

COHALOGENATION DE CETONES α , β -ETHYLENIQUES DANS LE THF

M. BERTRAND, J-P DULCERE, J. RODRIGUEZ et J-P ZAHRA

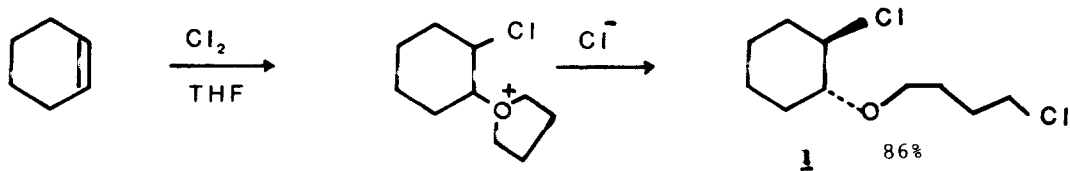
Laboratoire Associé au C.N.R.S. n° 109 - Faculté des Sciences de Saint-Jérôme
Rue Henri Poincaré - 13397 MARSEILLE CEDEX 13

SUMMARY : Chlorination of α , β -unsaturated ketones 2a-e at -80°C in THF gives rise exclusively to cohalogenation products 3a-e. The reaction is regiospecific.

Les réactions d'halogénéation des oléfines effectuées en présence d'un solvant nucléophile tel que l'acide acétique (1), le méthanol (2), le DMF (3) ou l'eau (4) peuvent donner lieu à une réaction avec une molécule de solvant.

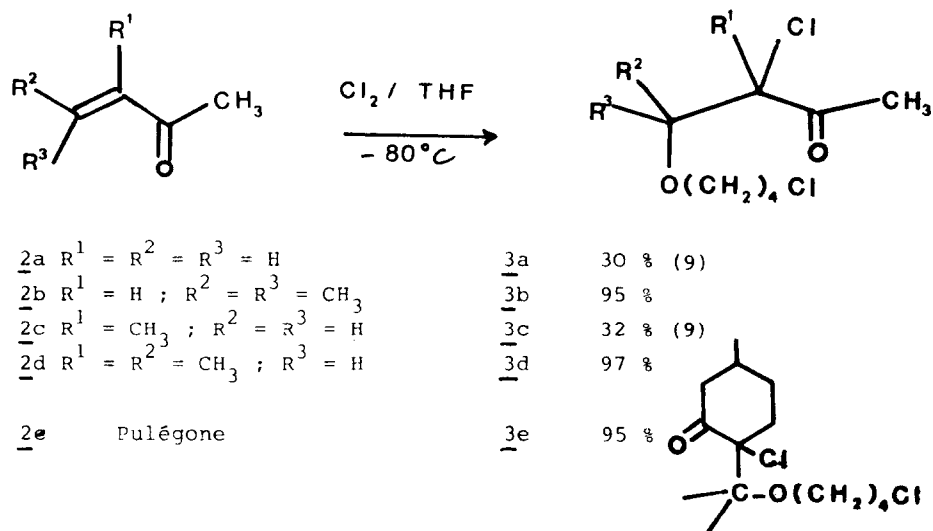
Ces réactions de cohalogénéation revêtent une grande importance sur le plan synthétique ; leur interprétation mécanistique est basée sur l'attaque nucléophile par le solvant d'un ion halonium intermédiaire (5).

On relève dans la littérature peu d'exemples concernant l'intervention d'éthers (6) lors de réactions d'halogénéation d'oléfinés (Schéma I). Ces solvants permettent pourtant d'accéder, avec de bons rendements, à des produits d'addition 1 dont le potentiel synthétique n'a pas encore été exploité à ce jour.



SCHEMA I

Dans le but d'entreprendre une étude de la réactivité de nouveaux éthers β , δ ' dihalogénés fonctionnalisés, nous avons appliqué la réaction de cohalogénéation à une série de dérivés carbonylés α , β -éthyléniques 2a-e (Schéma II).



Les rendements exprimés sont ceux des produits isolés par chromatographie sur colonne de silice.

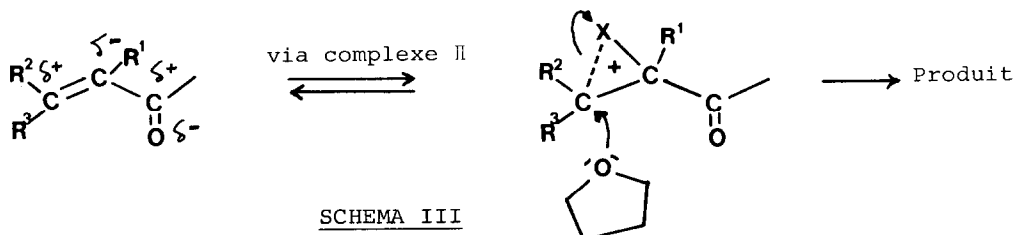
SCHEMA II

Dans tous les cas étudiés, on constate que :

- la réaction de cohalogénéation avec addition d'une molécule de solvant est la seule observée lorsque le chlore agit à basse température dans le THF, (8).

Le processus est régiospécifique et conduit exclusivement aux α -chloro β -alcoycétones 3.

Pour rendre compte de cette régiospécificité, on peut invoquer un mécanisme impliquant la formation d'un ion halonium dissymétrique intermédiaire (Schéma III).



Comme dans le cas des oléfines (6) la réaction est univoque (absence de dichlorure) car les molécules de THF constituent une cage de solvant et réagissent immédiatement avec l'intermédiaire cationique formé.

L'orientation de l'addition et les vitesses de réaction sont comparables à celles observées par HEASLEY et al. dans le cas de l'addition de BrCl sur les cétones conjuguées (7).

La même réaction appliquée au chlorure d'allyle est totalement dépourvue de régiosélectivité puisque les deux isomères de structure 4a et 4b (voir les données RMN ^{13}C) sont obtenus en égale proportion.

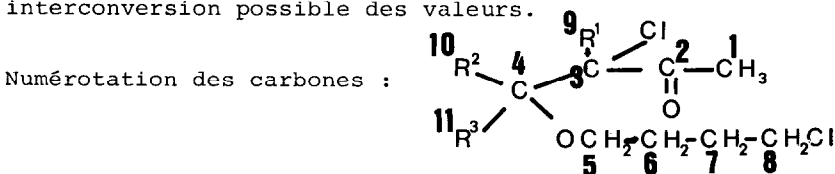
Afin d'approfondir les mécanismes invoqués, une étude du comportement d'oléfines différemment substituées vis à vis de la réaction d'halogénéation en présence de solvants éthers est en cours.

La structure des produits obtenus a été établie sur la base des données spectrales : spectrométrie de masse, IR, RMN ^1H et ^{13}C (Tableau) et microanalyses.

La réaction de cohalogénéation des cétones α,β -éthyléniques dans le THF constitue en définitive une méthode d'obtention facile des composés 3 dont les possibilités synthétiques sont actuellement examinées au laboratoire.

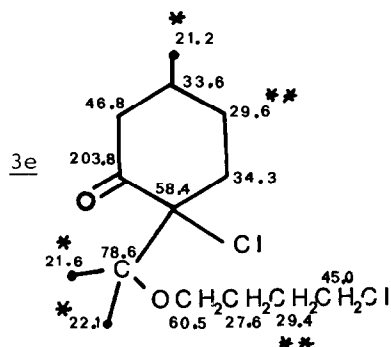
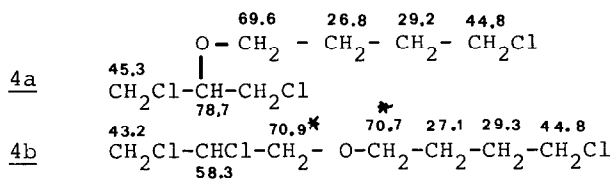
RMN ^{13}C DES ADDUITS 3

Les valeurs des déplacements chimiques sont données en ppm à partir du TMS pris comme référence interne ; le signe * signifie qu'il y a interconversion possible des valeurs.



	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	R ¹ C ₉	R ² C ₁₀	R ³ C ₁₁
3a	27,2	202,2	60,8	71,5*	70,8*	26,8	29,2	44,7			
3b	29,0	203,6	70,4	76,6	61,1	27,5	29,5	44,9		21,6*	23,4*
3c	25,6	204,1	71,1*	76,7	71,0*	26,7	29,3	44,8	24,0		
3d	25,7	203,8	74,2	79,2	68,8	27,2	29,4	44,8	20,7	13,7	

RMN ^{13}C de 3e et 4a,b :



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

- 1 - a) M.L. POUTSMA et J.L. KARTCH, J. Amer. Chem. Soc., 89, 6595, (1967).
 b) M.C. CABALEIRO, C.J. COOKSEY, M.D. JOHNSON, B.E. SWEDLUND, J.G. WILLIAMS, J. Chem. Soc., B, 1026, (1968) et Références citées.
- 2 - a) P.D. BARTLETT, D.S. TARSELL, J. Amer. Chem. Soc., 58, 466, (1936).
 b) R.P. BELL, M. PRING, J. Chem. Soc., B, 1119, (1966).
- 3 - D.R. DALTON, R.C. SMITH Jr., D.G. JONES, Tetrahedron, 26, 575, (1970).
- 4 - C.G. GUSS, R. ROSENTHAL, J. Amer. Chem. Soc., 77, 2549, (1955).
- 5 - D.R. DALTON, V.P. DUTTA, D.G. JONES, J. Amer. Chem. Soc., 90, 5498, (1968).
- 6 - a) I.G. DINULESCU, Margaret AVRAM, C.T. JIJOVICI, Malvina FARCASIU, C.D. NENITZESCU, Chem. and Ind., 840, (1964).
 b) M.M. MOVSUMZADE, A.L. SHABANOV, P.A. GURBANOV, Sh. S. MURADOVA, Zhur. org. Khim., 8 (10), 2028, (1972), (C.A., 78, 42808 k, 1973).
 c) Ibid, 8 (10), 2031, (1972) (C.A., 78, 57670 h, 1973).
- 7 - V.L. HEASLEY, D.F. SHELLHAMER, T.L. CARTER, D.E. GIPE, R.K. GIPE, R.C. GREEN, J. NORDEEN, T.D. REMPEL, D.W. SPAITE, G.E. HEASLEY, Tetrahedron Letters, 22, 2467, (1981).
- 8 - Mode opératoire : On fait barbotter à -80°C sous agitation 0,05 mole de Cl_2 dans une solution de 30 ml de THF contenant 0,01 mole de cétone α,β -éthylénique. Après addition de la quantité de chlore, le mélange réactionnel est jeté sur la glace et extrait à l'éther.
- 9 - Dans les conditions opératoires mentionnées ci-dessus, les réactions sont incomplètes et les pourcentages des produits 3a et 3c correspondent aux taux de conversion de 2a et 2c.