

DECARBOXYLATION A BASSE TEMPERATURE DES β CETO ESTERS

J.M. Lalancette et A. Lachance

Département de Chimie, Faculté des Sciences,

Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Québec.

(Received in France 24 August 1970; received in UK for publication 27 August 1970)

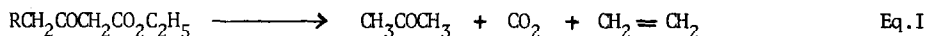
Les esters β cétoniques et les esters maloniques constituent des substances relativement stables pouvant être distillées sans décomposition à des températures inférieures à 200°. Les acides correspondants sont par contre très facilement décarboxylés. Ces esters β cétoniques, tout comme les autres esters, peuvent être pyrolysés (300-400°) pour donner des oléfines en présence de catalyseurs tels que l'alumine, la thorine, etc.

Nous avons observé qu'en présence d'anhydride borique, les β cétoesters peuvent être décarboxylés sans passer par l'intermédiaire de l'acide libre. La réaction s'accomplit avec d'excellents rendements, de l'ordre de 80 à 90% vers 150°. Ainsi, avec l'acétoacétate de cyclohexyle, nous avons observé la production d'acétone avec un rendement de 90%. La portion alcoyle de l'ester se voit transformée en oléfine, lorsque la structure de la molécule permet l'élimination en β . Avec les dérivés éthyle et cyclohexyle, l'éthylène et le cyclohexène sont obtenus respectivement. Lorsque la structure du fragment alcoyle de l'ester ne se prête pas à l'élimination β , comme avec le groupe benzyle, il se produit principalement un éther: $C_6H_5CH_2OCH_2C_6H_5$. Avec l'ester malonique, le rendement en acétone est de 84%. A 100°, on n'observe pas de réaction; à 125°, la réaction est lente mais observable et à 175-200° les rendements diminuent par suite d'une certaine résinification. Expérimentalement, la pyrolyse est effectuée par chauffage du mélange d'anhydride borique non vitrifiée (1) et de l'ester β cétonique en atmosphère d'azote, à 150°, jusqu'au dégagement complet du CO₂.

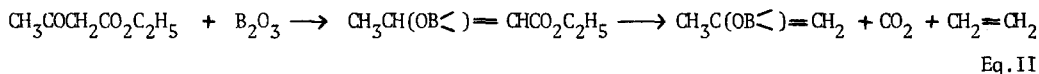
Cette méthode de décarboxylation directe d'un ester, sans passer par l'intermédiaire acide, peut être utilisée avantageusement avec certains systèmes complexes, par suite de la température relativement basse à laquelle la réaction s'accomplit.

La réaction ne peut être qu'une simple transestérification entre l'anhydride borique et l'ester de départ. En effet, sous les conditions expérimentales employées, le

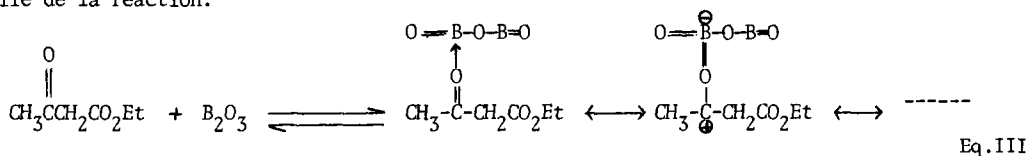
borate de la portion alcoyle aurait alors distillé et n'aurait pu donner la production d'oléfine observée. ($B(OCH_3)_3$: $\text{éb: } 63^\circ$). Or, la présence de borates n'a pu être décelée dans les produits de la réaction. Une séquence plausible pour expliquer la réaction dans le cas de la formation d'oléfine peut être la suivante. La réaction étant accompagnée de formation d'alcène et d'un dégagement de CO_2 , un transfert d'hydrure doit être à la base de la



réaction. (Equation I). Comment l'anhydride borique peut-il activer le carbone C_2 pour faciliter le transfert d'hydrure? Il paraît peu probable que ce soit en favorisant l'énolisation par formation d'un borate énolique. Car alors, ce borate distillerait, après transfert de l'hydrure et serait facilement identifié. Mais la présence de borates, facilement détectable, n'a pas été observée dans les produits de réaction, tel qu'indiqué plus haut. Ce qui infirme l'hypothèse d'un borate énolique tel qu'illustrée par l'équation II. Il semble plutôt que l'anhydride borique augmente la polarité du carbonyle en accentuant l'équilibre résonnant.



(Equation III), ce qui confère un caractère très positif au groupe méthylène voisin déjà activé par la fonction ester et favorise ainsi le transfert d'hydrure, l'étape la plus difficile de la réaction.



REMERCIEMENTS

Les auteurs désirent remercier le Conseil National de Recherches du Canada de son assistance financière.

REFERENCES

1. P. Pascal, "Nouveau Traité de Chimie minérale", Masson & Cie, Paris, 1961, Tome VI, p.148.