaction d'aromatisation nécessite une température minimale de 80°, dans l'acétonitrile elle est très rapide à 60°. De plus, contrairement aux autres solvants déjà utilisés dans ce type de réaction tel que le méthanol (9), l'acétate d'éthyle (10), le tétrahydrofurane (11) ou le diméthylformamide (7), l'acétonitrile présente l'avantage de ne donner lieu à aucun produit secondaire et nous permet d'obtenir les meilleurs rendements d'aromatisation.

Dans un deuxième temps, nous avons étudié la sélectivité de cette réaction sur des systèmes polycycliques polycétoniques. Dans ce but, nous avons traité les composés 7, 8 et 9, par le couple $\text{CuBr}_2\text{-LiBr}$ dans l'acétonitrile à l'ébullition.

La réaction est totale après quelques minutes. Nous obtenons ainsi respectivement les composés aromatiques 10 (12) (Rdt : 80%), 11 (13) (Rdt : 75%) et 12 (F = 261° Litt : 262°) (Rdt : 85%).

On peut remarquer que si l'on effectue la réaction dans l'acétate d'éthyle à l'ébullition, on obtient, comme dans le cas des composés monocycliques, un mélange de 65% de dérivés aromatiques 10, 11 ou 12 et de 10% des produits éthoxylés correspondants.

Plusieurs points méritent d'être soulignés :

- 1) dans tous les cas, la stéréochimie des jonctions de cycles est conservée et il ne se forme aucun produit secondaire résultant d'une halogénéation en α des cétones non conjuguées,
- 2) de plus, le fait que nous n'ayons pas isolé de dérivés déshydrogénés sur le cycle B tend à montrer que l'halogénéation s'effectue exclusivement sur la forme énol homoannulaire des cétones conjuguées.

La réaction est donc particulièrement sélective et doit pouvoir être généralisée à tout système comportant des cyclohexénone de type 7, 8 ou 9.

B I B L I O G R A P H I E

- 1.- J.C.JACQUESY,R.JACQUESY et G.JOLY,Tetrahedron,1975,31,2237.
- 2.- M.E.WOLFF et C.B.KARASH,J.Org.Chem.,1959,24,1612.
- 3.- R.B.TURNER et J.A.MESCHINO,J.amer.chem.Soc.,1958,80,4862.
- 4.- J.A.HARTMAN,A.J.TOMASEWSKI et A.S.DREIDING,J.amer.chem.Soc.,1956,78,5662.
- 5.- Y.TAMURA,Y.YOSHIMOTO,M.SUZUKI et M.TERASHIMA,Chem.Ind,1970,44,1410.
- 6.- Y.TAMURA,M.TERASHIMA,Y.HIGUSHI et K.OZAKI,Chem.Ind,1970,44,1435.
- 7.- J.K.KOCHI,J.amer.chem.Soc.,1955,77,5274.
- 8.- E.M.KOSOWER et G.S.WU,J.Org.Chem.,1963,28,633.
- 9.- K.D.KING,D.M.GOLDEN et S.W.BENSON,J.amer.chem.Soc.,1970,92,5541.
- 10.- L.C.KING et G.K.OSTRUM,J.Org.Chem.,1964,29,3459.
- 11.- P.B.SOLLMAN et R.M.DODSON,J.Org.Chem.,1961,26,4180.
- 12.- Y.PIETRASANTA et B.PUCCI,Bull.Soc.Chim.,1975,p.1857.
- 13.- D.K.BANERJEE,S.CHATTERJEE,C.N.PILLAI et M.V.BHATT,J.amer.chem.Soc.,1956,78,3769.