

Preliminary communication

Acylation selon Friedel et Crafts de doubles liaisons carbone–carbone, via des carbocations α -benchrotréniques

M.-C. Senechal-Tocquer, J.-Y. Le Bihan, D. Gentric, D. Senechal et B. Caro

Laboratoire de Chimie des Organométalliques (IUT-Lannion, route de Perros-Guirec, 22300 Lannion), U.A. 415, Université de Rennes, 35042 Rennes Cedex (France)

(Reçu le 18 mai 1988)

Abstract

Friedel–Crafts acylation of several carbon–carbon double bonds conjugated with a benzenechromium tricarbonyl group, proceeds via stabilised carbenium ions. Reactivity and structure of this intermediates have been investigated.

L'acylation de doubles liaisons carbone–carbone, selon Friedel et Crafts, est une réaction d'un grand intérêt synthétique à l'évolution variée [1], qui a été étendue à divers substrats organométalliques possédant la capacité de stabiliser une charge positive [2].

Bien que les dérivés du benzène chrome tricarbonyle possèdent cette propriété [3], cette réaction n'a pas été testée dans cette série. Il est vrai que des essais, déjà anciens, d'acétylation de noyaux benzéniques complexés par un groupement chrome tricarbonyle, ont laissé planer un doute quant à la stabilité de ces complexes en présence d' AlCl_3 [4].

Récemment cependant, en employant la méthode préconisée par Perrier, Jackson et coll. d'une part [5], Rosenberg et coll. d'autre part [6] ont réalisé des acétylations de noyaux benzéniques complexés avec des rendements acceptables.

Nous reportons ici l'extension de cette réaction à des doubles liaisons carbone–carbone substituées par un groupement benzène chrome tricarbonyle et nous apportons des précisions sur l'intermédiaire cationique intervenant dans le processus réactionnel.

L'ajout à 0°C du complexe de Perrier (RCO^+ , AlCl_4^-) préalablement formé dans le dichlorométhane, à une solution dans le même solvant des complexes éthyléniques **1**, **2**, **3**, **4**, **5** [7*] (Schéma 1) provoque dans tous les cas l'apparition

* Les numéros de référence pourvus d'un astérisque réfèrent aux notes explicatives dans la liste bibliographique.

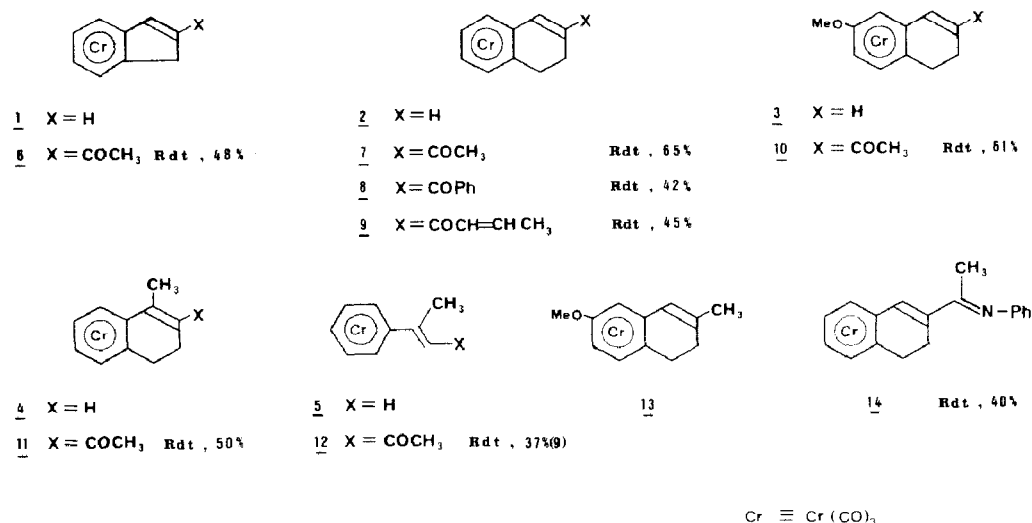


Schéma 1

immédiate d'une coloration bleu foncé caractéristique des ions carbéniums α -benzochrotréniques tels que A (Schéma 2).

L'addition à ces diverses solutions d'anisole, de diméthoxy-1,3 benzène reste sans effet alors que ces réactifs réagissent avec des carbocations du benzène chrome tricarbonyle analogues mais non porteurs de groupement acyle [8].

Par contre, l'action de nucléophiles plus basiques: H₂O, MeOH, CH₃CN, provoque instantanément la formation des cétones α,β -éthyléniques 6, 7, 8, 9, 10, 12, avec des rendements compris entre 40 et 65% [9*] (Schéma 1).

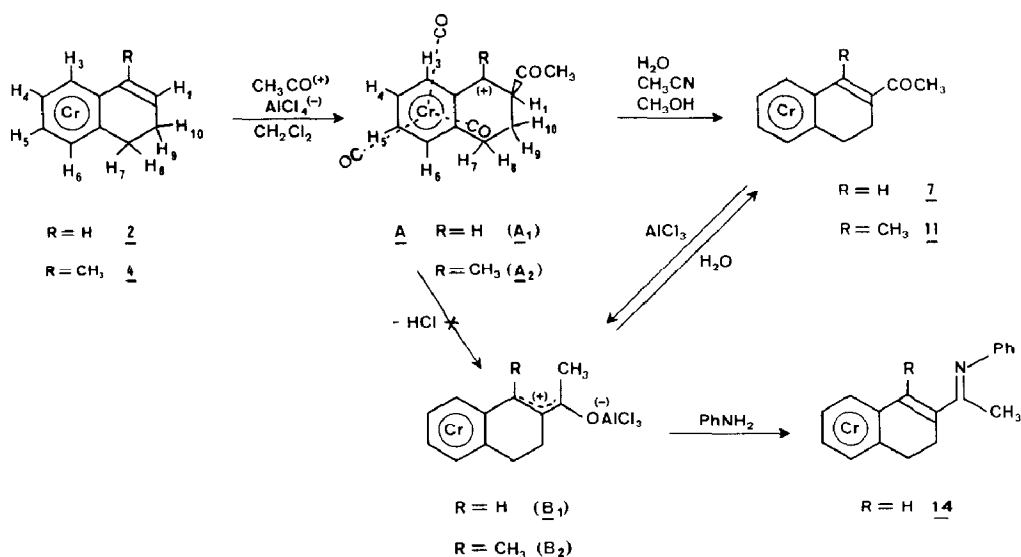
On peut noter: i, l'absence de toute cétone β -chlorée, alors que celles-ci sont souvent isolées en grande proportion dans ce type de réaction (1a, 1b); ii, que l'éthylénique 13 reste inactif vis à vis du complexe de Perrier, alors que pour une réaction comparable, la substitution progressive d'une double liaison carbone-carbone par des groupements méthyles accroît le rendement en produit d'addition [10].

L'absence de cétone β -chlorée et l'inactivité des divers nucléophiles vis-à-vis du carbone positif pourraient être la conséquence directe de la présence du groupement acyle qui empêche toute approche par la face *exo* de ces substrats. Cet effet pourrait être renforcé par une interaction entre un des doublets de l'oxygène du groupement acyle et l'orbitale *p* du carbone positif.

Nous avons pu constater également, lors de l'hydrolyse de la réaction mettant en oeuvre l'éthylénique 4 et le complexe de Perrier (CH₃CO⁺ AlCl₄⁻) qu'une partie de l'entité cationique A₂ (Schéma 2) passe dans la phase aqueuse.

L'obtention de la cétone α,β -éthylénique 11, à partir de la solution aqueuse de couleur bleue nécessite l'addition de soude. Cette relative inertie à l'hydrolyse pourrait refléter l'existence d'une stabilisation supplémentaire de l'ion carbénium par le groupement méthyle.

Cependant, ayant remarqué que l'ajout d'AlCl₃ à une solution de l' α -énone 7 dans CH₂Cl₂ (Schéma 2) provoquait également l'apparition d'une coloration bleu intense pouvant s'interpréter par la formation de l'entité B₁ (Schéma 2), il nous a semblé nécessaire de préciser la nature du cation présent en solution après l'addition



Schema 2

du complexe de Perrier sur l'éthylénique **2**. On ne pouvait exclure, à priori, que le cation A_1 préalablement formé, évolue dans le milieu réactionnel pour donner l'entité B_1 (Schéma 2).

Outre les caractéristiques RMN [11*] une différence de réactivité vis-à-vis de l'aniline, entre la solution bleue obtenue par l'action du complexe de Perrier sur **2** et celle issue de l'action du chlorure d'aluminium sur **7** nous a permis d'écarter définitivement cette hypothèse. En effet, dans le premier cas, l'amine aromatique provoque la formation de la cétone **7**, tandis que dans le deuxième, on isole l'imine α,β -éthylénique **14** (Schéma 1).

Finalement, notons que nous avons pu acétyler l'éthylénique **2** par l'anhydride acétique en présence d'un excès de ZnCl_2 à 40°C (Rdt. 30%).

Dans ce cas, ainsi que l'indique l'absence de coloration bleu intense, il ne semble pas que le carbocation intervienne en forte concentration. Le succès de cette acétylation apparaît en contradiction avec les résultats d'études précédentes [12] qui montrent que cette méthode ne permet pas l'obtention directe des cétones α,β -éthyléniques par arrachement de l'hydrogène situé sur le carbone porteur du groupement acétyle. De plus, nous avons constaté que l'éthylénique **4** forme dans ce milieu un ion carbénium stable que nous tentons actuellement d'isoler.

Nous poursuivons l'étude et la réactivité de ces ions carbéniums.

Remerciements. Nous remercions Monsieur J.-P. Le Masson et C. Mordelet pour leur collaboration technique.

Bibliographie

- (a) J.K. Groves, Chem. Soc. Rev., (1972) 73; (b) G.A. Olah, Friedel-Crafts Chemistry, Wiley and sons, New York, 1973; (c) O.V. Lubinskaya, A.S. Shashkov, V.A. Chevtkov et W.A. Smit, Synthesis, (1976) 742; (d) H.M.R. Hoffman et T. Tsushima, J. Am. Chem. Soc., 99 (1977) 6008; (e) C. Roussel et L. Shaimi, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1987) 1315.

- 2 (a) A.A. Schegolev, W.A. Smit, Y.B. Kalyan, M.Z. Krimer et R. Caple, *Tetrahedron Lett.*, 23 (1982) 4419; (b) R.E. Graf et C.P. Lillya, *J. Organomet. Chem.*, 166 (1979) 53.
- 3 (a) W.S. Trahanovsky et D.K. Wells, *J. Am. Chem. Soc.*, 71 (1969) 5870; (b) S. Top, B. Caro, G. Jaouen, *Tetrahedron Lett.*, 9 (1978) 787; (c) S. Top et G. Jaouen, *J. Org. Chem.*, 46 (1981) 78.
- 4 (a) D.A. Brown et F.J. Hughes, *Inorg. Chim. Acta*, (1967) 448; (b) W.R. Jackson et W.B. Jennings, *J. Chem. Soc. B*, (1969) 1221.
- 5 W.R. Jackson, I.D. Rae, M.G. Wong, M.F. Semmelhack et J.N. Garcia, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 1359.
- 6 J.L. Von Rosenberg et A. Reginald Pinder, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, (1987) 747.
- 7 Obtenus avec de bons rendements à partir des alcools correspondants par déshydratation par KHSO_4 dans le benzène à reflux.
- 8 M. Uemura, T. Minami et Y. Hayashi, *J. Organomet. Chem.*, 299 (1986) 119.
- 9 (a) Tous les produits isolés ont été caractérisés par IR, RMN et spectrométrie de masse; (b) avec l'éthylénique **5** on isole à côté de l' α -énone **12** un produit de duplication.
- 10 A.P. Meesheyakov et I.V. Petrova, *Izvest. Akad. Nauk. SSSR, Otdel. Kim. Nauk*, (1950) 98.
- 11 **2** (schéma 2, R = H) RMN (60 MHz) ^1H , CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$: 2.2–2.87 (H(7), H(8), H(9), H(10), m); 5.07–5.4 (H(3), H(4), H(5), H(6), m centré à 5.28); 6.11 (H(1), H(2)); IR, CDCl_3 : $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ (cm^{-1}) 1895, 1967. **2** plus $\text{CH}_3\text{CO}^+ \text{AlCl}_4^-$: A_1 (Schéma 2, R = H), RMN (60 MHz) ^1H CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$: 5.10–5.57 (H(4), H(6), m); 5.67–6.17 (H(3), H(5), m); 7–7.6 (H(1), m); 8.05 (H(2), s). Les protons du groupement acétyle et les hydrogènes H(7), H(8), H(9), H(10) résonnent entre 2.5 et 3.2 avec le signal du groupement méthyle du réactif de Perrier utilisé en excès. IR, CDCl_3 : $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ (cm^{-1}) 1904, 1972, 1987 (épaulement). **4** (schéma 2, R = CH_3) RMN (60 MHz) ^1H CDCl_3 , δ (ppm): 1.98 (3H,s); 2.13–2.93 (H₇, H₈, H₁₀, m) 5.13–5.6 (H₃, H₄, H₅, H₆, m); 5.95 (H₁ t mal résolu); I.R. CDCl_3 : $\nu \text{C}=\text{O}$ (cm^{-1}) 1893, 1966. **4** plus $\text{CH}_3\text{CO}^+ \text{AlCl}_4^-$: A_2 (Schéma 2, R = CH_3) RMN (60 MHz) ^1H , CDCl_3 , δ (ppm): 5.16–5.57 (H(4), H(6), m); 5.65–5.98 (H(3), H(5), m); 6.92–7.53 (H(1), m). Les deux groupements méthyles et les hydrogènes H(7), H(8), H(9), H(10) résonnent entre 2.4 et 3.1 avec le signal du groupement méthyle du réactif de Perrier utilisé en excès. IR, CDCl_3 : $\nu(\text{C}=\text{O})$ (cm^{-1}) 1905, 1970, 1986.
- 12 M. Dubois et M. Cazaux, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1975) 265.