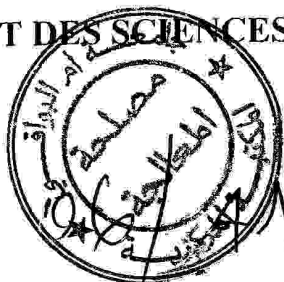


MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

CENTRE UNIVERSITAIRE LARBI BEN M'HIDI
OUM EL BOUAGHI

INSTITUT DES SCIENCES EXACTES

N° de Série :



1^{er} exp. ch. 72- ~~73~~

SYNTHESE DES CETONES

α , β -INSATUREES

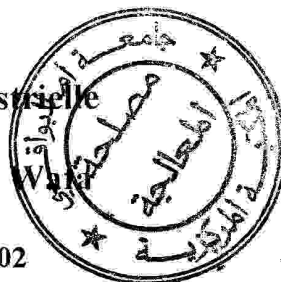
Mémoire Présenté Pour L'obtention Du Diplôme De Magister

Spécialité : Chimie

Option : Chimie Organique Industrielle

Présenté par : Dammene Debbih

Date de soutenance :/07/ 2002



Membres du Jury :

D. Belkasm	MC	C. U. Oum El Bouaghi	Président
K. Lamara	MC	C. U. Oum El Bouaghi	Rapporteur
M. Yakhlef	CC	C. U. Jijel	Examineur
A. Bouchemma	MC	C. U. Oum El Bouaghi	Examineur

06/A
38

Dédicaces

J'ai le grand honneur de dédier ce mémoire à :

- **Mes chers parents ; qui grâce à eux j'ai pu franchir toutes les entraves.**
- **Mon mari Rahim qui m'a prêté main forte pour la réalisation de ce mémoire.**
- **Mon chou Mehdi.**
- **Toute ma famille et ma belle famille.**

WAFIA

REMERCIEMENTS

Après avoir rendu grâce à Dieu tout puissant ;

Je tiens à remercier avec gratitude, mon encadreur Mr. K. Lamara maître de conférence au centre universitaire Larbi Ben M'hidi d'O.E.B, qui a apporté toutes ses compétences, et a aimablement suivi ce travail au jour le jour avec dévouement et constance.

Un remerciement bien particulier à Mr. M. R. Y. El Hillou professeur au centre universitaire Larbi Ben M'hidi d'O.E.B, pour son aide précieuse et ses nombreux conseils.

Ma reconnaissance s'adresse également aux membres du Jury d'avoir eu la courtoisie d'accepter la critique de ce mémoire.

Mes remerciements à tout le personnel du laboratoire, notamment le chef de service et le responsable du magasin.

Je ne saurais oublier tout ceux et celles qui ont eu l'amabilité de m'aider à un moment ou un autre lors de la réalisation de ce travail.

Résumé :

Ce travail est réalisé dans le cadre de la synthèse organique, particulièrement la synthèse des cétones α , β -insaturées, qui sont biologiquement actives et possèdent des intérêts pharmaceutiques.

Les composés carbonyles α , β -insaturés sont obtenus par une condensation aldolique selon la réaction de *Claisen-Schmidt*, en faisant réagir le benzaldéhyde avec des cétones énolisables en milieu basique.

Les composés suivants : la benzylidèneacétone, la benzylidèneacétophenone, la benzylidènebutanon-2, la dibenzylidèneacétone et la dibenzylidèncyclohexanone ont été préparés selon la méthode citée ci-dessus.

La réactivité du carbonyle et de la double liaison nous a permis d'effectuer des réactions d'addition du 2, 4-dinitrophénylhydrazine et du brome, pour obtenir les produits d'addition correspondants.

L'identification des produits obtenus a été établie par les méthodes spectroscopiques usuelles tels que, l'infrarouge, (IR), l'UV-Visible, la résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H), les points de fusion, et les tests chimiques.

Mots clés : Benzaldéhyde, cétones énolisables, condensation aldolique, Claisen-Schmidt, méthodes spectrales.

Abstract :

This work was realised for the object of organic synthesis, particularly the synthesis of α , β -unsaturated ketones, which are biologically active and shows a great pharmaceutical interest.

Carbonyl compounds α , β -unsaturated were obtained by an aldolic condensation, via *Claisen-Schmidt* reaction, in which the benzaldehyde was used to react with enolisable ketones under basic condition.

The following carbonyl compounds; the benzylideneacetone, the benzylideneacetophenone, the benzylidene 2-butanone, the dibenzylideneacetone and the dibenzylidenecyclohexanone were prepared by the method described above.

The reactivity of carbonyl and double band allow us to carryon addition reactions of bromine and 2,4-dinitrophenylhydrazine, to obtain the corresponding addition products.

The identification of synthesised compounds was accomplished by usual spectroscopic methods, such as, infrared (IR), UV-Visible, nuclear magnetic resonance (^1H NMR), melting point and chemical tests.

Key words : Benzaldehyde, enolisable ketones, aldolic condensation, Claisen-Schmidt, spectral methods.

ملخص :

يندرج هذا العمل ضمن الاصطناع العضوي و يخص اصطناع المركبات الكيتونية α ، β -غير المشبعة ذات الفعالية البيولوجية و الفوائد الصيدلانية.

تم الحصول على المركبات الكربونيلية α ، β -غير المشبعة نتيجة التكايف الألدولي، وفق تفاعل كلينز-شميت، و ذلك باستعمال البنزالدهيد مع كيتونات تملك هيدروجينات نشطة في الموقع α .

المركبات التالية البنزيلدين أستون، البنزيلدين أستوفينون، البنزيلدين-2-بيوتانون، ثنائي البنزيلدين أستون، وثنائي البنزيلدين حلقي الهكسانون، تم الحصول عليها وفق الطريقة المشار إليها أعلاه.

فاعلية مجموعة الكربونيل و الرابطة المزدوجة سمحت لنا بإجراء تفاعلات إضافة 2،4-ثنائي نيتروفينيل هيدرازين و البروم للحصول على نواتج الإضافة الموافقة.

تم تشخيص المركبات المصطنعة بطرق التحليل الطيفي المعروفة كطيف الأشعة تحت الحمراء، و فوق البنفسجية المرئية، و الرنين النووي المغناطيسي للبروتون، إلى جانب استخدام درجة الانصهار و الاختبارات الكيميائية.

مفاتيح : البنزالدهيد، كيتونات تملك هيدروجينات زلوقة، تكايف ألدولي، كلينز-شميت، طرق التحليل الطيفي.

TABLE DES MATIERES

Introduction Générale

Premier Chapitre : Partie théorique

I.1- Introduction	1
I.2- Effets thérapeutiques	1
I.3- Synthèse des cétones α , β -insaturées	2
I.4- Condensation aldolique	8
I.4.1- Mécanisme générale.....	8
I.4.1.1- Mécanisme baso-catalysé.....	8
I.4.1.2- Mécanisme acido-catalysé	9
I.4.2- Condensation aldolique mixte.....	11
I.5- stéréosélectivité de la condensation aldolique mixte.....	11
I.5.1- Diastéréosélectivité simple.....	11
I.5.2- Sélectivité diastéréofaciale.....	12
I.5.3- Stéréodifférentiation double.....	13
I.6- Contrôle régiochimique et stéréochimique de la condensation aldolique mixte.....	13
I.7- Réactivité des cétones α , β -insaturées.....	16
I.7.1- Réactivité chimique	16
I.7.2- Réactivité photochimique	20

Deuxième Chapitre : Discussion des résultats

II .1- Introduction.....	25
II .2- Préparation des benzyldène cétones.....	26
II.2.1- Préparation de la benzyldèneacétone.....	26
II.2.1.1- Préparation de la dibromobenzylidèneacétone.....	28
II.2.1.2- Préparation du dérivé 2, 4-dinitrophénylhydrazone.....	30
II.2.2- Préparation de la benzyldèneacétophénone.....	31
II.2.2.1- Préparation de la dibromobenzylidèneacétophénone.....	32
II.2.2.2- Préparation du dérivé 2, 4-dinitrophénylhydrazone.....	33
II.2.3- Préparation de la benzyldènebutanone-2.....	34
II.2.3.1- Préparation de la dibromobenzylidènebutanone-2.....	34

II.2.3.2- Préparation du dérivé 2, 4-dinitrophénylhydrazone.....	35
II .3- Préparation des dibenzylidènegécetones.....	36
II.3.1- Préparation de la dibenzylidènegécetone.....	36
II.3.1.1- Préparation de la tétrabromodibenzylidènegécetone.....	38
II.3.1.2- Préparation du dérivé 2, 4-dinitrophénylhydrazone.....	39
II.3.2- Préparation de la dibenzylidènegécyclohexanone.....	39
II.3.2.1- Préparation de la tétrabromodibenzylidènegécyclohexanone.....	41
II.3.2.2- Préparation du dérivé 2, 4-dinitrophénylhydrazone.....	41
II.4-Conclusion.....	43

Troisième Chapitre : Partie expérimentale

III .1- Généralités.....	44
III.1.1- Produits utilisés.....	44
III.1.2- Analyses physico-chimiques.....	45
III.2- Méthodes générales de synthèse.....	46
III.2.1- Préparation des benzylidènegécetones.....	46
III.2.2- Préparation des dibenzylidènegécetones.....	47
III.2.3- Réactions de bromation.....	47
III.2.4- Test au nitrate d'argent.....	47
III.2.5- Réactions d'addition du 2, 4-dinitriphénylhydrazine.....	48
III .3- Préparation des benzylidènegécetones.....	48
III.3.1- Préparation de la benzylidènegécetone.....	48
III.3.1.1- Préparation de la dibromobenzylidènegécetone.....	48
III.3.1.2- Préparation du dérivé 2, 4-dinitrophénylhydrazone.....	49
III.3.2- Préparation de la benzylidènegécétophénone (Chalcone).....	49
III.3.2.1- Préparation de la dibromobenzylidènegécétophénone.....	50
III.3.2.2- Préparation du dérivé 2, 4-dinitrophénylhydrazone.....	50
III.3.3- Préparation de la benzylidènegécébutanone-2.....	51
III.3.3.1- Préparation de la dibromobenzylidènegécébutanone-2.....	51
III.3.3.2- Préparation du dérivé 2, 4-dinitrophénylhydrazone.....	51
III .4- Préparation des dibenzylidènegécetones.....	52
III.4.1- Préparation de la dibenzylidènegécetone.....	52
III.4.1.1- Préparation de la tétrabromodibenzylidènegécetone.....	52
III.4.1.2- Préparation du dérivé 2, 4-dinitrophénylhydrazone.....	53

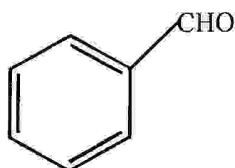
III.4.2- Préparation de la dibenzylidèncyclohexanone.....	53
III.4.2.1- Préparation de la tétrabromodibenzylidèncyclohexanone.....	54
III.4.2.2- Préparation du dérivé 2, 4-dinitrophénylhydrazone.....	54
Bibliographie.....	55

Introduction générale

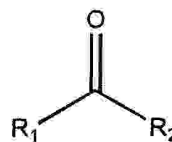
Introduction Générale :

La synthèse apporte un concours grandissant chaque jour aux recherches les plus cruciales pour notre vie ; élaboration des médicaments et étude de leurs métabolismes, mise en œuvre des matériaux synthétiques ... la liste est longue où la chimie organique, et singulièrement la synthèse organique se révèle un outil d'expérimentation précieux et riche de multiples développements.

En 1872, *A. WURTZ*¹ découvrit une des réactions les plus utiles en chimie organique² ; la condensation aldolique, qui présente une importance fondamentale dans la biosynthèse³. Le mémoire présent a été humblement conçu pour aborder ce sujet ; et précisément pour la synthèse des cétones α , β -insaturées, en faisant réagir le benzaldéhyde (1) avec des cétones (2) possédant des hydrogènes α actifs en milieu basique. L'étape suivante est la réalisation de réactions d'addition sur le groupe carbonyle et la double liaison pour donner des dérivés bromés et 2, 4-dinitrophénylhydrazones.



(1)



(2)

$R_1 = \text{CH}_3, R_2 = \text{CH}_3, \text{CH}_3\text{CH}_2, \text{Ar}$

$R_1 \text{ et } R_2 = \text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-}$

Nous avons divisé ce travail en trois chapitres principaux :

- **La partie théorique** : présente une étude bibliographique sur les cétones α , β -insaturées.
- **La discussion des résultats** : porte sur les mécanismes réactionnels impliqués, et interprète les différents résultats, ainsi que les spectres des produits obtenus.
- **La partie expérimentale** : inclut le protocole expérimental, décrit sous une forme concise et claire, et accompagné de différents résultats ; tels que les rendements et les différents data spectrales.

Premier chapitre : _____

Partie théorique

I.1- Introduction :

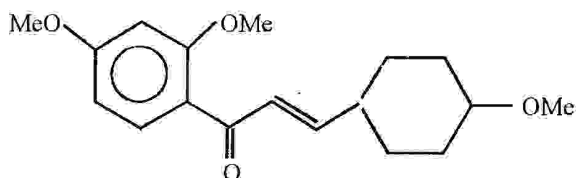
Les cétones α , β -insaturées obtenues par voie synthétique ou par extraction des plantes⁴⁻⁷, présentent une large application ainsi qu'une grande importance biologique et médicale. Leur activité a été assurée contre plusieurs maladies notamment le cancer⁴⁻⁶, le paludisme⁸, le rhumatisme^{9,10}, le diabète¹¹ ... etc.

Dans ce chapitre nous avons essayé de présenter une exposition bibliographique récente concernant les effets thérapeutiques, la synthèse, la stéréosélectivité et la réactivité des composés cétoniques α , β -insaturés.

I.2- Effets thérapeutiques :

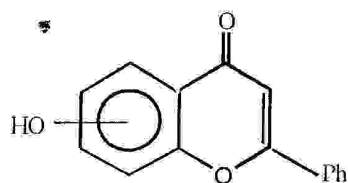
La mise en évidence de l'effet thérapeutique des cétones α , β -insaturées est signalée par une multitude de publications; invoquant à titre d'exemples :

Le Métochalcone (1)¹² utilisé pour traiter l'inflammation de la vésicule biliaire, et l'ictère provenant de l'hépatite.



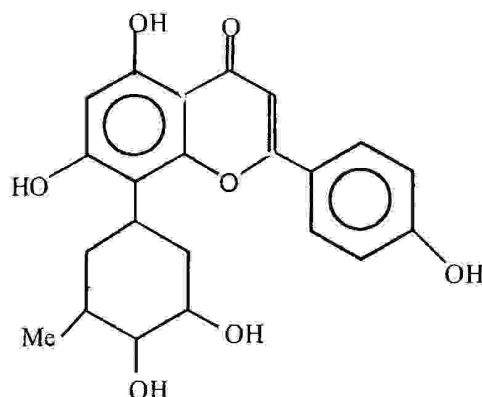
Métochalcone (1)

Le Cromone (2) employé pour le traitement des maladies chroniques tels que les troubles neurologiques¹³.



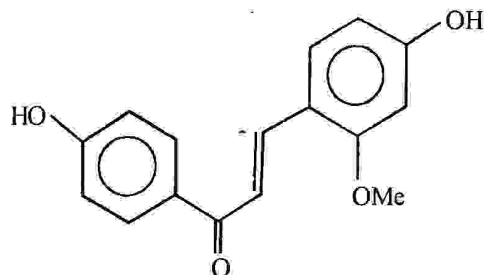
Cromone (2)

Le chrysopogen aciculatis (3) interrompe le développement des cellules KB¹⁴.



Chrysopogen aciculatis (3)

*Tamotsu*¹⁵ et ses collaborateurs ont pu extraire un dérivé naturel du Chalcone, à partir des racines de la plante *Glycyrrhiza Echinata L.* Ce dérivé nommé Echinatin (4) est utilisé en tant qu'antibiotique¹⁶⁻¹⁸.



Echinatin (4)

I.3- Synthèse des cétones α , β -insaturées :

En 1982, *Schomo*¹⁹ et ses collaborateurs ont synthétisé une enaminoone en traitant une enamine avec un chlorure d'acide en présence du chlorure d'aluminium (cette réaction correspond à l'acylation de *Friedel-Crafts*)²⁰.

La réaction précédente a été réalisée également par *Duhamel*²¹ en 1983, en employant les mêmes réactifs, mais en présence du triéthyle amine pour obtenir une enaminoone substituée (7) avec un bon rendement (Schéma 1).

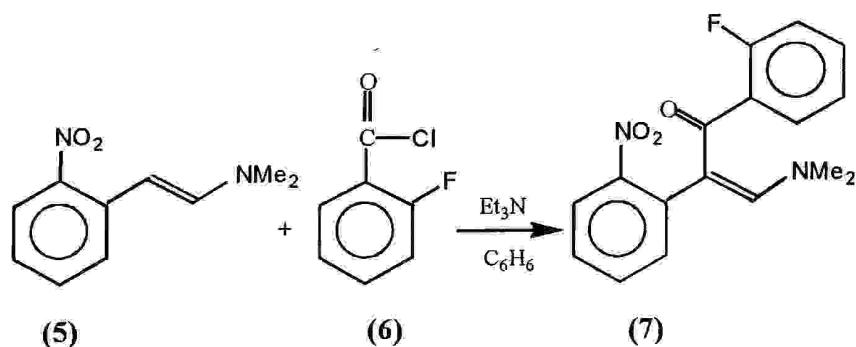


Schéma 1

Le 1, 2-dithiol (8) réagit avec le chlorure de benzyle en présence de la potasse caustique pour donner une 3-thiocétone α , β -insaturée (9)²² (Schéma 2).

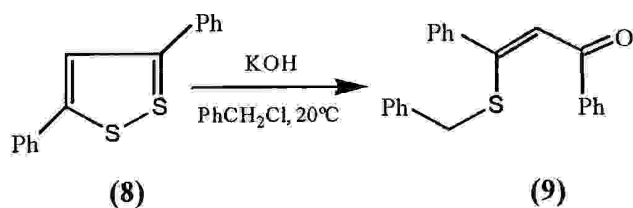


Schéma 2

La nitroacétone (11) réagit avec une imine (10) en employant l'anhydride d'acide acétique comme catalyseur, pour donner un mélange de stéréo-isomères cis et trans (Z et E) d'une nitrocétone α , β -insaturée (12) avec un rendement appréciable²³ (Schéma 3).

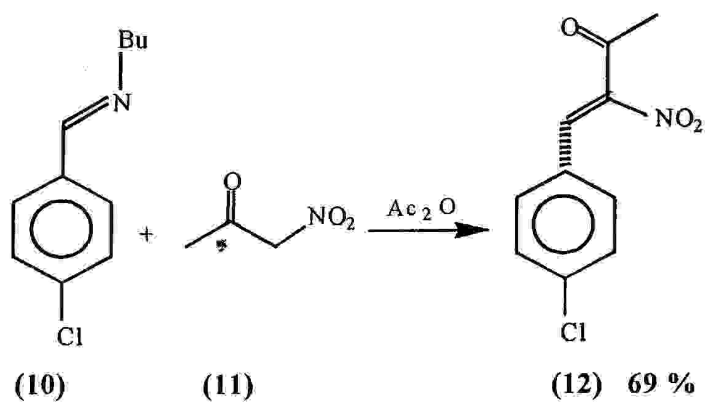


Schéma 3

Les cétones (13) se condensent avec le vinylbenzène, cette réaction catalysée par le diacétate de palladium donne des cétones α, β -insaturées (14)²⁴ (Schéma 4).

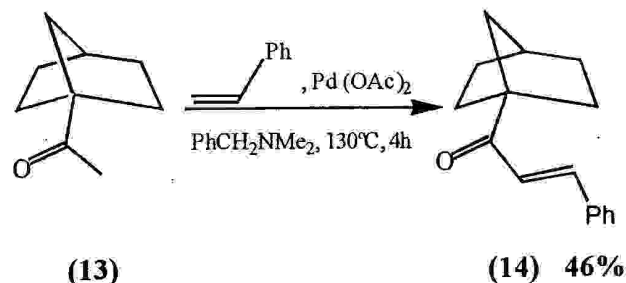


Schéma 4

Engman²⁵ et ses collaborateurs ont préparé la dibenzotropone (16) à partir du 2, 2'-diacétyldiphényle (15) en présence d'un nouveau catalyseur qui est le bis (p-méthoxyphényl) telluroxide. C'est une condensation intramoléculaire accomplie sous des conditions douces et dans un solvant aprotique (Schéma 5).

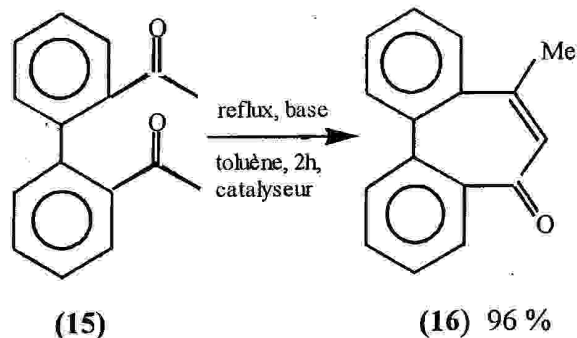


Schéma 5

L'annélation de *Robinson*^{26,27} est une procédure qui permet de construire un cycle à 6 chaînons à partir d'une cétone²⁸⁻³⁰, par condensation aldolique intramoléculaire. Les cétones α, β -insaturées, qui en résultent sont de très importantes intermédiaires pour la synthèse des stéroïdes (Schéma 6).

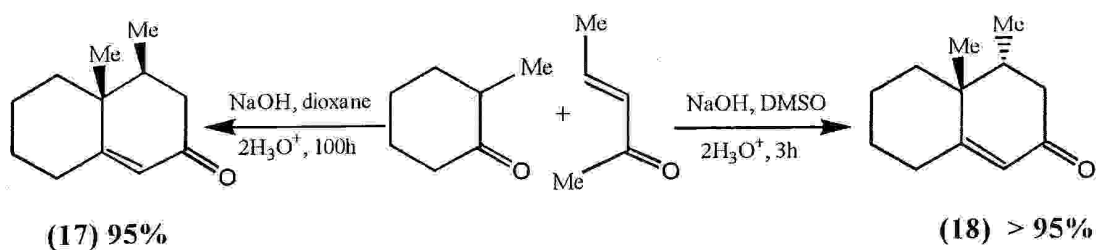


Schéma 6

Les cétones α , β -insaturées peuvent être synthétisées suivant la réaction de *Wittig*³¹⁻³³ en présence de triphénylphosphine, ceci est réalisable sur un groupe C=O ou C=S avec une cétone α halogénée (Schéma 7).

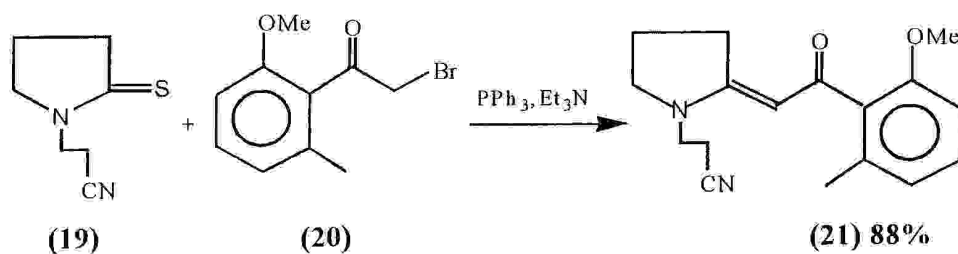


Schéma 7

*Kwang-Yuen*³⁴ et *Eric Block*³⁵ ont ajouté l'arsenic à la réaction de *Wittig* pour obtenir le sel d'arsenic correspondant. La réaction a lieu entre les aldéhydes aliphatiques à longue chaîne (22) et le bromométhylalkyle (23) pour donner des cétones α , β -insaturées (24) avec un bon rendement (Schéma 8).

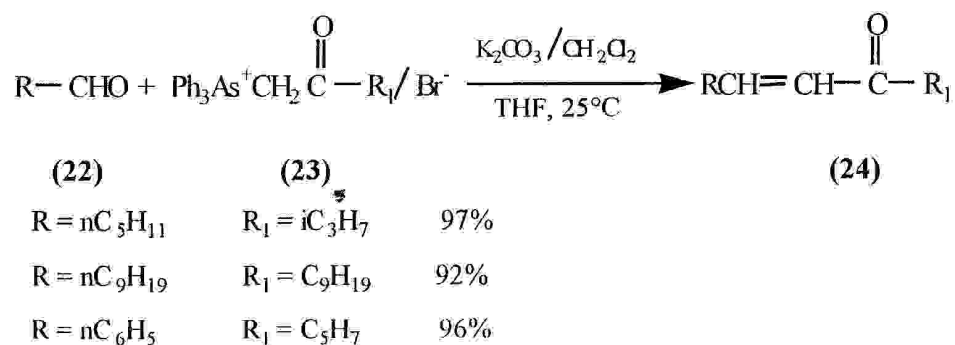


Schéma 8

Lown³⁶ a préparé une cétone α, β -insaturée possédant un cycle hétérogène, en faisant réagir le 2-thiophène carbaldéhyde (25) et l'acétophénone en présence du méthoxyde de sodium (Schéma 9).

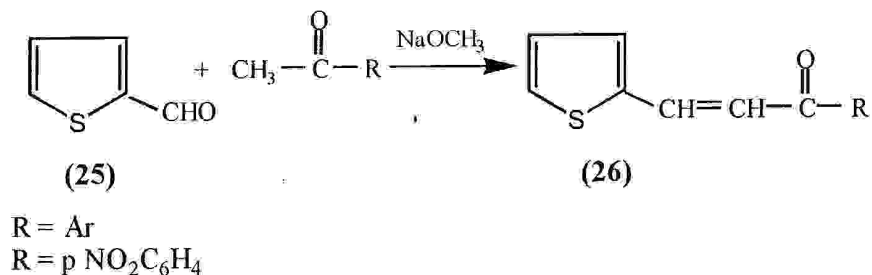


Schéma 9

Zhenchu³⁷ et ses collaborateurs ont synthétisé des cétones α, β -insaturées à partir de l'aryltrifluoroborates de potassium (28) et le complexe (27) en présence de diacétate de palladium, du monoxyde de carbone et du carbonate de potassium (Schéma 10).

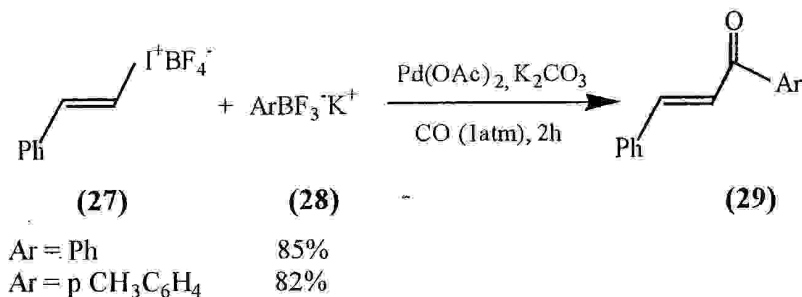


Schéma 10

L'aldolisation de **Mukaiyama**³⁸ du benzaldéhyde (30) avec le 1-(2-furyl)-silyl énoïl éther (31) catalysée par la montmorillonite K10 activée et l'eau, donne une cétone α, β -insaturée (32) (Schéma 11).

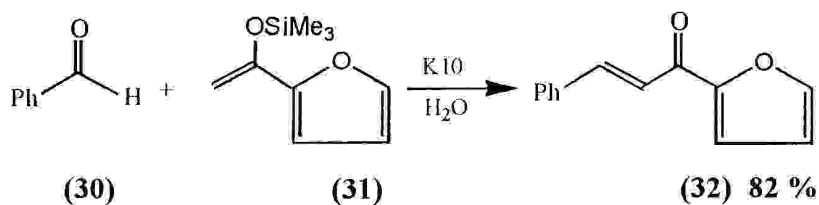


Schéma 11

La synthèse des cétones α, β -insaturées est accomplie également par condensation aldolique³⁹⁻⁴³ en présence d'une base forte (Schéma 12).

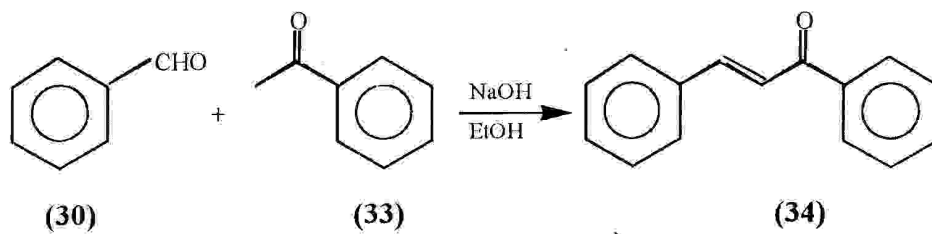


Schéma 12

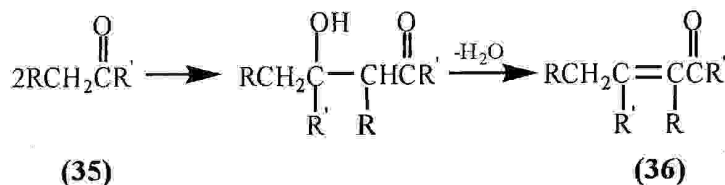
I.4- Condensation aldolique :

La condensation aldolique est une réaction classique en chimie organique, et l'une des méthodes les plus utilisées pour la formation de nouvelles liaisons carbone-carbone⁴⁴.

On notera que les Anglo-saxons utilisent les termes «Aldol» et «Aldolisation» pour désigner tous les composés β -hydroxylés et les réactions de condensation qui leur donnent naissance⁴⁵.

I.4.1- Mécanisme général :

La réaction de condensation aldolique est une autocondensation acido- ou baso-catalysée, d'une cétone ou d'un aldéhyde^{46,47} disposant d'un hydrogène sur le carbone α (aldéhyde ou cétone énolesable)⁴⁸. Dans des conditions thermodynamiques⁴⁹, le produit de la réaction subit d'autres transformations, en particulier une déshydratation; Lorsqu'il reste un atome d'hydrogène en position α , on obtiendra alors un produit carbonylé α , β -insaturé (Schéma 13).



R, R', R'' = H, ou alkyle, ou aryle.

Schéma 13

Cette réaction peut également avoir lieu entre deux composés carbonylés différents, il s'agit alors de condensation aldolique mixte.

I.4.1.1- Mécanisme baso-catalysé^{50, 51} :

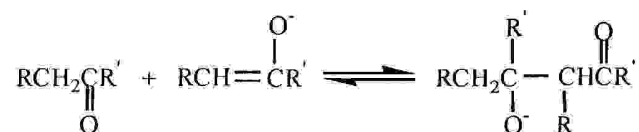
Le mécanisme de la réaction de condensation aldolique baso-catalysé implique la formation d'un ion énolate⁵², suivie par l'addition de ce dernier sur le groupe carbonyle de l'aldéhyde ou de la cétone.

1- Phase d'addition:

a) Formation d'énolate:



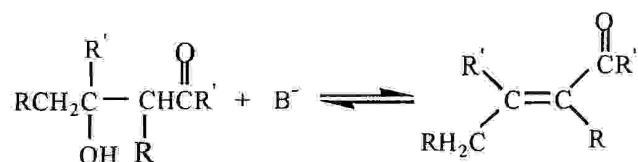
b) Addition nucléophile:



c) Transfert de proton:



2- Phase de déshydratation:



B^- = catalyseur basique

I.4.1.2- Mécanisme acido-catalysé^{50,51} :

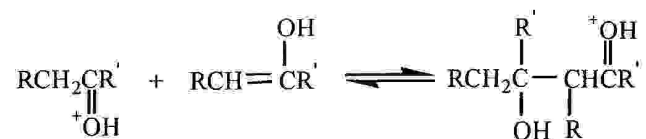
Dans La condensation acido-catalysée, c'est le tautomère énolique de l'aldéhyde ou de la cétone qui joue le rôle de nucléophile. Le groupe carbonyle est activé vis-à-vis de l'attaque nucléophile par la protonation de l'oxygène.

1- Phase d'addition:

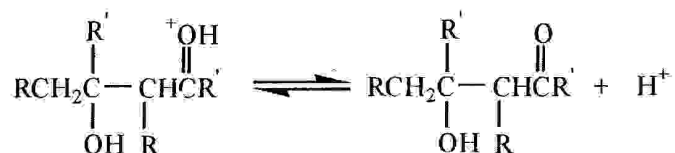
a) Enolisation:



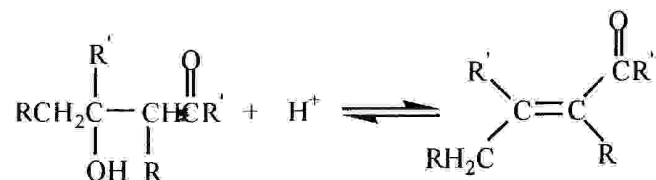
b) Addition nucléophile :



c) Transfert du proton :



2- Phase de déshydratation:



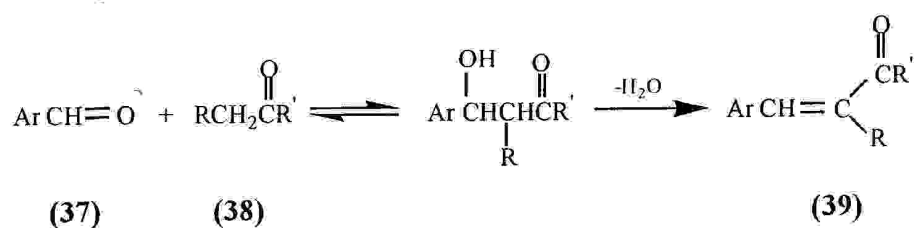
HA = catalyseur acide

Les réactions de la phase d'addition sont en général réversibles⁵¹. La constante d'équilibre de l'addition est habituellement défavorable pour les cétones acycliques; celle de la phase de déshydratation^{53,54} est généralement favorisée par la formation du système carbonyle α, β -insaturé conjugué.

I.4.2- Condensation aldolique mixte :

Les réactions de condensation aldolique mettant en jeu deux composés carbonylés différents sont dites condensations aldoliques mixtes⁵¹. Ce type de réaction constitue une méthode de synthèse utile, mais il faut pouvoir s'appuyer sur certains principes permettant de savoir lequel des carbonyles servira d'électrophile et lequel servira de précurseur de l'énolate.

L'une des condensations aldoliques mixtes les plus courantes constitue la réaction d'un aldéhyde aromatique avec des cétones ou des aldéhydes alkyliques. Les aldéhydes aromatiques ne jouent pas le rôle du nucléophile, car ils ne sont pas énolisables. De plus, la déshydratation est particulièrement favorable, car il y a conjugaison^{55,56} de l'énone résultante avec le cycle aromatique (**Schéma 14**).



R, R' = H, ou alkyle, ou aryle

Schéma 14

Cette réaction catalysée par des acides ou des bases est appelée condensation de *Claisen-Schmidt*⁵⁷.

I.5- stéréosélectivité de la condensation aldolique mixte⁴⁹ :

La condensation aldolique mixte comprend trois types de stéréosélectivité, qui dépendent de la nature des composés employés.

I.5.1- Diastéréosélectivité simple⁴⁹ :

La diastéréosélectivité simple se produit lorsqu'un aldéhyde achiral (**40**) réagit avec une cétone achirale (**41**), pour donner un mélange d'aldols syn et anti (**Schéma 15**).

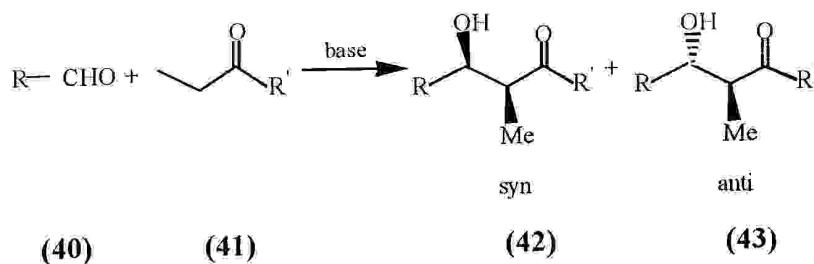


Schéma 15

I.5.2- Sélectivité diastéréofaciale⁵⁷⁻⁵⁹ :

On observe ce type de sélectivité lorsque l'un de l'énolate ou le partenaire carbonyle possède un centre asymétrique au voisinage du centre actif.

La condensation aldolique d'un ion énolate achiral (45) avec un aldéhyde (ou cétone) chiral (44) de configuration S conduit à la formation de deux diastéréoisomères SRS et SRR (Schéma 16).

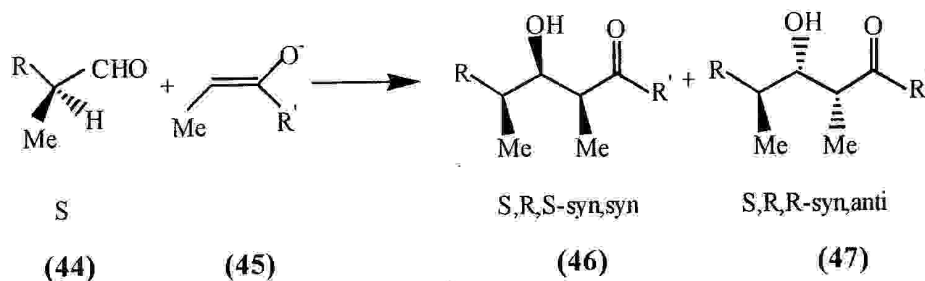


Schéma 16

La réaction d'un ion énolate chiral (48) de configuration R avec un aldéhyde (ou cétone) achiral (40); produit deux diastéréoisomères RSR et SRR (Schéma 17).

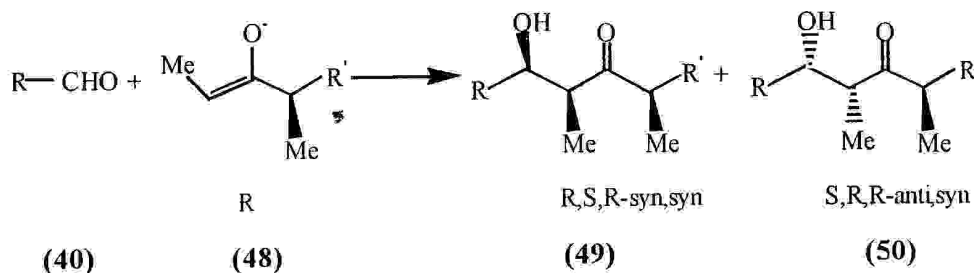


Schéma 17

I.5.3- Stéréodifférentiation double⁶⁰⁻⁶² :

La stéréodifférentiation double résulte de la réaction entre un ion énolate chiral (48) avec un aldéhyde (ou cétone) chiral (44). Le centre chiral S de l'aldéhyde et le centre chiral R de l'énolate restent intacts et conduisent aux diastéréoisomères SRSR et SSRR (Schéma 18).

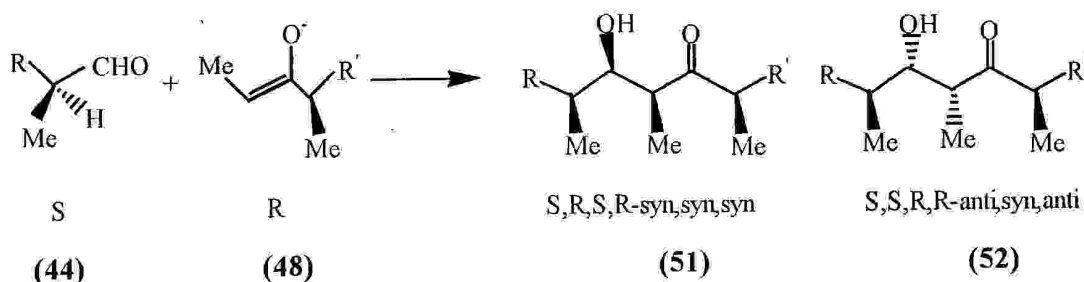


Schéma 18

I.6- Contrôle régiochimique et stéréochimique de la condensation aldolique mixte⁵¹ :

Le problème du contrôle des condensations aldoliques mixtes⁶³ entre aldéhydes et cétones présentant plusieurs sites possibles d'énolisation est intéressant. On réalise habituellement un type de réaction en convertissant le composé carbonyle qui doit servir de nucléophile ou énolate, en éther silylé d'énol ou en métalloénolate⁶⁴. Le nucléophile ainsi activé peut alors réagir avec le second composant de la réaction. Les réactions de ce type sont dites condensations aldoliques dirigées. Elles doivent être menées dans les conditions qui garantissent que la structure du produit final est bien celle que l'on souhaite.

Dans l'exemple ci-dessous, le nucléophile est converti en énolate lithié qui est plus réactif vis-à-vis de l'aldéhyde même à basse température⁶⁵ (Schéma 19).

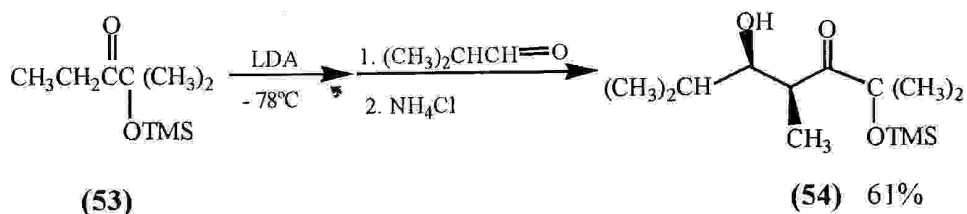
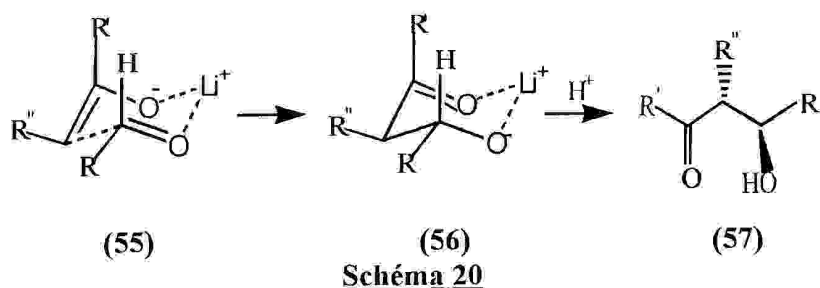
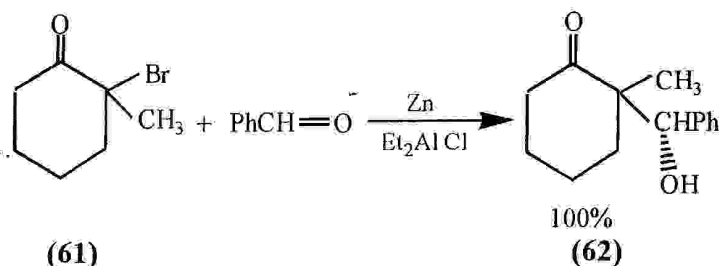
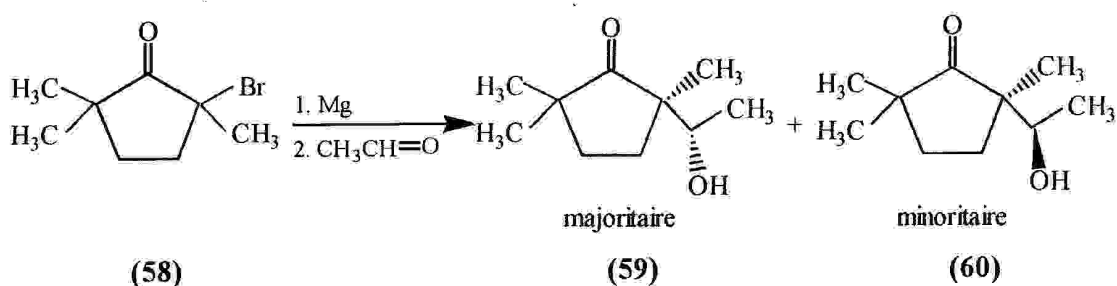


Schéma 19

Les réactions effectuées dans ces conditions passent par un état de transition cyclique de conformation chaise, dans laquelle le lithium ou un autre cation métallique est combiné à la fois à l'oxygène de l'énolate et à l'oxygène du carbonyle⁶⁶ (Schéma 20).



Les schémas (21) et (22) illustrent successivement des condensations des énolates de magnésium et de zinc formés par déshalogénéation^{67,68} :



Les énolates de bore réagissent avec les aldéhydes pour donner des aldols. En général, la stéréosélectivité est plus élevée que pour les énolates de lithium ou de magnésium (**Schéma 23**). Les distances des liaisons oxygène-bore sont plus courtes que celles des énolates métalliques ce qui donne une structure plus compacte de l'état de transition cyclique (**Schéma 24**). Cela devrait amplifier les interactions stériques qui contrôlent la stéréosélectivité.

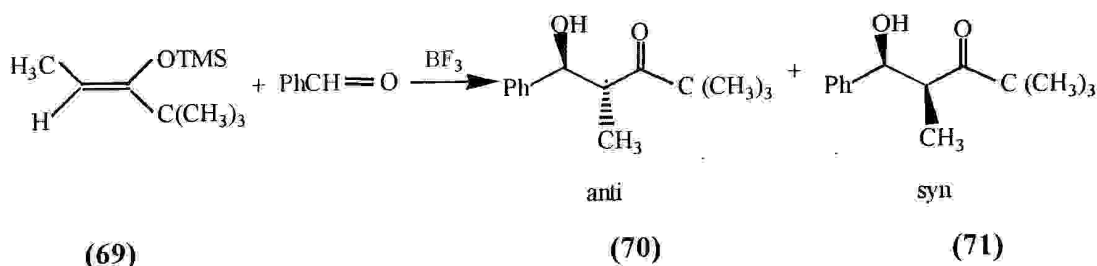


Schéma 25

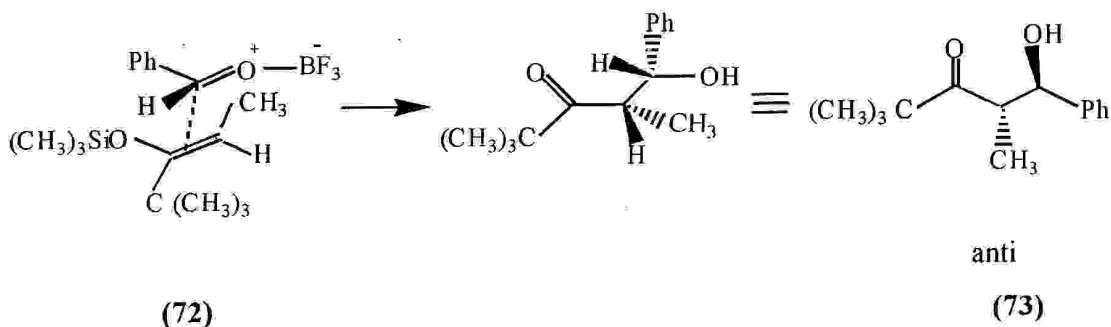


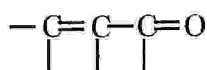
Schéma 26

I.7- Réactivité des cétones α , β -insaturées :

La réactivité des cétones α , β -insaturées, peut être chimique ou photochimique.

I.7.1- Réactivité chimique :

Les cétones α , β -éthyléniques sont caractérisées par l'enchaînement :



Dans lequel les électrons π de la liaison éthylénique sont conjugués avec ceux du groupe carbonyle ; la délocalisation des électrons π confère à la liaison centrale un caractère partiellement éthylénique (Schéma 27)⁷¹.

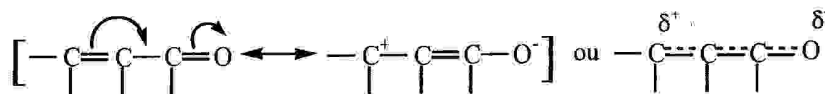


Schéma 27

L'effet mésomère fait apparaître une charge δ^+ sur le carbone β . Par ailleurs l'électronégativité de l'oxygène et la polarisation de la liaison C=O provoquent un autre déficit sur le carbone du groupe carbonyle. Un réactif nucléophile peut donc réagir sur deux sites.

Ces composés carbonyles α , β -insaturés subissent des réactions d'addition et de condensation du groupe carbonyle.

Avec l'acide cyanhydrique, la formation de la cyanhydrine est moins favorisée. L'addition-1, 4 du cyanhydrique conduit à une addition-1, 2 sur la double liaison C=C, et on obtient une β -cyanocétone (74)⁴⁵ (Schéma 28).

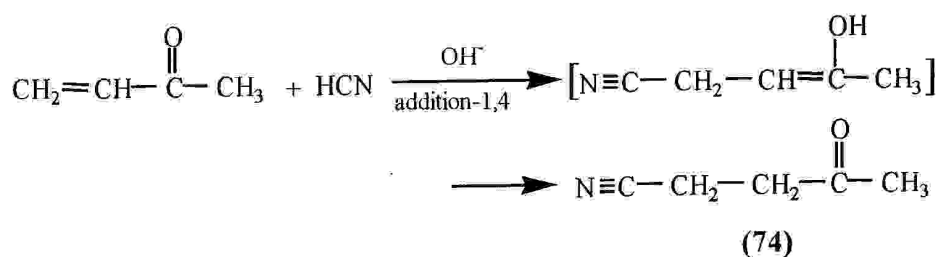


Schéma 28

Dans l'addition des hydracides halogénés⁴⁵ aux cétones α , β -insaturées, l'halogène se fixe sur le carbone β . L'addition obtenue est l'inverse de celle prévue par la règle de *Markownikoff* (Schéma 29).

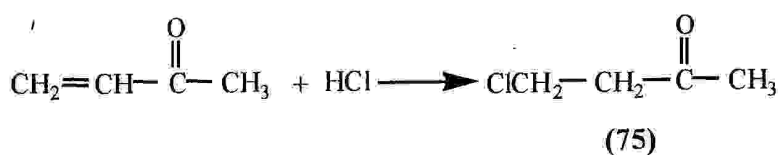


Schéma 29

L'addition des halogènes se fait sur la double liaison C=C (Schéma 30)⁷².

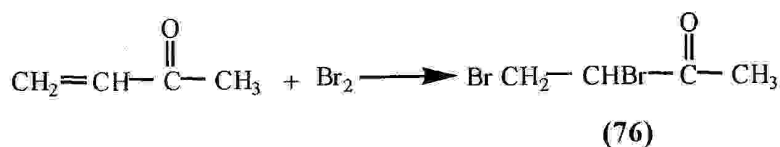


Schéma 30

Dans le cas d'un organomagnésien⁷¹, on observe la formation de deux produits. L'attaque nucléophile sur le carbone du groupe carbonyle donne l'alcool tertiaire (77) (Schéma 31). Par contre l'attaque nucléophile sur le carbone β donne une cétone saturée (78) (Schéma 32).

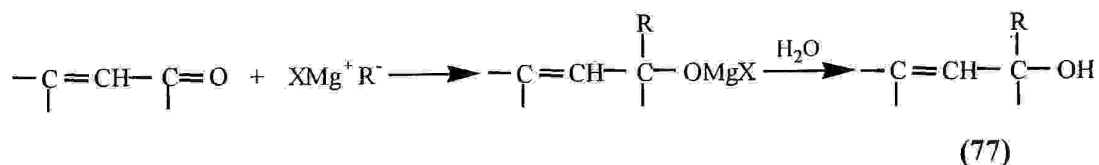
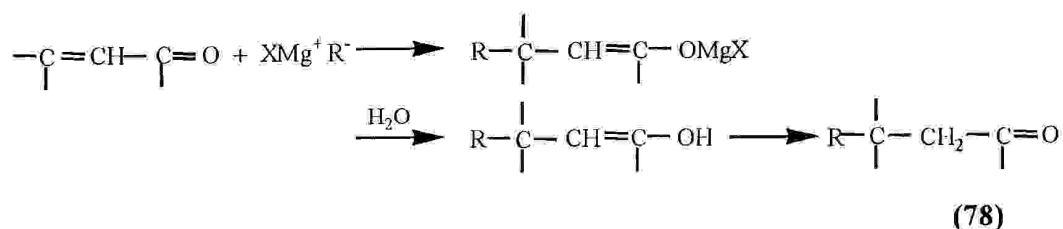


Schéma 31



X= Halogène

Schéma 32

L'ammoniac (Schéma 33) et les amines primaires (Schéma 34) donnent avec les cétones α, β-insaturées des imines⁷¹ (respectivement (79) et (80)), à la suite d'une addition sur le groupe carbonyle conduisant dans un premier temps à un aminoalcool, suivie de l'élimination d'une molécule d'eau.

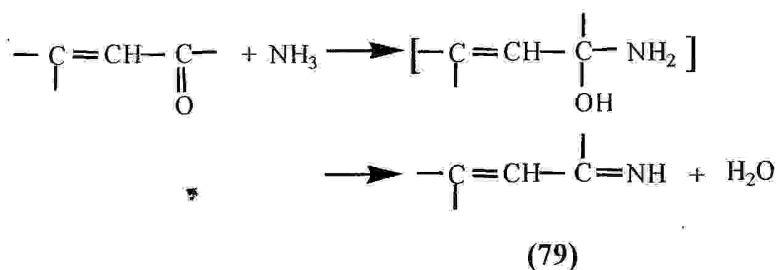
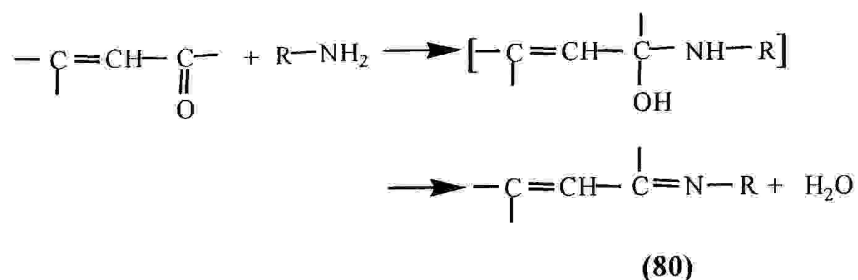
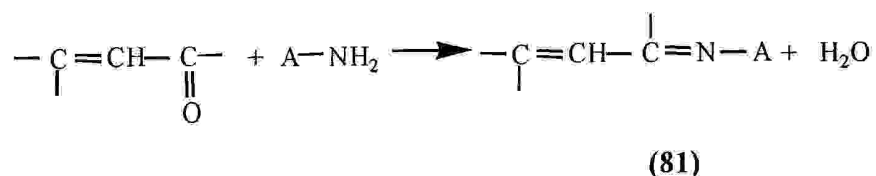


Schéma 33

**Schéma 34**

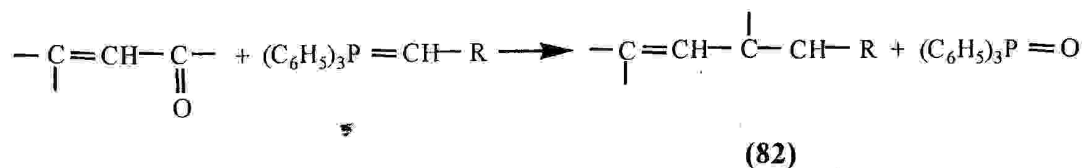
La même réaction est possible avec divers composés de la forme $\text{A}-\text{NH}_2$ selon le (Schéma 35)⁷².

**Schéma 35**

$\text{A}-\text{NH}_2 =$ Hydroxylamine, hydrazine, phénylhydrazine, 2, 4- dinitrophénylhydrazine, semicarbazide.

L'intérêt principal de ces réactions (avec les réactifs azotés) est de conduire à des dérivés généralement cristallisés et faciles à obtenir purs, très utiles pour contribuer à la caractérisation et l'identification de la fonction carbonyle.

Les phosphoranes donnent, avec les cétones α , β -insaturées, une réaction de substitution dans laquelle l'oxygène est remplacé par un reste alkylidène (Schéma 36)⁷².

**Schéma 36**

Cette dernière est la réaction de *Wittig*⁷³. Elle résulte du fait que le phosphore a une plus grande affinité pour l'oxygène que pour le carbone.

Les cétones α , β -insaturées peuvent subir une autocondensation (si elles sont énolesables) ou encore une condensation aldolique mixte⁵¹.

I.7.2- Réactivité photochimique⁷⁴ :

La photochimie des composés carbonylés en général a été largement étudiée en solution comme en phase gazeuse. En phase gazeuse, l'énergie transférée par excitation ne peut être perdue rapidement par collision, alors qu'en phase liquide, l'énergie en excès est rapidement transférée au solvant ou à d'autres composants de la solution. On mettra ici l'accent sur la photochimie en solution, puisque beaucoup d'études mécanistiques et d'application de réactions organiques mettent en jeu des processus en solution.

L'état excité des α, β -énones peut être représenté comme un intermédiaire dipolaire ou biradicalaire (Schéma 37).

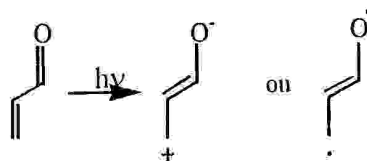


Schéma 37

L'extraction intramoléculaire d'atomes d'hydrogène est importante pour les cétones acycliques α, β -insaturées^{75,76}. Le biradical intermédiaire se cyclise en donnant l'énol (84) d'une cyclobutylcétone (85). Parmi les sous-produits de ce type de photolyse, on obtient des cyclobutanols (83) résultant d'autres modes de cyclisation du biradical intermédiaire (Schéma 38).

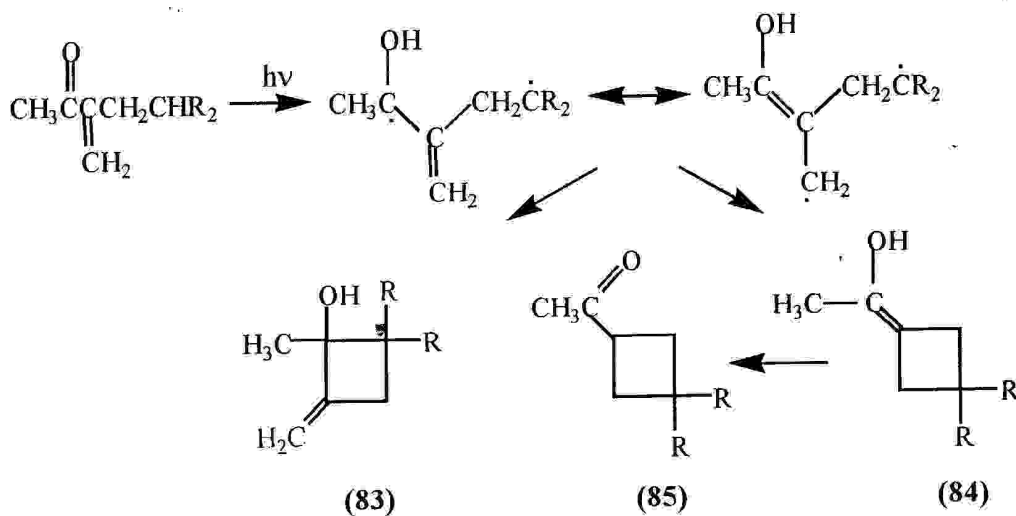
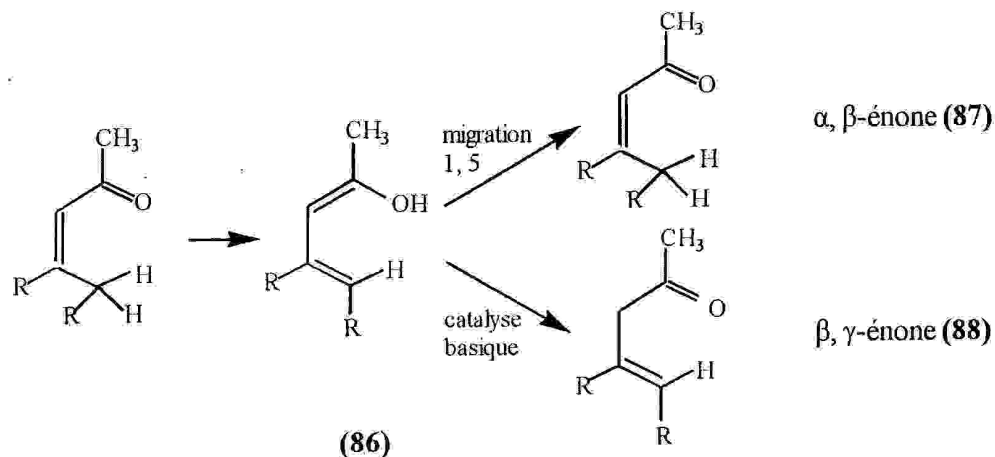


Schéma 38

Les cétones α , β -insaturées porteuses d'hydrogène en position γ peuvent subir un transfert d'atome d'hydrogène (**Schéma 39**)⁷⁷ aboutissant à la formation d'un diénol (**86**). Le transfert de l'atome d'hydrogène passe par un état de transition cyclique.



Les 4, 4-dialkylcyclohexénones (**89**) subissent un réarrangement photochimique qui met en jeu le déplacement formel de la liaison entre le carbone 4 et 5 vers celui en position 3 et la formation d'une nouvelle liaison entre le carbone 2 et 4 (**Schéma 40**)⁷⁸.

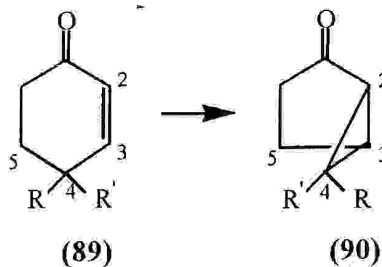
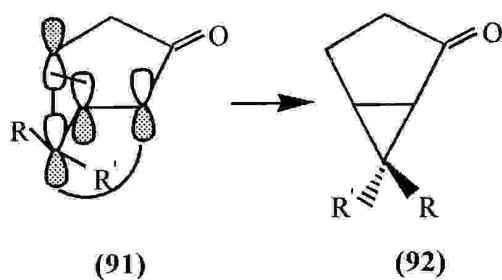
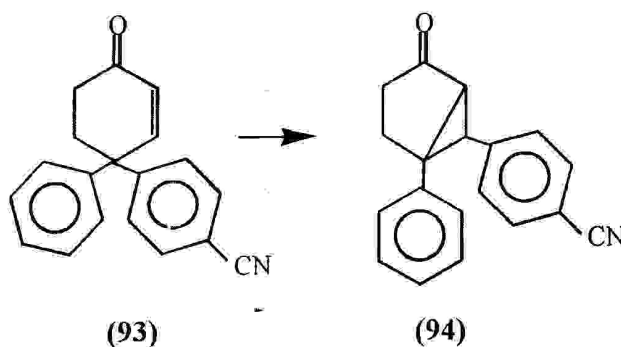


Schéma 40

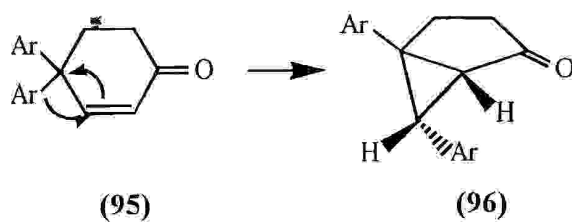
Cette réaction est stéréospécifique et peut être décrite comme une cycloaddition intramoléculaire $[2\pi + 2\sigma]$. Ce mécanisme nécessite à ce que l'inversion de configuration ait lieu en C-4 puisque la nouvelle liaison σ se forme au niveau du lobe dorsal de la liaison σ entre le C-4 et C-5 (**Schéma 41**).

**Schéma 41**

Avec les 4, 4-diarylcyclohexénones (93), la réaction suit un chemin légèrement différent qui met en jeu une migration arylique. Pour les composés dans lesquels les deux groupès aryles sont substitués différemment, on trouve que les substituants qui stabilisent le caractère radical; favorisent la migration. Ainsi, le substituant *p*-cyanophényle migre de préférence par rapport au phényle (Schéma 42)⁷⁹.

**Schéma 42**

On peut considérer que ce réarrangement passe par un état de transition dans lequel le pontage entre le carbone 2 et 4 s'accompagne d'une migration de 4 vers 3 de l'aryle (Schéma 43)⁸⁰.

**Schéma 43**

Contrairement au réarrangement décrit pour les 4, 4-dialkylcyclohexénone, cette réaction n'est pas entièrement stéréospécifique et il y a formation d'un stéréoisomère minoritaire (97) (schéma 44).

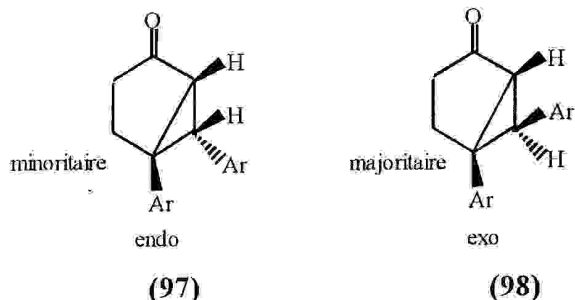


Schéma 44

Pour d'autres types de cycles, la photochimie des cétones cycliques α , β -insaturées suit d'autres voies. L'irradiation de la cyclopenténone (99) dans le cyclohexane donne un mélange de 2- et 3- cyclohexylcyclopentanone (respectivement (101) et (100)) (Schéma 45)⁸⁰.

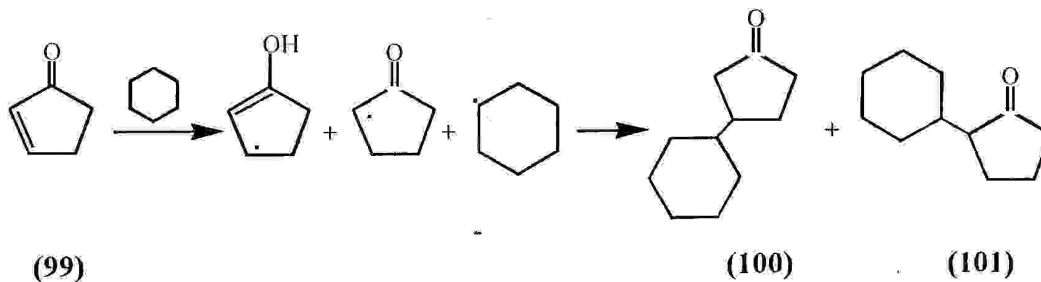


Schéma 45

Ces produits résultent du processus d'extraction intermoléculaire d'hydrogène, suivie de la recombinaison des radicaux résultants.

Si le cycle de la cyclopenténone est porteur d'une chaîne hydrocarboné (102), la réaction photochimique procède par une extraction d'hydrogène intramoléculaire (Schéma 46).

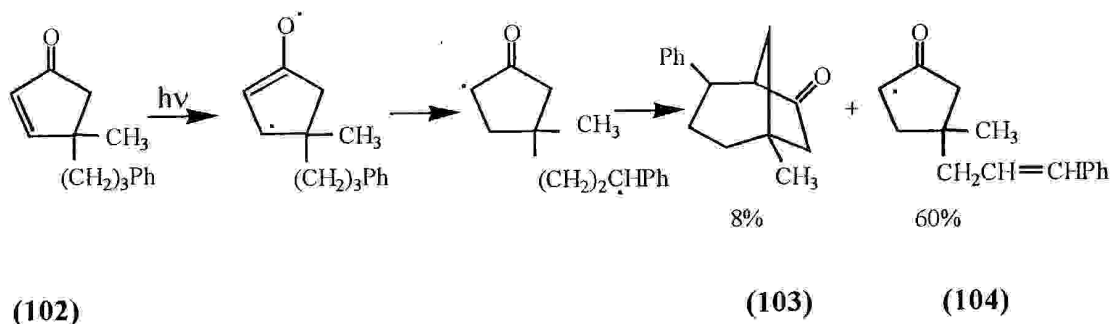


Schéma 46

Le produit bicyclique (103) se forme par la combinaison des deux sites radicalaires, tandis que l'alcène (104) résulte d'un transfert d'atome d'hydrogène intramoléculaire.

Dans le cas de la cyclohepténone (105), les produits premiers de la photolyse sont les trans-cycloalcénones (106) produites par photoisomérisation. Les liaisons doubles trans sont suffisamment tendues pour donner lieu à des réactions rapides.

Dans les solvants non nucléophiles, il y a dimérisation. Par contre, dans les solvants nucléophiles c'est l'addition qui se produit (Schéma 47)⁸¹.

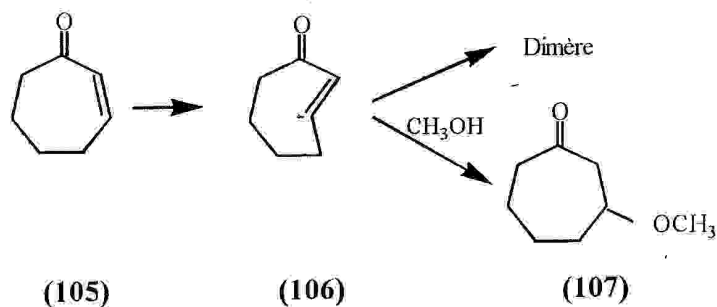


Schéma 47

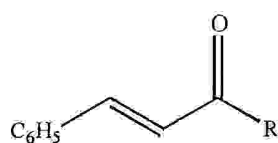
Deuxième chapitre : _____

Discussion des résultats

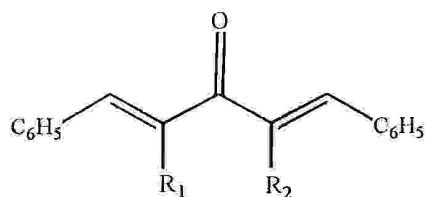
II.1- Introduction :

Vue l'importance biologique et médicinale des cétones α , β -insaturées, notre travail s'est orienté vers la synthèse de ces composés, suivant l'une des méthodes les plus répandues en chimie organique pour la formation de nouvelles liaisons carbone-carbone, via la condensation aldolique.

A partir du benzaldéhyde avec différentes cétones possédants des hydrogènes α mobiles on a pu préparer, selon la réaction de *Claisen-Schmidt*⁵¹, deux différentes séries de cétones α , β -insaturées. La première comporte les benzylidèncétones, alors que la deuxième inclut les dibenzylidèncétones.

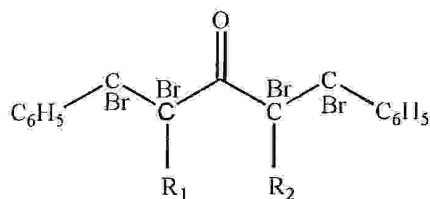
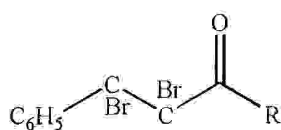


Benzylidèncétones

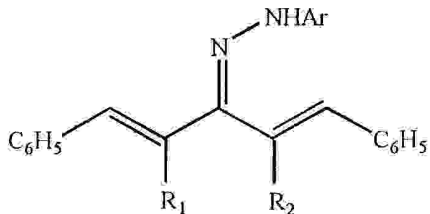
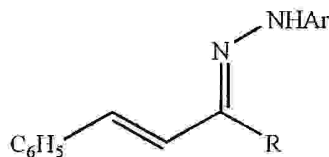


Dibenzylidèncétones

Des réactions d'addition du brome et du 2, 4-dinitrophénylhydrazine ont été effectuées sur la double liaison et sur le carbonyle cétonique, pour confirmer leur présence d'une part et pour préparer des dérivés bromés et 2, 4-dinitrophénylhydrazones d'autre part.



Dérivés bromés



Dérivés 2, 4-dinitrophénylhydrazones

II.2- Préparation des benzylidèneacétone :

II.2.1- Préparation de la benzylidèneacétone :

Par suite d'une condensation aldolique du benzaldéhyde avec un excès d'acétone, et en présence d'hydroxyde de sodium 10 % (Schéma 1). La benzylidèneacétone (1) a été obtenue sous forme de cristaux jaunes, avec un rendement de 79,3 %.

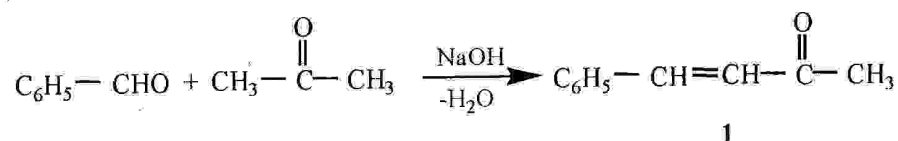


Schéma 1

Le spectre UV-Visible de la benzylidèneacétone dans l'acétone (Figure 1) montre la présence d'un maximum d'absorption situé à une longueur d'onde 332,5 nm, caractéristique d'un système cétoaromatique α , β -insaturé. La valeur obtenue est semblable à celle calculée théoriquement.

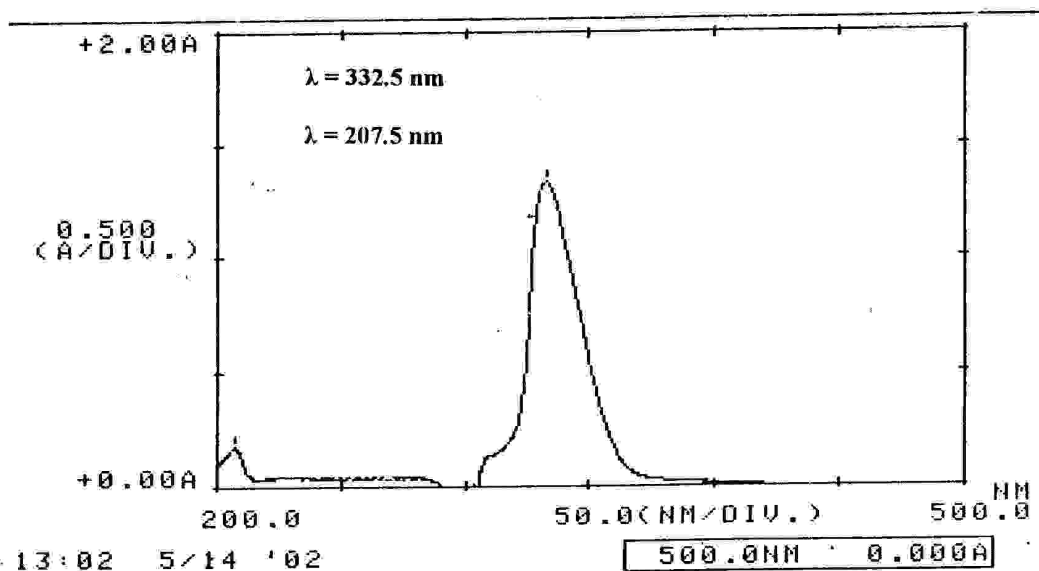


Figure 1 : Spectre UV-Visible de la benzylidèneacétone.

L'analyse du spectre infrarouge de la benzylidèneacétone (Figure 2) indique la présence d'un système aromatique donnant deux bandes d'absorption à 1450,4, 1492,8 cm^{-1} . Ainsi que d'autres bandes d'absorption à :

1608.5 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation de la liaison C=C oléfinique.

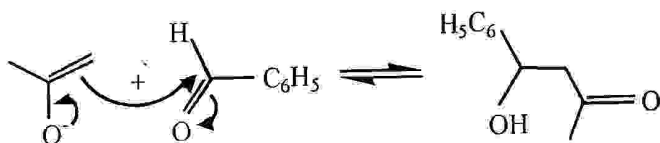
1681.8 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation de la liaison C=O du groupe carbonyle.

Le mécanisme d'aldolisation mixte ou croisée⁸² passe par trois étapes comme suit :

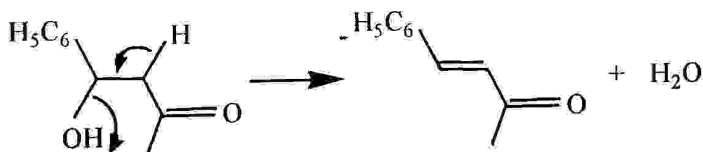
- Première étape : la formation de l'énolate de l'acétone



- Deuxième étape : l'addition de l'énolate sur le carbonyle du benzaldéhyde



- Troisième étape : la déshydratation



La dernière opération consiste à l'élimination d'une molécule d'eau, une étape facile car elle conduit à la formation d'un composé stabilisé par conjugaison. On estime que le produit majoritairement formé est le trans pour des raisons stériques.

Les réactifs utilisés ici, sont particulièrement adaptés pour une aldolisation croisée au niveau d'un seul groupe méthyle de l'acétone car :

- L'acétone est le seul composé énolisable, le benzaldéhyde ne possède pas d'hydrogène labile en α .
- L'acétone utilisée en excès en présence de l'hydroxyde de sodium en faible concentration favorise l'attaque de ce dernier sur un seul groupe méthyle de l'acétone.
- Le benzaldéhyde est beaucoup plus réactif que l'acétone vis-à-vis du nucléophile

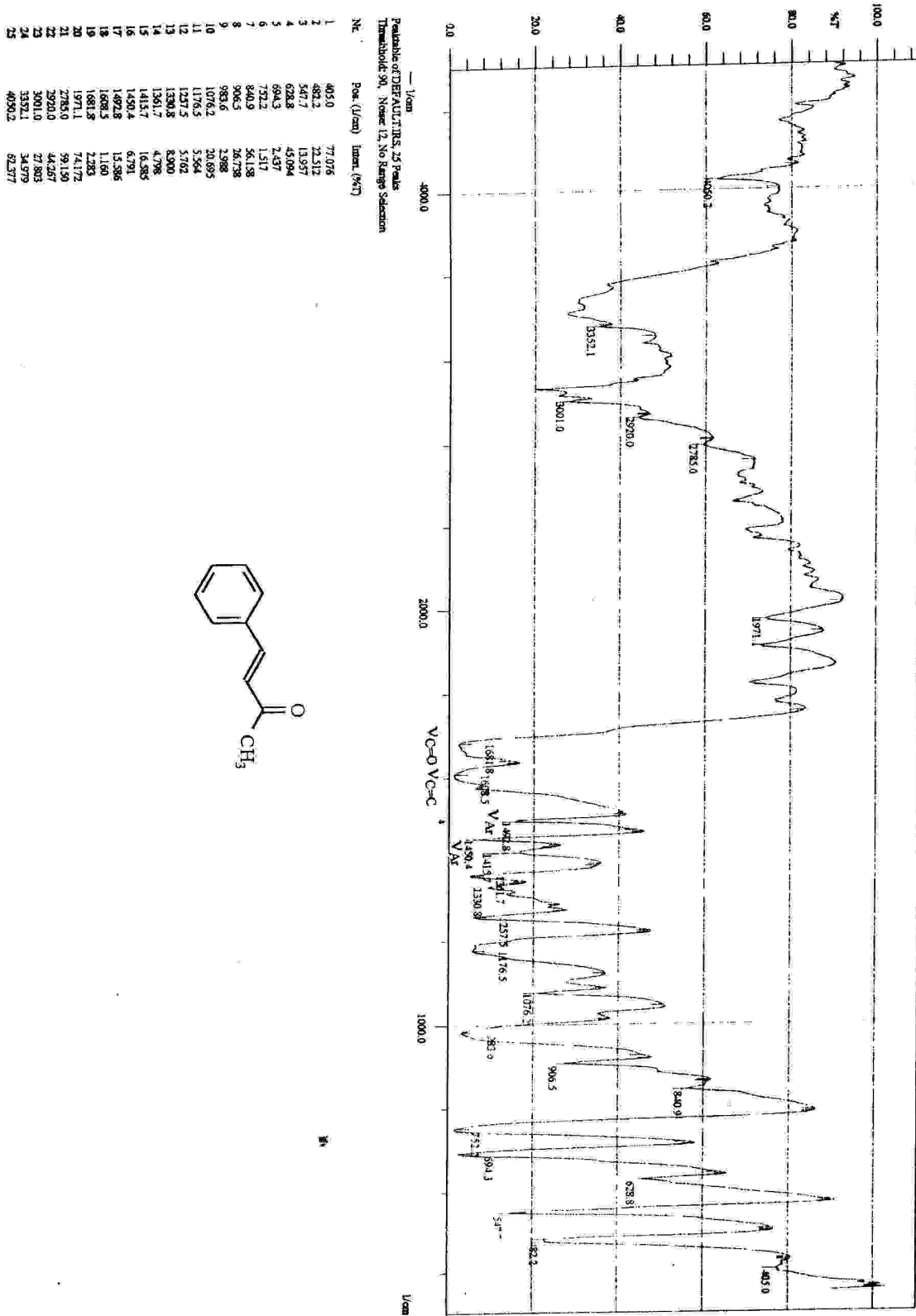


Figure 2 : Spectre infrarouge de la benzylidèneacétone.

(l'énolate) à la fois pour des raisons électroniques (les groupements méthyles de l'acétone sont donneurs d'électrons et comblent le déficit électronique du carbone de la fonction carbonyle) et pour des raisons stériques (pour le benzaldéhyde; l'hydrogène, peu volumineux, ne gêne pas l'attaque de l'énolate).

II.2.1.1- Préparation de la dibromobenzylidèneacétone :

La double liaison est un site riche électroniquement, elle subit des attaques électrophiles (H^+ , X^+ , R^+ , ...).

La bromation de la benzylidèneacétone (**Schéma 2**) conduit à la formation de la dibromobenzylidèneacétone (**2**) sous forme de cristaux blancs, de point de fusion compris entre 118-120°C, avec un rendement de 74.8 %.

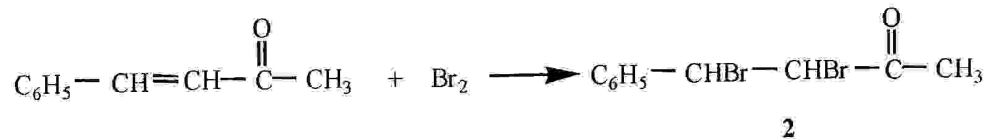


Schéma 2

L'analyse du spectre infrarouge de la dibromobenzylidèneacétone (**Figure 3**) confirme la disparition de la bande d'absorption à 1608.5 cm^{-1} qui correspond à la vibration de la liaison C=C oléfinique, et l'apparition d'une bande d'absorption à 553.5 cm^{-1} qui caractérise la vibration des liaisons C-Br. On constate également, le déplacement de la bande d'absorption attribuée à la vibration de la liaison C=O de 1681.8 vers 1722.1 cm^{-1} . Ce déplacement vers la longueur d'onde faible est dû à l'absence de conjugaison avec le noyau aromatique.

II.2.1.2- Préparation du dérivé 2, 4-dinitrophénylhydrazone :

La réaction du 2, 4-dinitrophénylhydrazine (DNPH) avec la benzylidèneacétone en milieu acide conduit au dérivé 2, 4-dinitrophénylhydrazone (3) et une molécule d'eau (Schéma 4). Cette réaction est utilisée pour la mise en évidence du groupement carbonyle. Le dérivé 2, 4-dinitrophénylhydrazone est obtenu sous forme de cristaux rouges, ayant un point de fusion de 216°C et un rendement égal à 69.2 %.

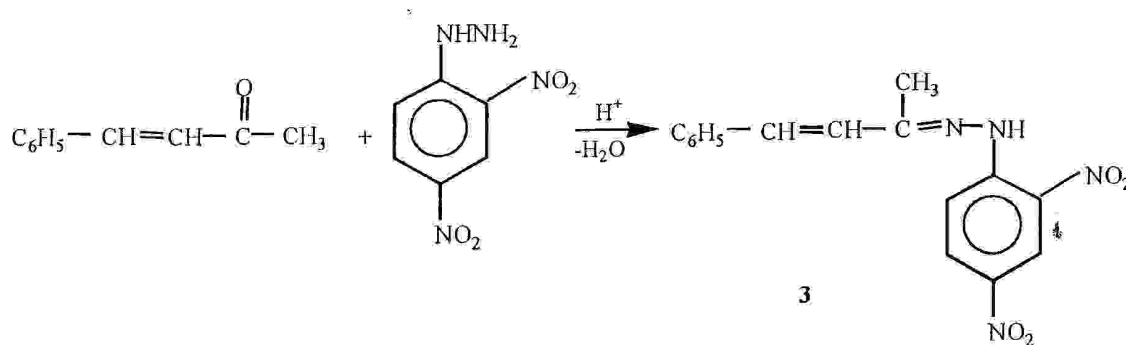


Schéma 4

L'analyse du spectre infrarouge du dérivé 2, 4-dinitrophénylhydrazone (Figure 4), révèle la disparition de la bande d'absorption à 1681.8 cm⁻¹ due à la vibration du carbonyle C=O, et l'apparition d'une large bande d'absorption à 1616.2 cm⁻¹ caractéristique de la vibration des liaisons C=C et C=N, ainsi qu'une bande d'absorption à 3305.8 cm⁻¹ attribuée à la vibration de la liaison N-H de l'amine.

Cette réaction suit un mécanisme d'addition-élimination⁵⁰ acido-catalysé. Dans un premier temps, l'addition nucléophile se fait sur le carbone du carbonyle, puis il y a élimination d'une molécule d'eau (Schéma 5).

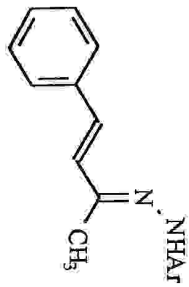
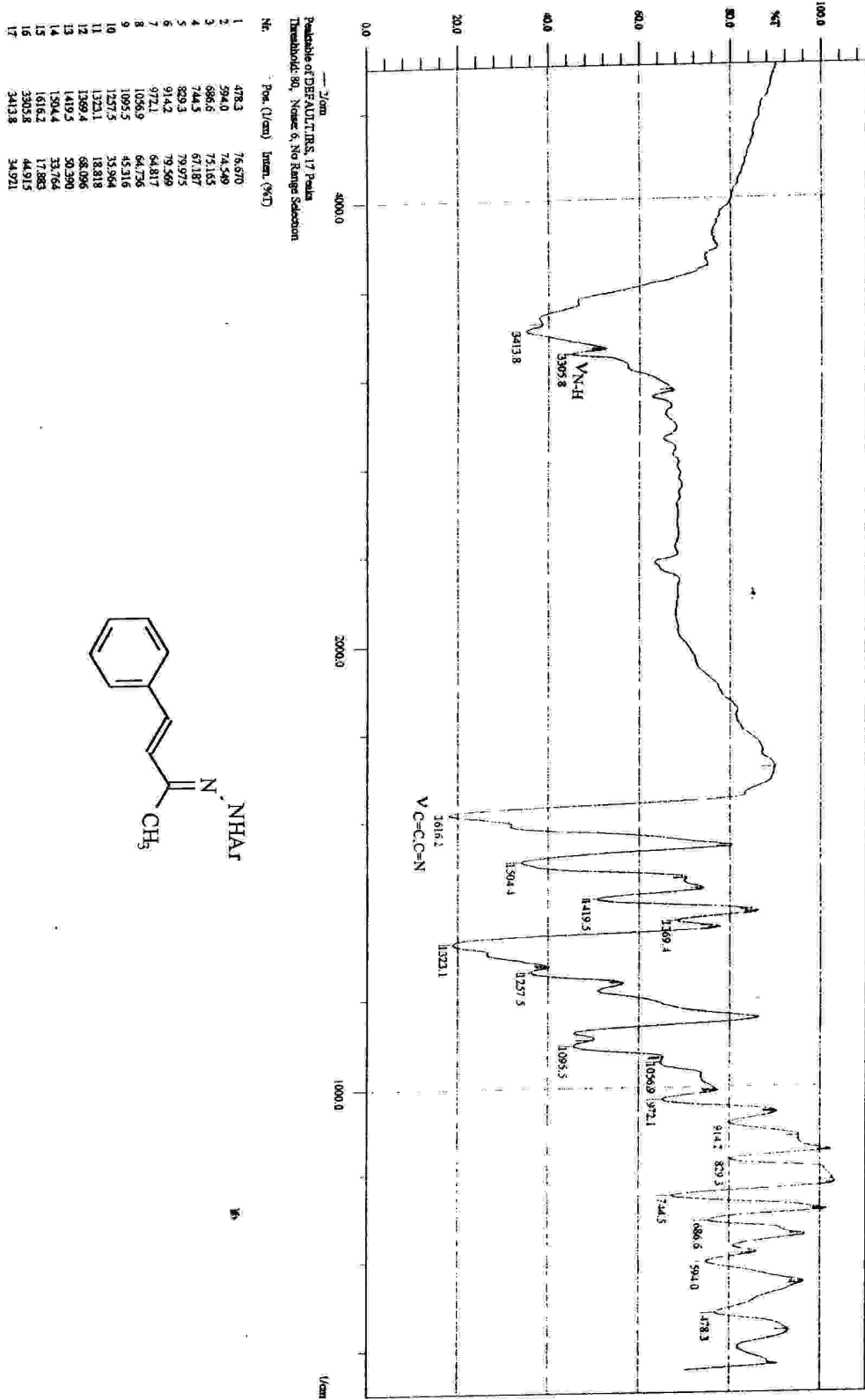


Figure 4 : Spectre infrarouge du dérivé 2, 4-dinitrophénylhydrazone.

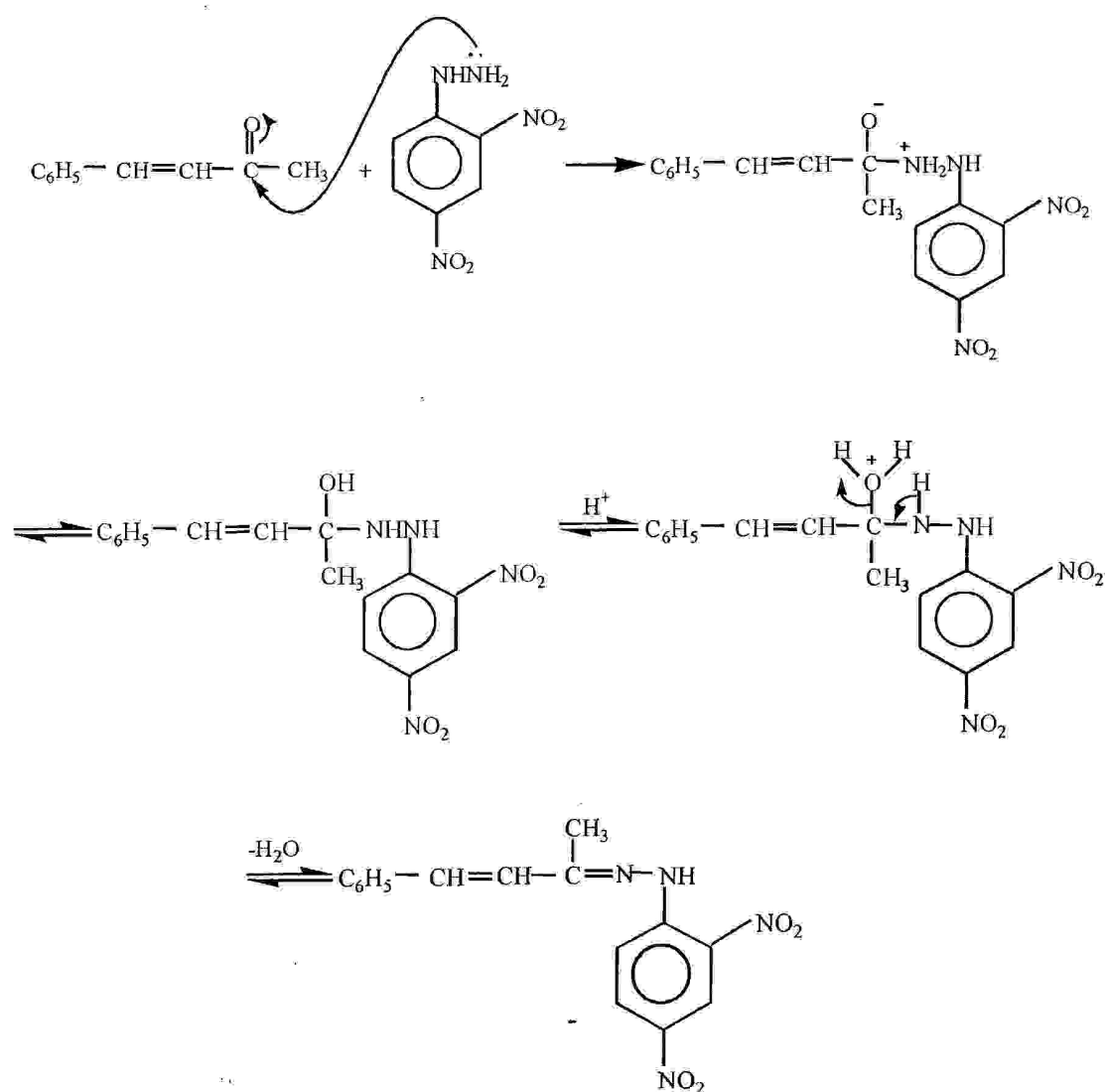


Schéma 5

II.2.2- Préparation de la benzylidèneacétophénone (Chalcone) :

La réaction du benzaldéhyde avec l'acétophénone qui possède des hydrogènes α mobiles d'un seul côté du carbonyle ; en présence d'hydroxyde de sodium (Schéma 6), donne la benzylidèneacétophénone (4) suivant un mécanisme semblable à celui décrit pour la préparation de la benzylidèneacétone.

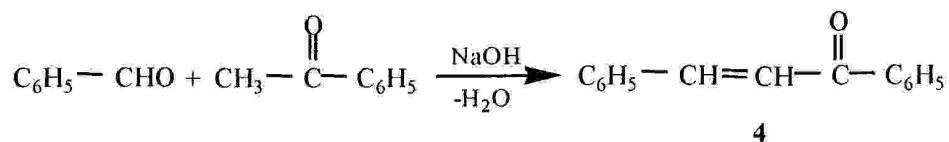


Schéma 6

Le Chalcone est obtenu sous forme de cristaux de couleur jaunâtre, de point de fusion situé entre 55-56°C correspondant exactement à la valeur de littérature⁸³, avec un rendement de 87.1 %.

Le spectre UV-Visible de la benzylidèneacétophénone dans l'acétone (**Figure 5**) indique la présence d'un maximum d'absorption à 331.5 nm correspondant à un système cétoaromatique α, β -insaturé.

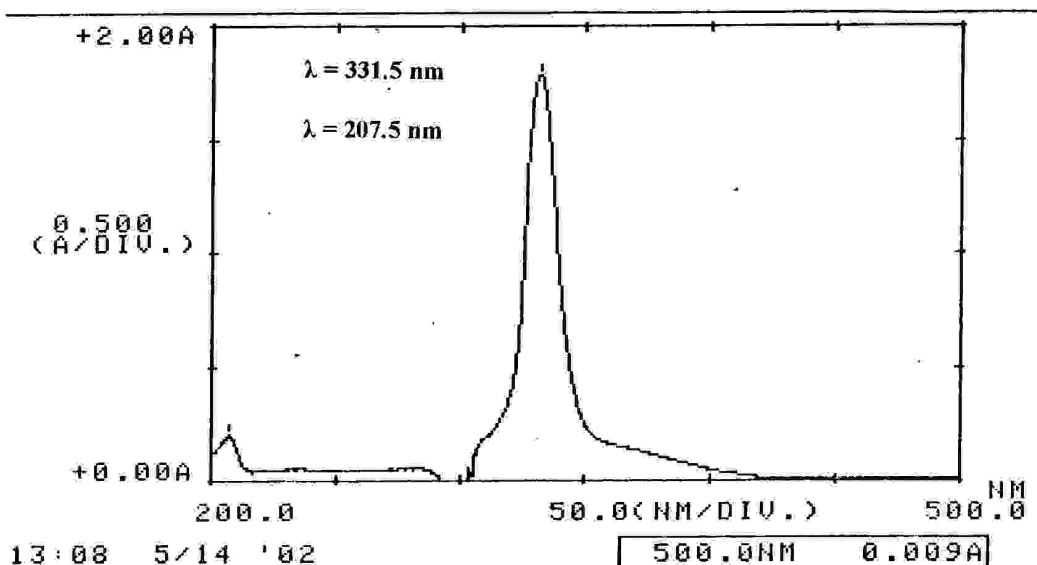


Figure 5 : Spectre UV-Visible de la benzylidèneacétophénone.

Le spectre infrarouge du Chalcone (**Figure 6**) confirme la présence d'un système aromatique, donnant des bandes d'absorption à 1490.3, 1575.7 cm^{-1} . Ainsi que d'autres bandes d'absorption à :

1608.5 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation de la liaison C=C oléfinique.

1664.5 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation de la liaison C=O du groupe carbonyle.

II.2.2.1- Préparation de la dibromobenzylidèneacétophénone :

L'addition du brome sur la double liaison du Chalcone (**Schéma 7**) a donné la dibromobenzylidèneacétophénone (**5**) sous forme de cristaux blancs ; de point de fusion situé entre 156.5-157.5°C, avec un rendement de 43.5 %.

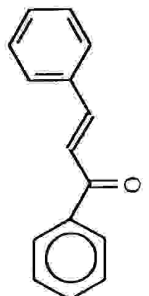
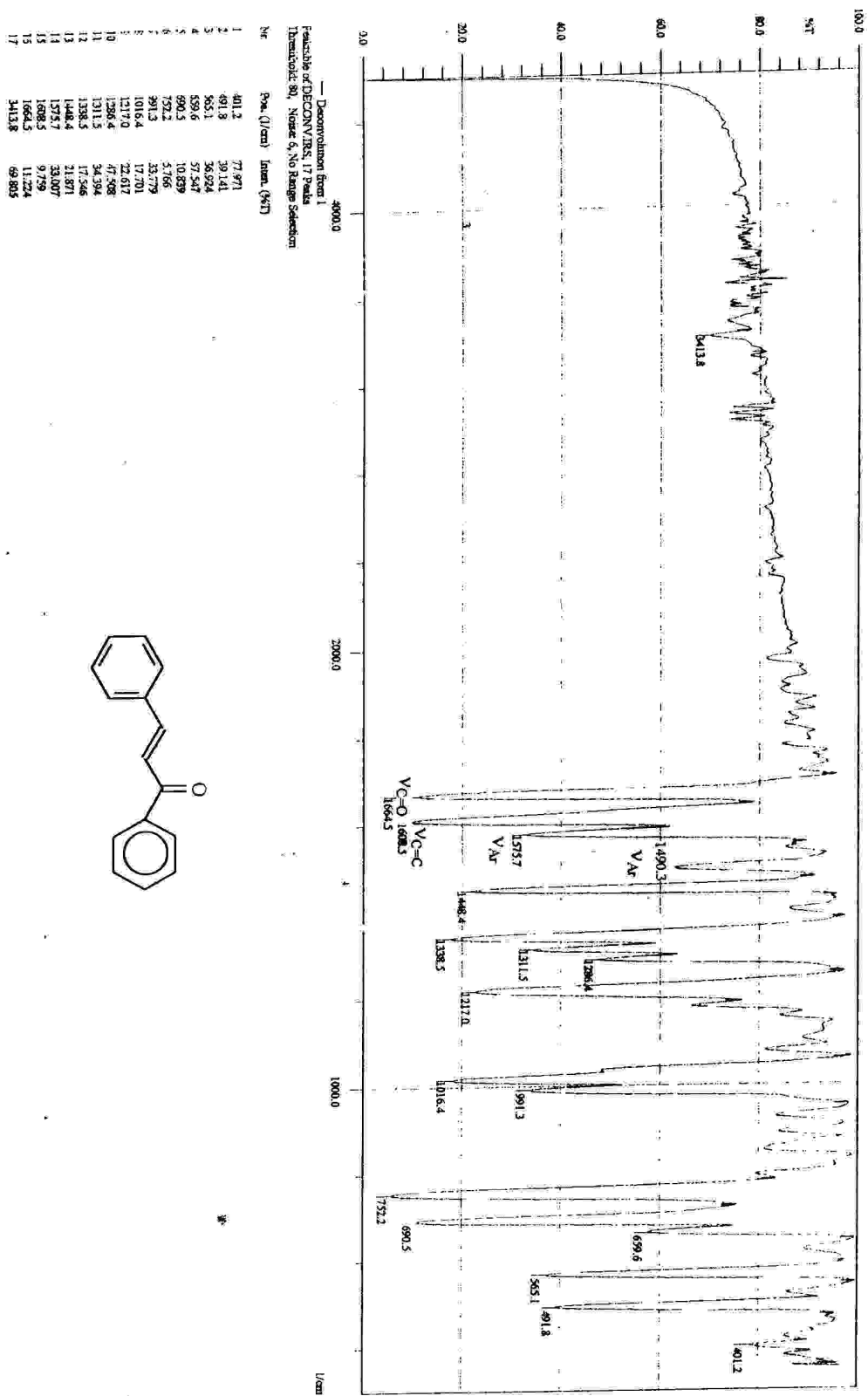


Figure 6 : Spectre infrarouge de la benzylidèneacétophénone.

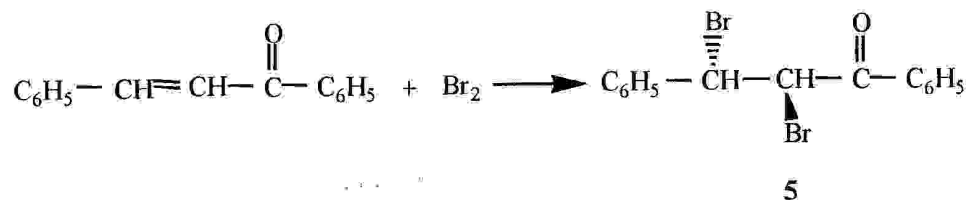


Schéma 7

L'analyse du spectre infrarouge du dérivé bromé (**Figure 7**), Nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

La disparition de la bande d'absorption à 1608.5 cm^{-1} qui correspond à la vibration de la liaison C=C oléfinique, et l'apparition d'une bande d'absorption à 582.5 cm^{-1} qui caractérise la vibration de la liaison C-Br.

Le déplacement de la bande d'absorption attribuée à la vibration de la liaison C=O de 1664.5 vers 1683.7 cm^{-1} . Le faible déplacement est dû à la présence de conjugaison du carbonyle avec le cycle benzénique de l'acétophène.

II.2.2.2- Préparation du dérivé 2, 4-dinitrophénylhydrazone :

L'addition nucléophile du DNPH sur le groupe carbonyle du Chalcone (**Schéma 8**) en milieu acide, produit le dérivé 2, 4-dinitrophénylhydrazone (**6**), avec un rendement de 32.5 %. Ce dérivé est obtenu sous forme d'aiguilles oranges, de point de fusion situé entre $239-241^\circ\text{C}$.

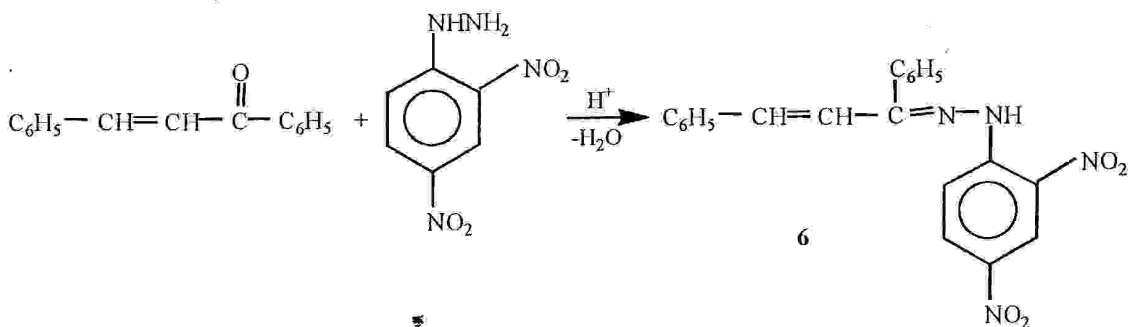


Schéma 8

L'analyse du spectre infrarouge du dérivé 2, 4-dinitrophénylhydrazone (**Figure 8**), révèle la disparition de la bande d'absorption à 1664.5 cm^{-1} due à la vibration du groupe carbonyle C=O, et l'apparition de la bande d'absorption à 1589.2 cm^{-1} caractéristique de

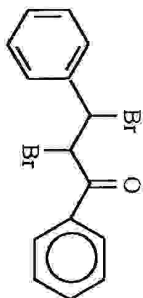
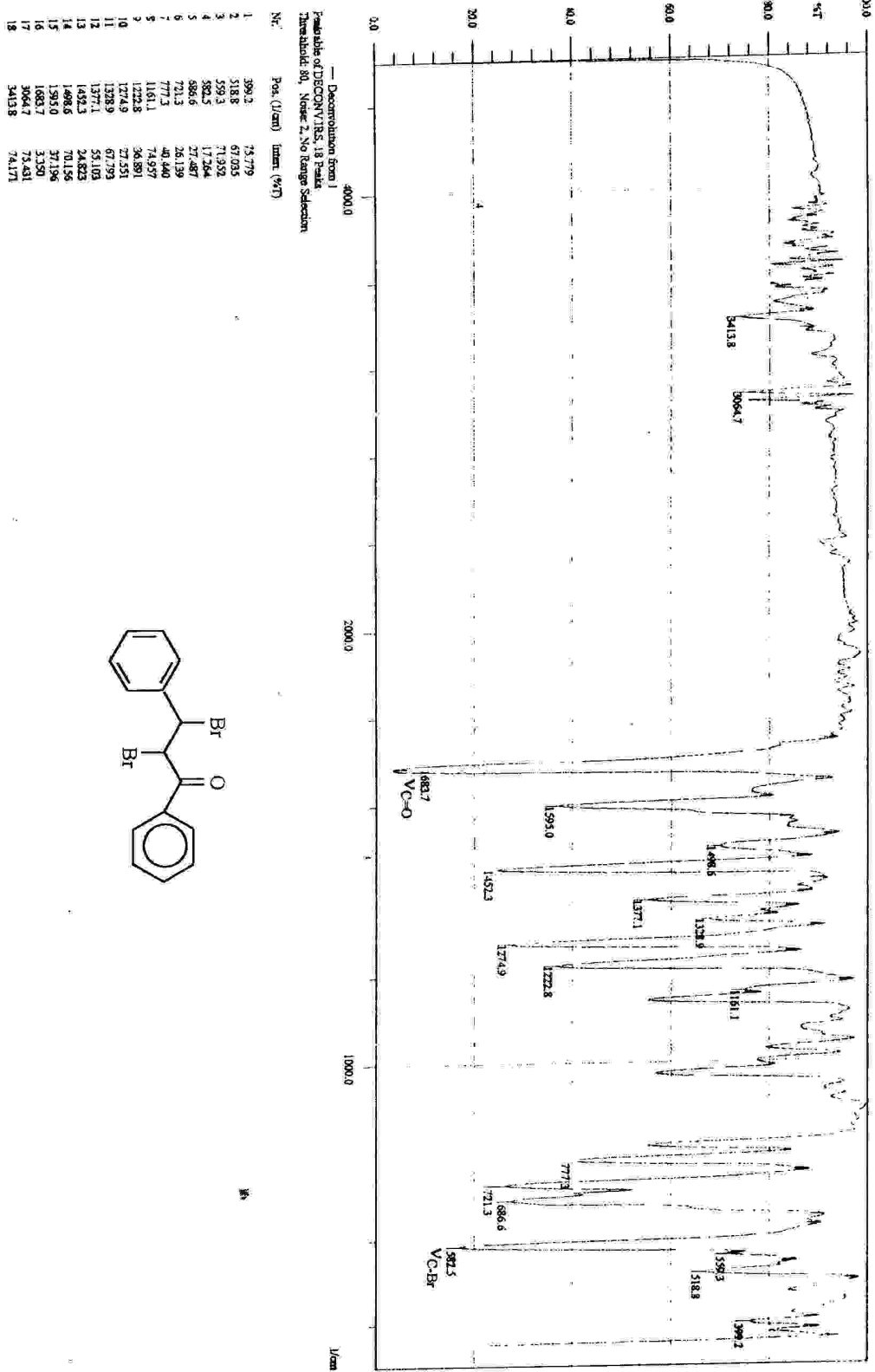


Figure 7 : Spectre infrarouge de la dibromobenzylidèneacétophénone.

la vibration de la liaison C=N, ainsi qu'une bande d'absorption à 3251.8 cm⁻¹ attribuée à la vibration de la liaison N-H de l'amine. On constate également la présence d'une bande d'absorption à 1612.4 cm⁻¹ due à la vibration d'élongation de la liaison C=C.

II.2.3- Préparation de la benzylidènebutanone-2 :

La condensation aldolique du benzaldéhyde avec la butanone-2, de rapport molaire 1 : 1 en présence d'hydroxyde de sodium (**Schéma 9**), nous a permis d'obtenir la benzylidènebutanone-2 (**7**) avec un rendement de 79.1 %.

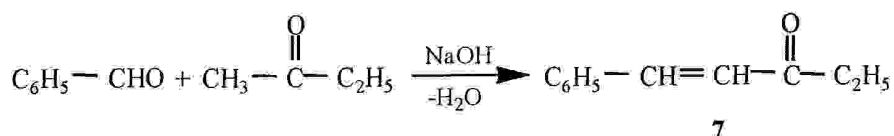


Schéma 9

Cette réaction s'est effectuée selon le mécanisme proposé pour la préparation de la benzylidèneacétone; reste à préciser que la butanone-2 réagit avec le benzaldéhyde au niveau du groupe méthyle plutôt que sur le groupe méthylène; car contrairement au groupe méthyle qui possède un caractère plus acide et par conséquent ses hydrogènes sont plus labiles, le groupe méthylène se situe au voisinage d'un groupe méthyle donneur d'électrons ce qui rend l'attaque de l'ion hydroxyde OH⁻ plus difficile. La déprotonation du groupe méthyle est également favorisée stériquement.

II.2.3.1- Préparation de la dibromobenzylidènebutanone-2 :

La bromation de la benzylidènebutanone-2 (**Schéma 10**) a donné la dibromobenzylidènebutanone-2 (**8**) sous forme de cristaux blancs; de point de fusion situé entre 111-112°C, avec un rendement de 41.3 %.

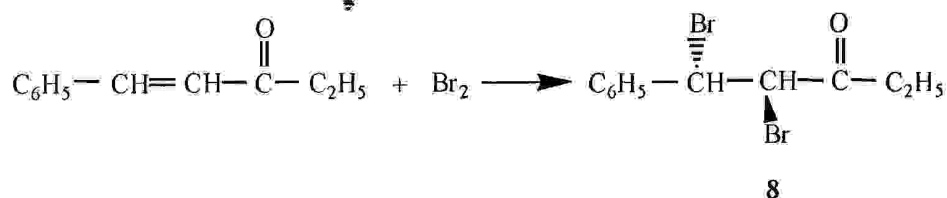


Schéma 10

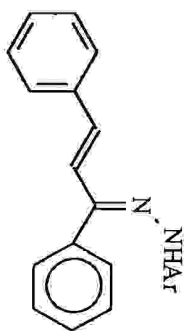
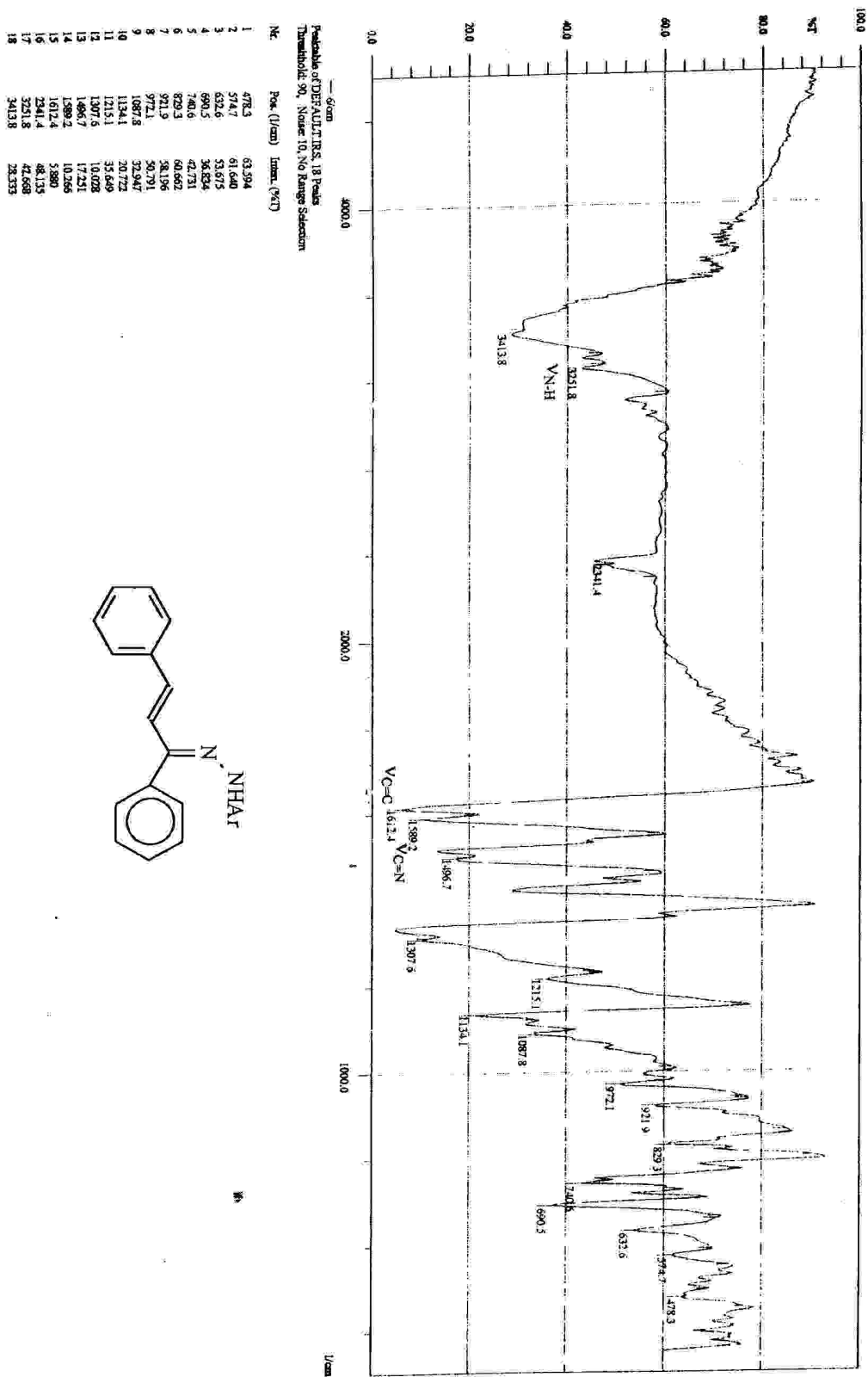


Figure 8 : Spectre infrarouge du dérivé 2,4-dinitrophénylhydrazone.

Le spectre infrarouge de la dibromobenzylidènebutanone-2 (**Figure 9**) ; confirme la présence d'une bande d'absorption à 586.2 cm^{-1} qui caractérise la vibration des liaisons C-Br, ainsi qu'une bande d'absorption à 1720.2 cm^{-1} attribuée à la vibration de la liaison C=O.

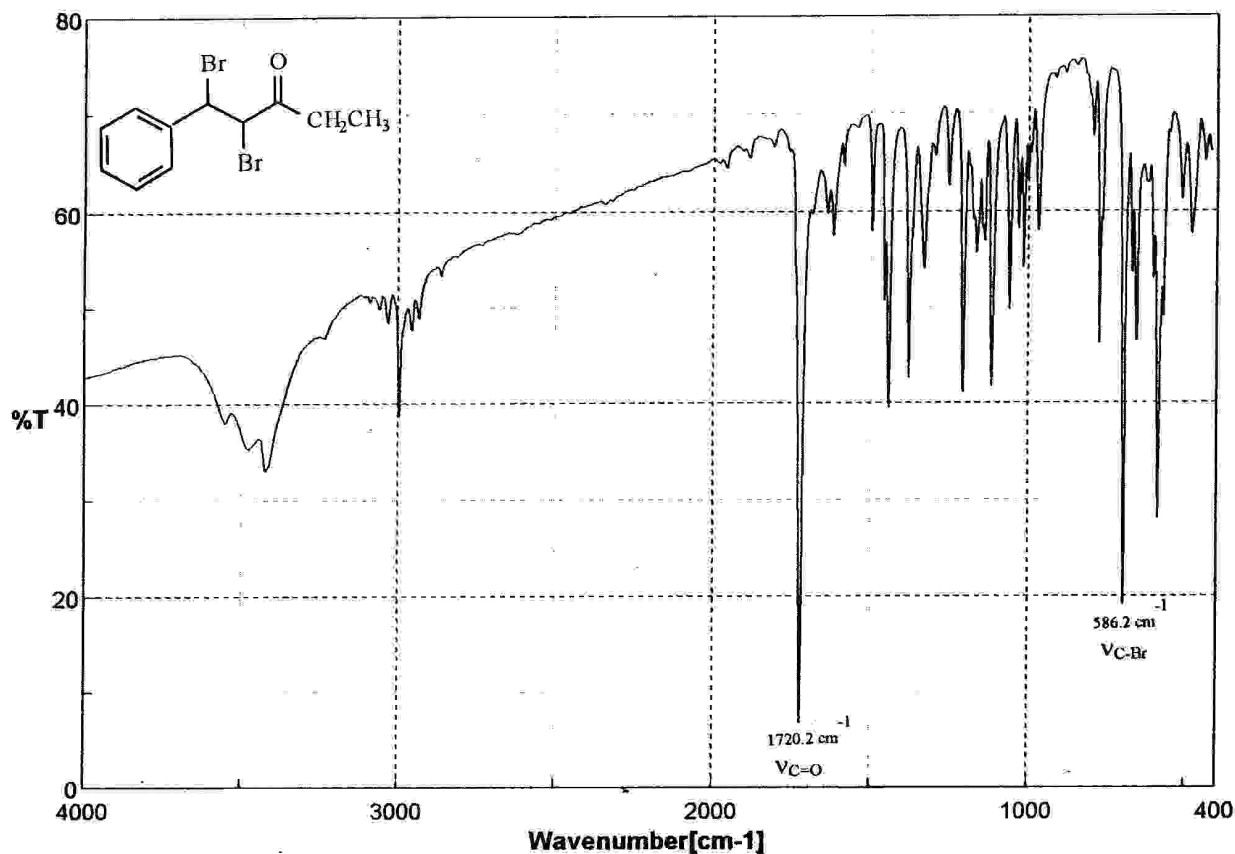


Figure 9 : Spectre infrarouge de la dibromobenzylidènebutanone-2.

II.2.3.2- Préparation du dérivé 2, 4-dinitrophénylhydrazone :

Par suite de l'addition du DNHP sur le groupe carbonyle de la benzylidènebutanone-2 non pure (**Schéma 11**) en milieu acide, on a obtenu le dérivé 2, 4-dinitrophénylhydrazone (**9**) sous forme de cristaux brillants colorés en rouge brique ; de point de fusion 212°C , avec un rendement de 26.5 %.

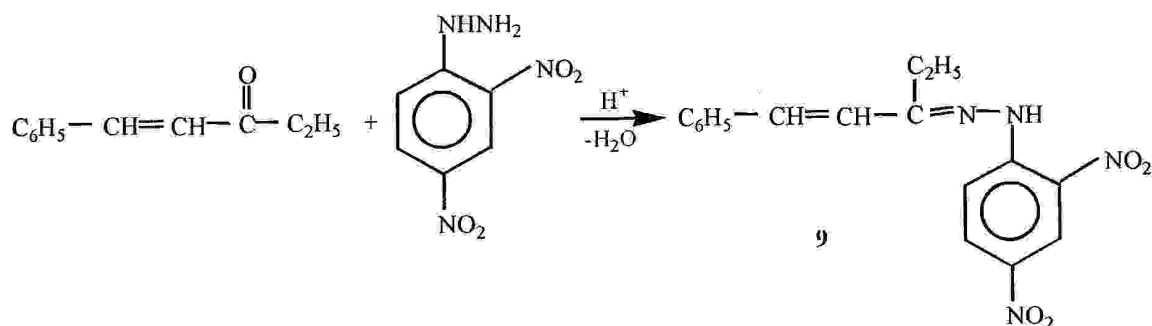


Schéma 11

L'analyse du spectre infrarouge du dérivé 2, 4-dinitrophénylhydrazone (**Figure 10**), révèle la présence d'une large bande à 1616.2 cm^{-1} caractéristique de la vibration des liaisons C=C et C=N, ainsi qu'une bande d'absorption à 3294.2 cm^{-1} attribuée à la vibration de la liaison N-H de l'amine.

II.3- Préparation des dibenzylideneacétone :

II.3.1- Préparation de la dibenzylideneacétone :

La condensation aldolique du benzaldéhyde avec l'acétone de rapport molaire 2 : 1 respectivement, en milieu basique (NaOH) (**Schéma 12**), conduit à la dibenzylideneacétone (**10**) avec un rendement de 78.3%. Après l'avoir recristallisé, on a obtenu des cristaux jaunes, de point de fusion entre $107-109^\circ\text{C}$ correspondant à la valeur de littérature⁸³, le rendement est de 26.6 %.

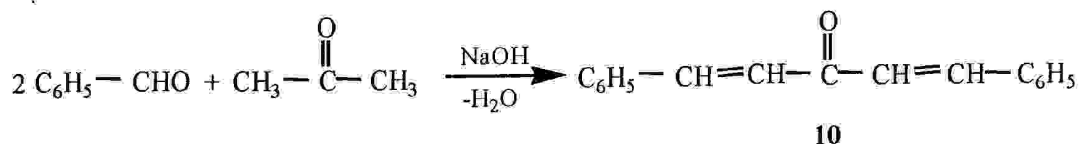


Schéma 12

Le spectre UV-Visible de la dibenzylideneacétone dans l'acétone (**Figure 11**) montre la présence d'un maximum d'absorption à 332.5 nm , caractéristique d'un système cétoaromatique α, β -insaturé. La valeur obtenue est semblable à celle calculée théoriquement.

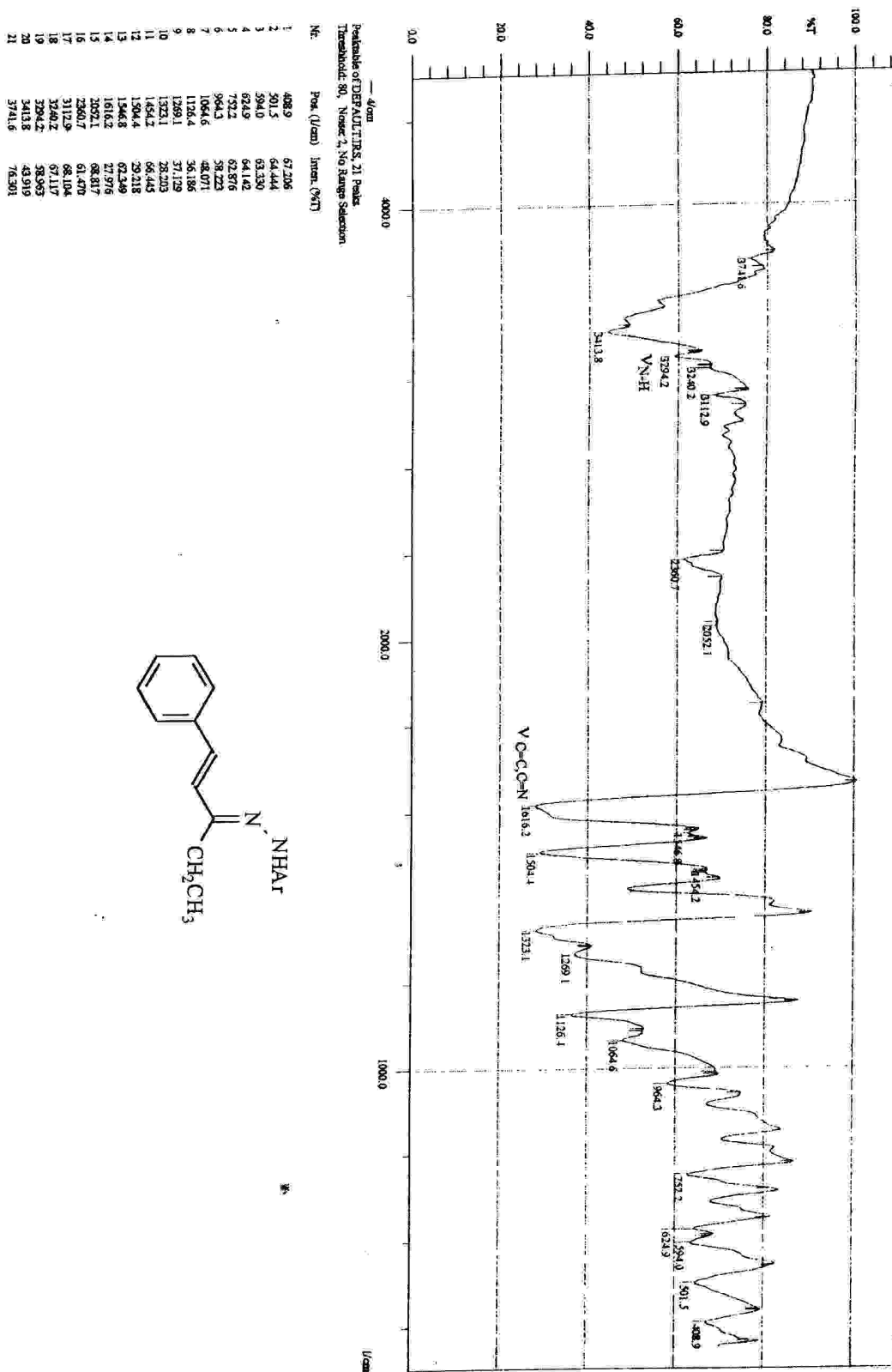


Figure 10 : Spectre infrarouge du dérivé 2, 4-dinitrophénylhydrazone.

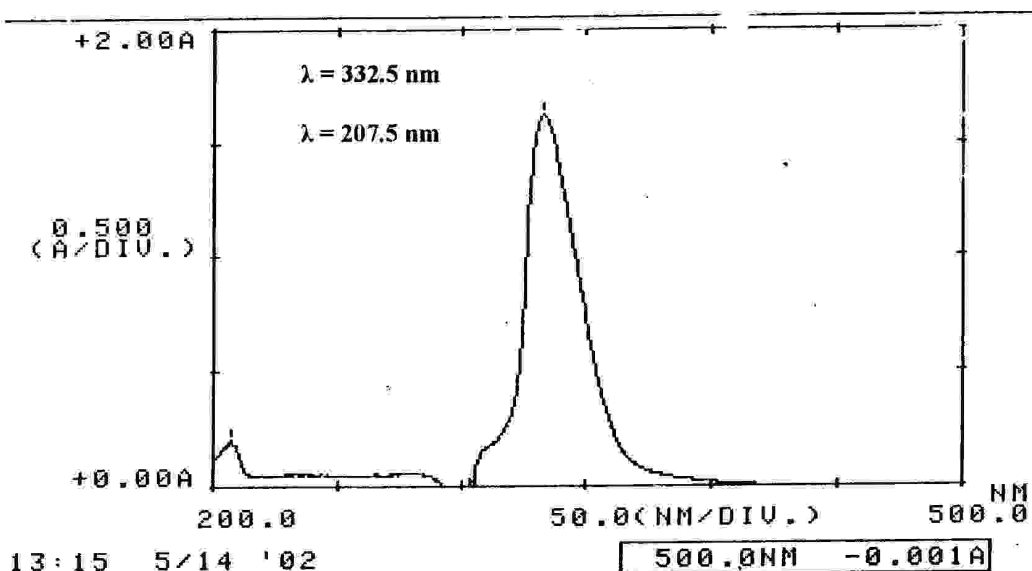


Figure 11 : Spectre UV-Visible du dibenzylidèneacétone.

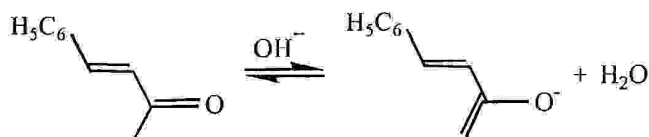
Le spectre d'absorption infrarouge de la dibenzylidèneacétone (Figure 12), assure la présence d'un système aromatique ; donnant des bandes d'absorption à 1494.7 , 1593.1 cm^{-1} . Ainsi que d'autres bandes d'absorptions à :

1629.7 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation de la liaison C=C oléfinique.

1652.9 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation de la liaison C=O du groupe carbonyle.

Le mécanisme avancé pour cette réaction comprend deux étapes essentielles : La première étape consiste à la formation de la benzylidèneacétone qu'on a déjà mentionné précédemment. La deuxième étape inclut la formation de la dibenzylidèneacétone schématisée ci-dessous.

- formation de l'énolate de la benzylidèneacétone :



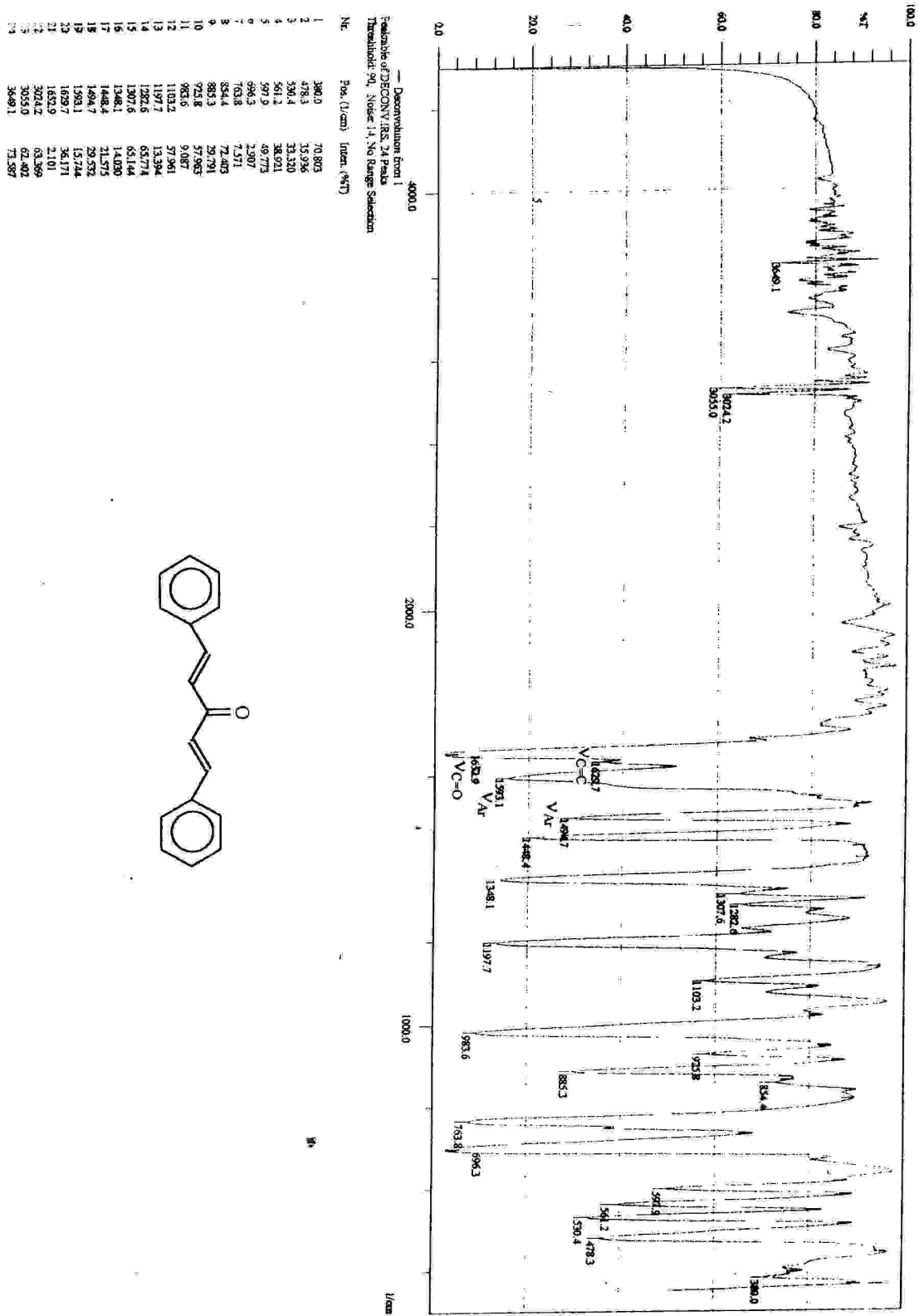
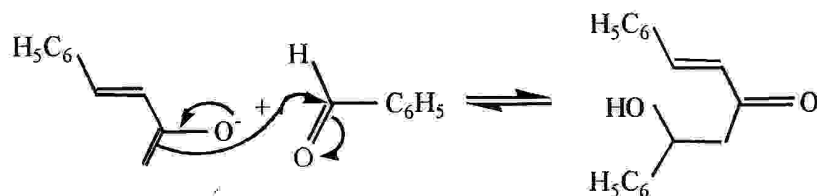
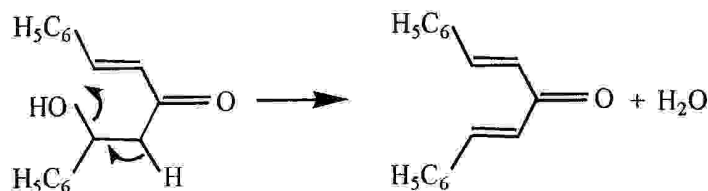


Figure 12 : Spectre infrarouge de la dibenzylidèneacétone.

- addition de cet énolate sur le carbonyle le plus réactif du milieu, c'est-à-dire le benzaldéhyde restant :



- déshydratation :



La réaction de déshydratation est facile car elle conduit à un produit très conjugué. Le produit tout trans est estimé majoritaire du fait d'une gêne stérique minimisée.

Les réactifs utilisés dans cette réaction, sont adaptés pour une aldolisation croisée au niveau des deux groupes méthyles de l'acétone car :

- Le benzaldéhyde utilisé en double quantité par rapport à l'acétone en présence de l'hydroxyde de sodium favorise l'attaque de ce dernier sur les deux groupes méthyles de l'acétone.

L'emploi de l'éthanol a pour but l'homogénéisation du mélange réactionnel.

II.3.1.1- Préparation de la tétrabromodibenzylidèneacétone :

L'addition du brome sur les deux doubles liaisons de la dibenzylidèneacétone (Schéma 13), a donné la tétrabromodibenzylidèneacétone (11) sous forme de cristaux blancs, de point de fusion 210°C, avec un rendement de 40.7 %.

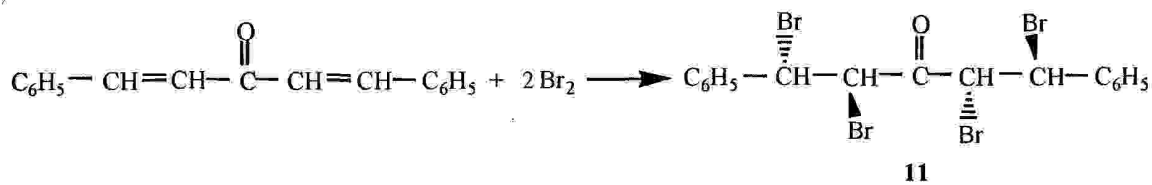


Schéma 13

Le spectre infrarouge de la tétrabromodibenzylideneacétone (**Figure 13**); confirme la disparition de la bande d'absorption à 1629.7 cm^{-1} qui correspond à la vibration de la liaison C=C oléfinique, et l'apparition d'une bande d'absorption à 565.1 cm^{-1} qui caractérise la vibration des liaisons C-Br. On constate également, le déplacement de la bande d'absorption attribuée à la vibration de la liaison C=O de 1652.9 vers 1732.0 cm^{-1} .

Cette réaction de bromation est accomplie, selon le mécanisme de la préparation de la dibromobenzylideneacétone.

II.3.1.2- Préparation du dérivé 2, 4-dinitrophénylhydrazone :

L'addition du DNPH à la dibenzylideneacétone en milieu acide (**Schéma 14**) conduit au dérivé 2, 4-dinitrophénylhydrazone (**12**) et une molécule d'eau, avec un rendement de 71.7 %. Ce dérivé est obtenu sous forme de cristaux brillants colorés en rouge brique; de point de fusion 172°C .

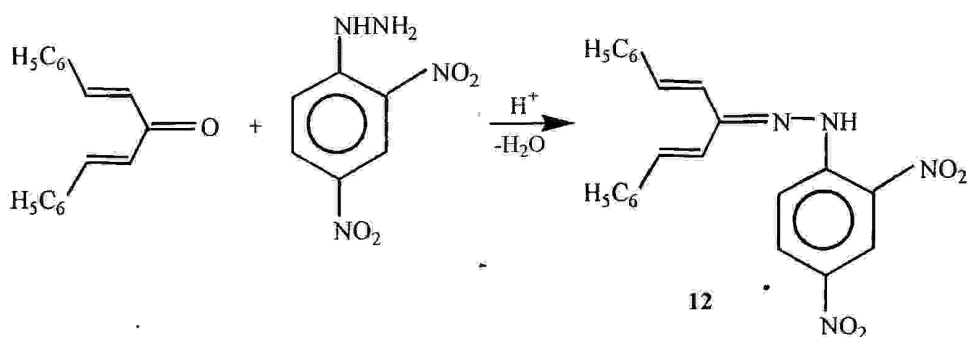


Schéma 14

L'analyse du spectre infrarouge du dérivé 2, 4-dinitrophénylhydrazone (**Figure 14**), révèle la disparition de la bande d'absorption à 1652.9 cm^{-1} due à la vibration du groupe carbonyle C=O, et l'apparition d'une large bande d'absorption de 1624.0 à 1581.5 cm^{-1} caractéristique de la vibration des liaisons C=C et C=N, ainsi qu'une bande d'absorption à 3288.9 cm^{-1} attribuée à la vibration de la liaison N-H de l'amine.

II.3.2- Préparation de la dibenzylidenecyclohexanone :

La réaction de condensation aldolique du benzaldéhyde avec la cyclohexanone de rapport molaire 2 : 1 respectivement, en milieu basique (NaOH) (**Schéma 15**), conduit à la dibenzylidenecyclohexanone (**13**) avec un rendement de 90.6 %. Après l'avoir

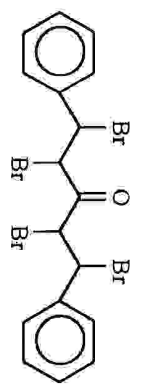
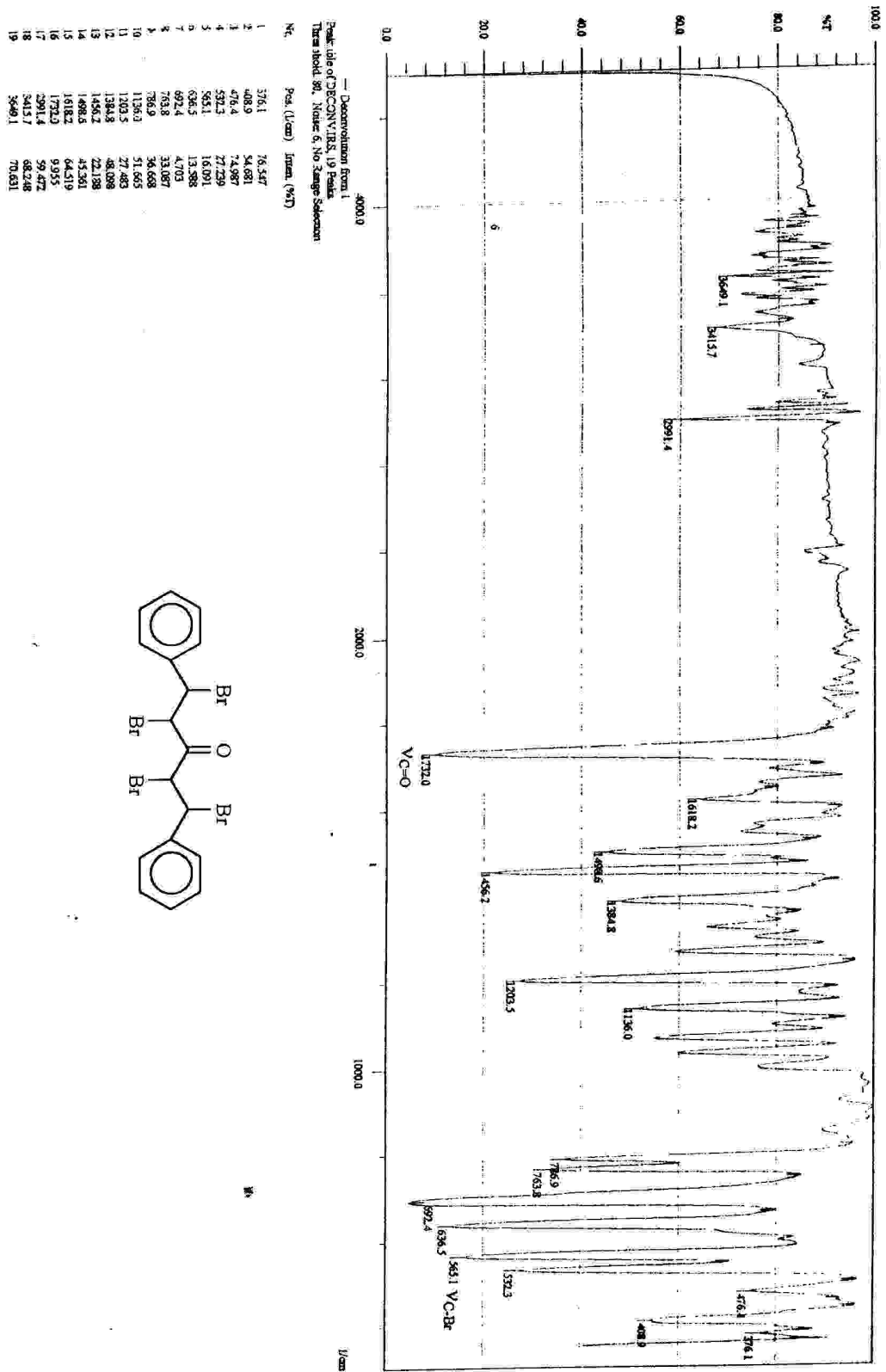


Figure 13 : Spectre infrarouge de la tétrabromodibenzylidèneacétone.

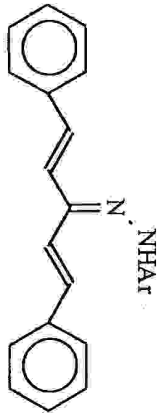
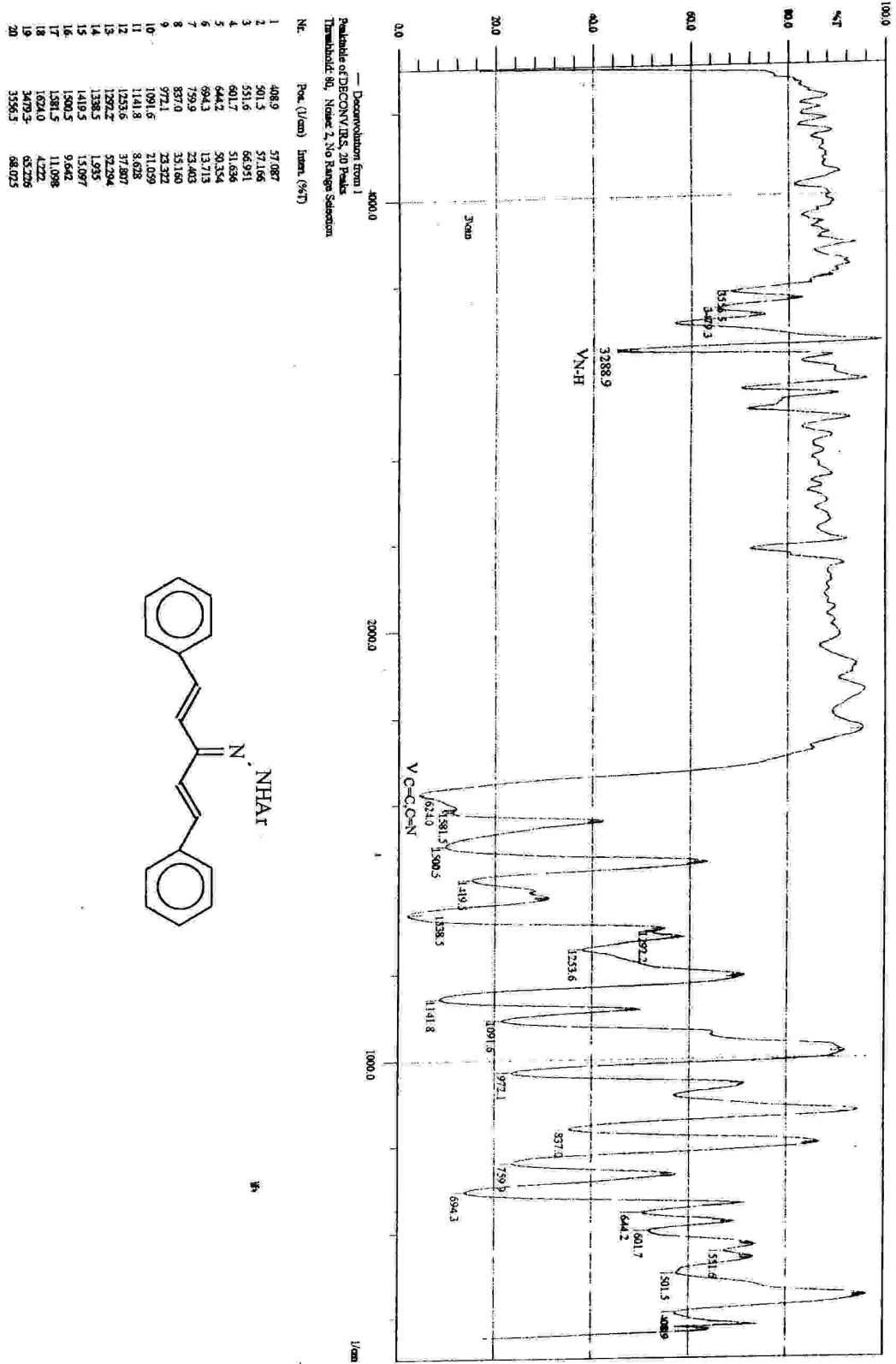


Figure 14 : Spectre infrarouge du dérivé 2, 4-dinitrophénylhydrazone.

recristallisé; on a obtenu des cristaux jaunes sous forme d'aiguilles; de point de fusion 116°C, le rendement est ainsi de 68.7 %.

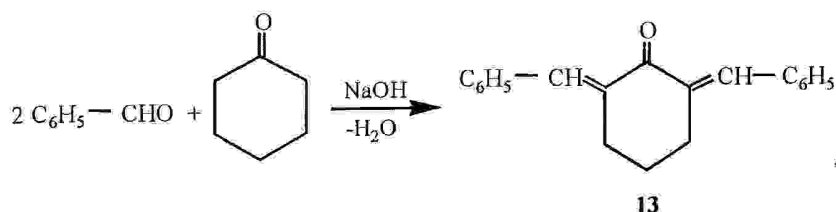


Schéma 15

Le spectre UV-Visible de la dibenzylidèncyclohexanone dans l'acétone (Figure 15) montre la présence d'un maximum d'absorption situé à une longueur d'onde 332.0 nm, caractéristique d'un système cétoaromatique α, β -insaturé. La valeur obtenue est semblable à celle calculée théoriquement.

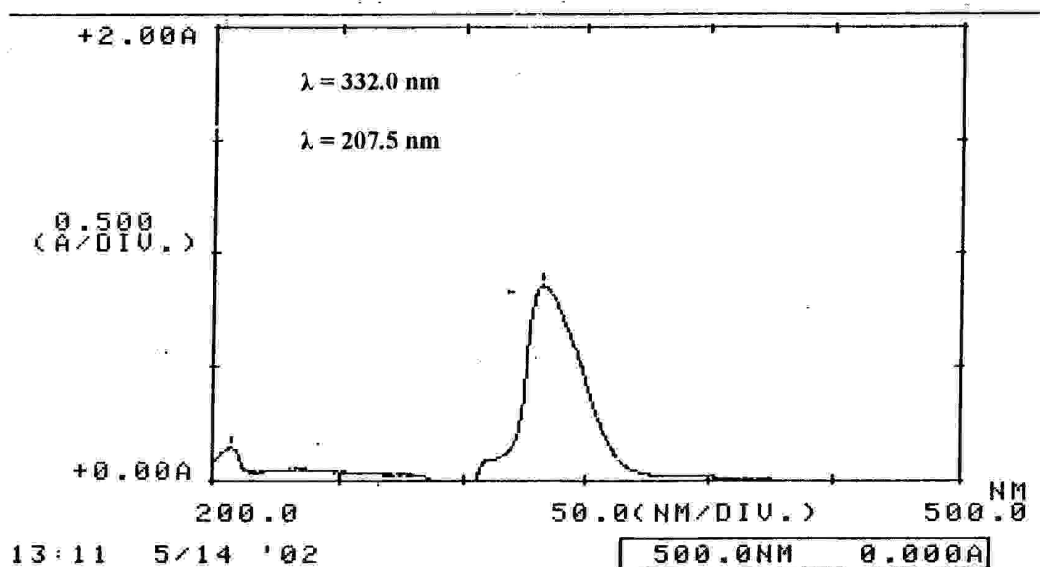


Figure 15 : Spectre UV-Visible de la dibenzylidèncyclohexanone.

Le spectre infrarouge de la dibenzylidèncyclohexanone (Figure 16) indique la présence d'un système aromatique ; donnant des bandes d'absorption à 1487.0, 1573.8 cm^{-1} . Ainsi que d'autres bandes d'absorptions à :

1608.5 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation de la liaison C=C oléfinique.

1660.6 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation de la liaison C=O.

L'analyse du spectre RMN ^1H (Figure 17) présente les signaux suivants : Le multiplet au voisinage de 7.52 ppm est attribué aux quatre protons 2 H-2' et 2 H-6', le multiplet à 7.36 ppm correspondant aux six protons 2 H-3', 2 H-4' et 2 H-5'. Le singulet à 6.03 ppm est attribué aux deux protons H- β et H- β' , le multiplet au voisinage de 3.07 ppm est attribué aux deux protons H_a-3 et H_a-5, le multiplet à 2.4 ppm correspondent aux trois protons H_b-3, H_b-5 et H_a-4. Le multiplet à 2.0 ppm est attribué au proton H_b-4.

II.3.2.1- Préparation de la tétrabromodibenzylidèncyclohexanone :

La tétrabromodibenzylidèncyclohexanone (14) résulte de la bromation de la dibenzylidèncyclohexanone (Schéma 16) sur les deux doubles liaisons qui se situent aux positions α et α' du groupe carbonyle. Ce dérivé bromé est obtenu sous forme de cristaux brillants de couleur blanche ; de point de fusion 178.5°C, avec un rendement de 40.6 %.

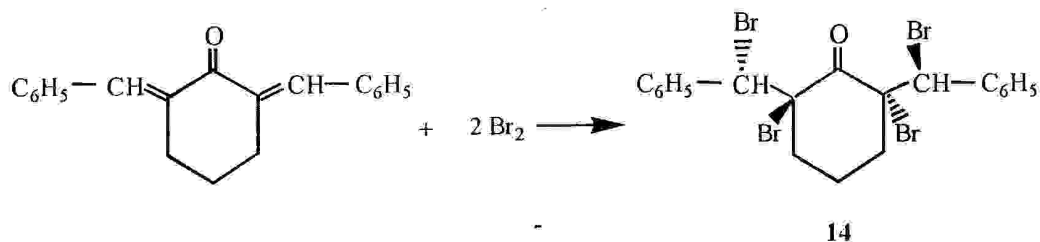


Schéma 16

Le spectre infrarouge de la tétrabromodibenzylidèncyclohexanone (Figure 18) ; affirme la disparition de la bande d'absorption à 1608.5 cm^{-1} qui correspond à la vibration de la liaison C=C oléfinique, et l'apparition d'une bande d'absorption à 546.7 cm^{-1} attribuée à la vibration des liaisons C-Br. On constate également, le déplacement de la bande d'absorption qui caractérise la vibration de la liaison C=O de 1660.6 cm^{-1} vers 1726.7 cm^{-1} .

II.3.2.2- Préparation du dérivé 2, 4-dinitrophénylhydrazone :

L'addition du DNPH à la dibenzylidèncyclohexanone en milieu acide (Schéma 17), conduit au dérivé 2, 4-dinitrophénylhydrazone (15) et une molécule d'eau. Ce dérivé est obtenu sous forme d'aiguilles oranges; de point de fusion 109°C, avec un rendement de 36.2 %.

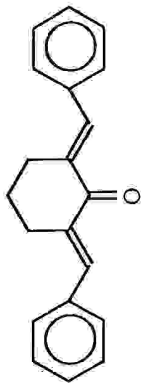
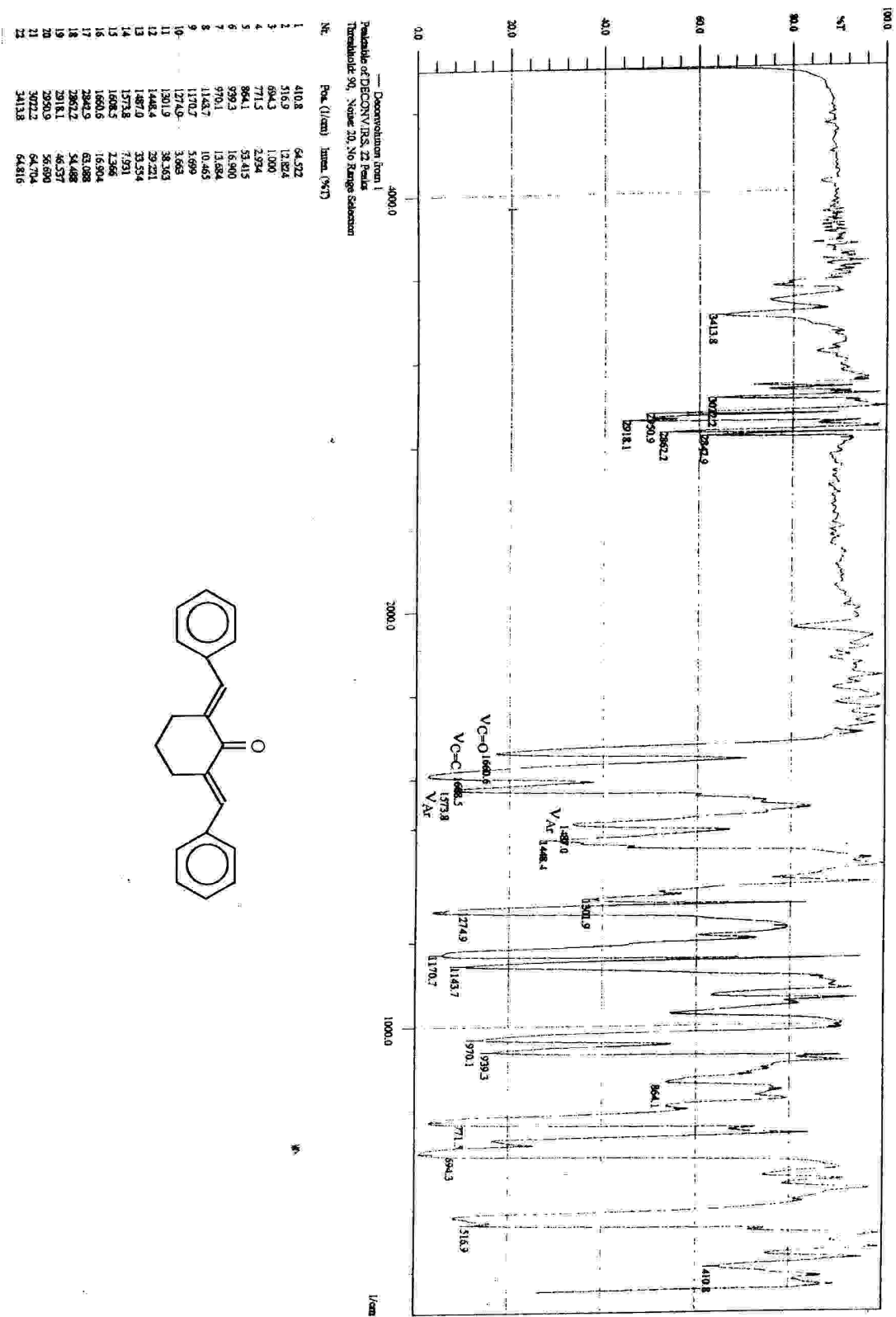


Figure 16 : Spectre infrarouge de la dibenzylidènecyclohexanone.

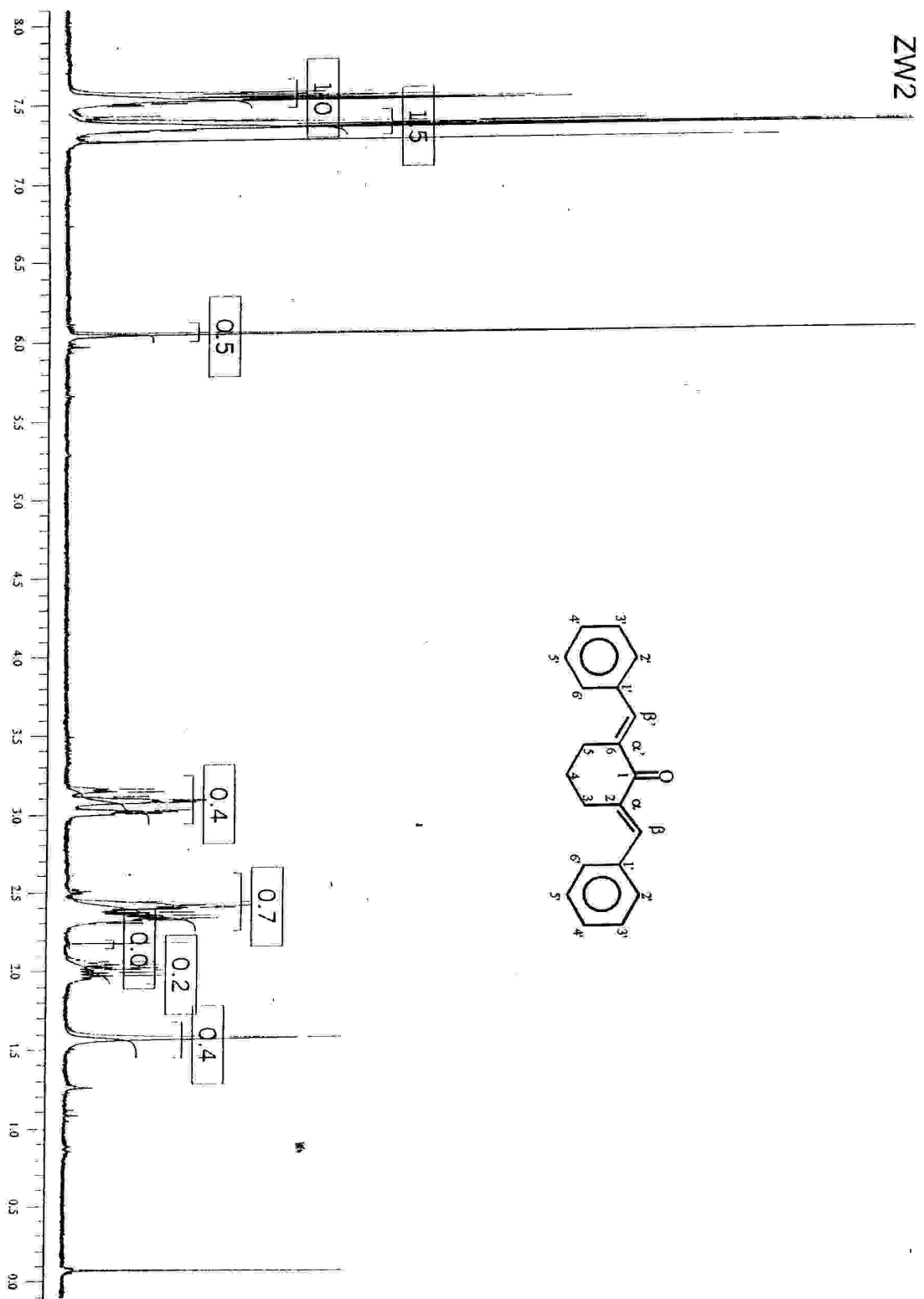


Figure 17 : Spectre RMN ^1H de la dibenzylidène-cyclohexanone.

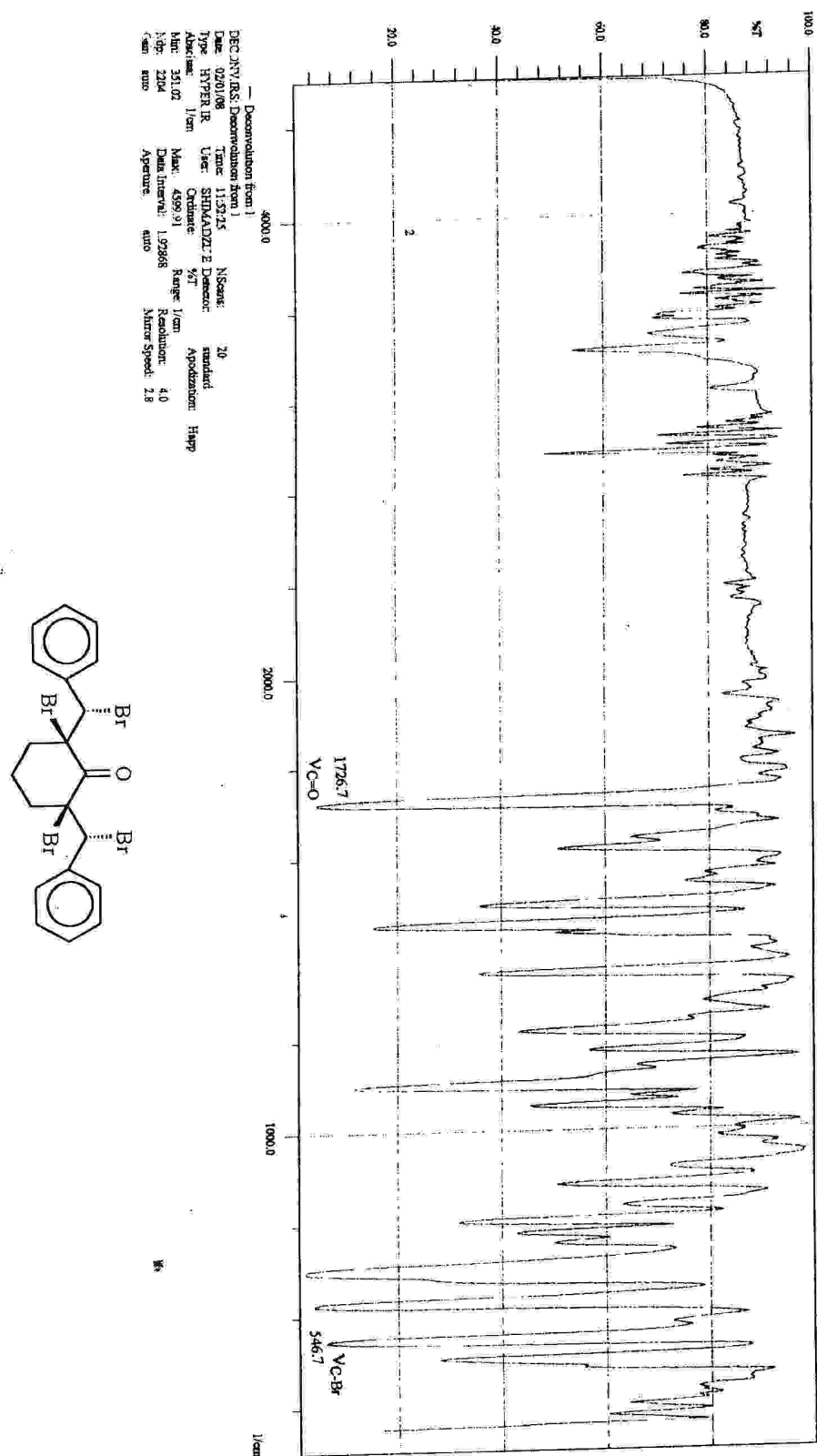


Figure 18 : Spectre infrarouge de la tétrabromodibenzylidène-cyclohexanone.

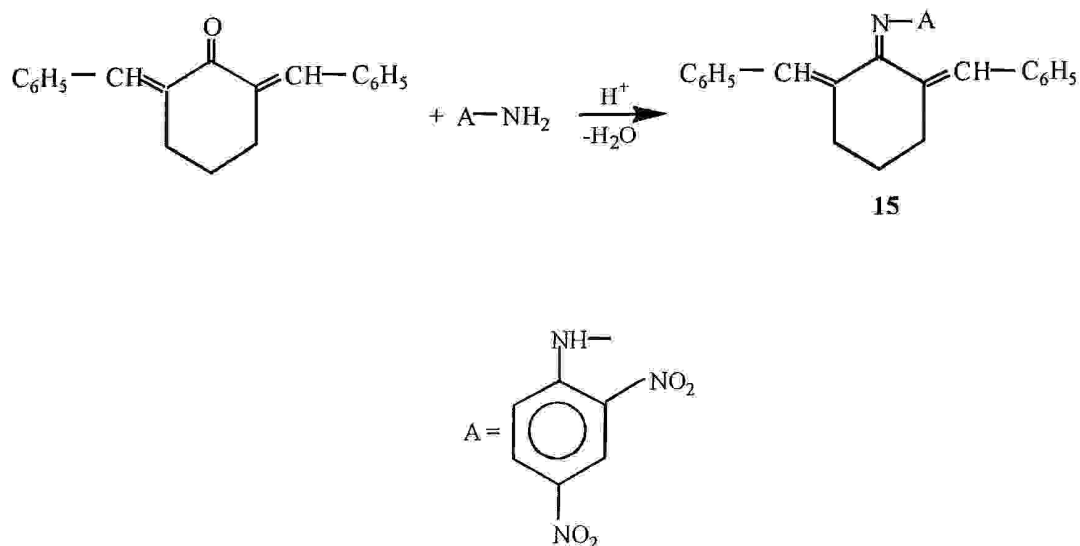


Schéma 17

L'analyse du spectre infrarouge du dérivé 2, 4-dinitrophénylhydrazone (**Figure 19**), révèle la disparition de la bande d'absorption à 1660.6 cm^{-1} qui correspond à la vibration du groupe carbonyle $\text{C}=\text{O}$, et l'apparition de la bande d'absorption à 1608.5 cm^{-1} caractéristique de la vibration de la liaison $\text{C}=\text{N}$, ainsi qu'une bande d'absorption à 3417.6 cm^{-1} attribuée à la vibration de la liaison $\text{N}-\text{H}$ de l'amine. On constate également la présence d'une bande d'absorption à 1658.7 cm^{-1} due à la vibration d'élongation de la liaison $\text{C}=\text{C}$.

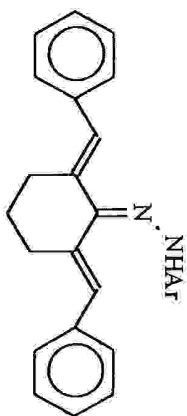
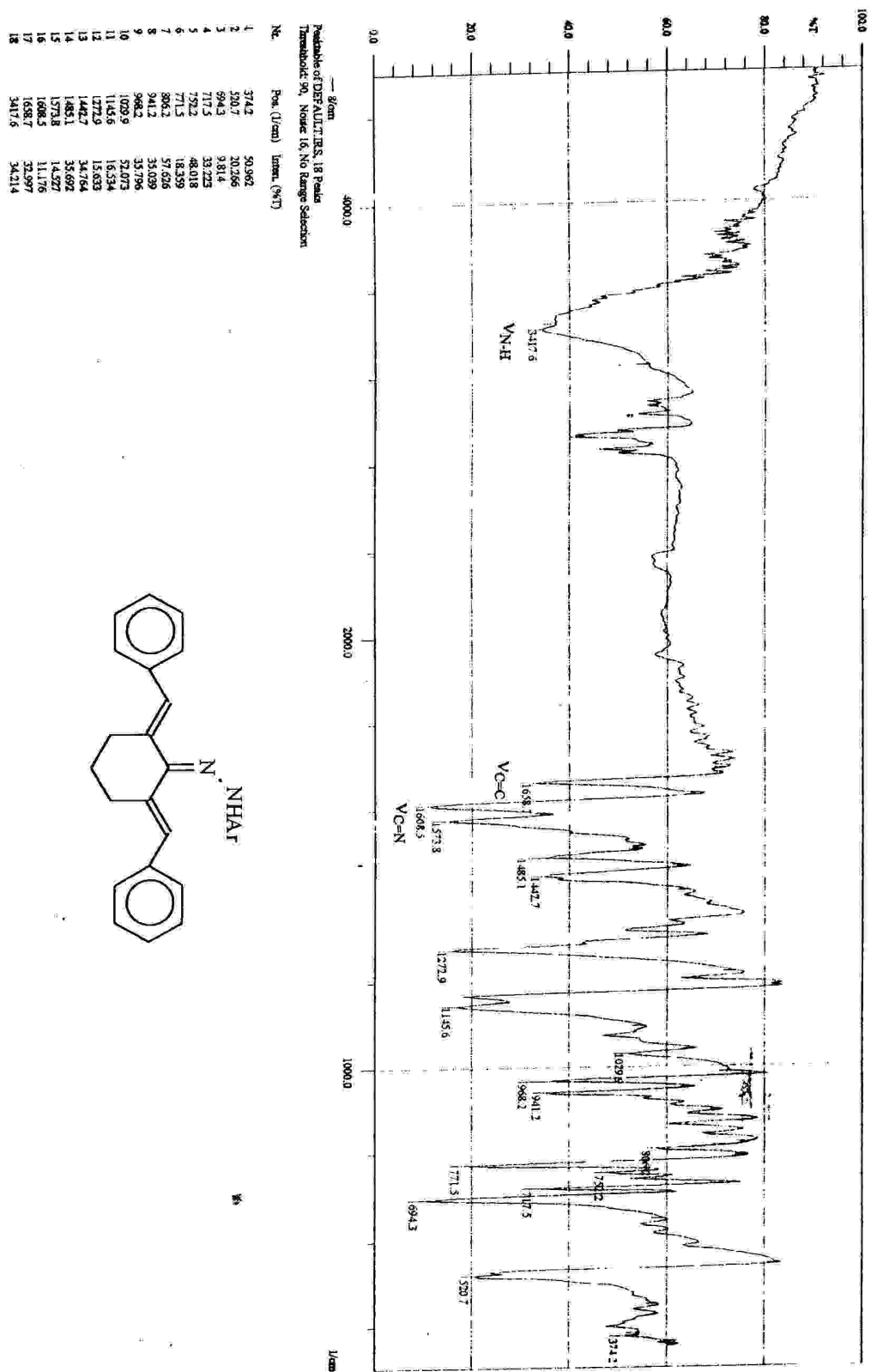


Figure 19 : Spectre infrarouge du dérivé 2, 4-dinitrophénylhydrazone.

Conclusion :

La condensation aldolique du benzaldéhyde avec l'acétone, l'acétophénone, la butanone-2, et la cyclohexanone ; nous a permis de synthétiser deux différentes séries de cétones α , β -insaturées :

Les benzylidènecétones comme : La benzylidèneacétone, la benzylidèneacétophénone, et la benzylidènebutanone-2.

Les dibenzylidènecétones tels que : La dibenzylidèneacétone et la dibenzylidènecyclohexanone, où la dernière est un nouveau produit.

L'addition électrophile du brome sur les doubles liaisons des composés précédents, a donné les dérivés bromés correspondant.

La réactivité du carbonyle vis-à-vis des réactifs nucléophiles tel que le 2,4-dinitrophénylhydrazine, conduit à la formation des dérivés 2,4-dinitrophénylhydrazones.

On constate que les rendements des réactions d'addition du 2,4-dinitrophénylhydrazine sont un peu faibles par rapport aux autres réactions.

Troisième chapitre : _____

Partie expérimentale

III.1- Généralités :

III.1.1- Produits utilisés^{85,86} :

*Solvants :

- Acétate d'éthyle : inflammable, irritant.
- Acétone : très inflammable, irritant.
- Benzène de pétrole (30-40) : très inflammable, facile à éliminer.
- Chloroforme : inflammable, nocif par inhalation.
- Ethanol : très inflammable.
- Méthanol : très inflammable, toxique par inhalation.
- Tétrachlorure de carbone : inflammable, facile à éliminer.
- Toluène : toxique, narcotique, irrite la peau et la muqueuse nasale.

*Réactifs :

- Acétophénone : irritant.
- Acétone : (déjà cité en tant que solvant).
- Acide chlorhydrique : très corrosif, provoque de graves brûlures.
- Acide sulfurique : très corrosif, provoque également de graves brûlures.
- Benzaldéhyde : irritant.
- Brome : irrite les yeux et la peau, très toxique par inhalation, et provoque de graves brûlures chimiques.
- Butanone-2 : irritante.
- Cyclohexanone : irritante.
- 2,4-Dinitrophénylhydrazine (DNPH) : très toxique par ingestion.
- Hydroxyde de sodium : irritant.

III.1.2- Analyses physico-chimiques :

Les spectres infrarouges des produits synthétisés sont établis dans l'intervalle 4000-300 cm^{-1} ; avec utilisation d'un spectrophotomètre type *SHIMADZU HYPER, FTIR-8201PC*.

Les échantillons à l'état solide sont mélangés avec le bromure de potassium (KBr) anhydre, et analysés sous forme de pastilles.

Les spectres Ultraviolets Visibles de ces produits sont réalisés dans l'intervalle 230-400 nm avec l'emploi d'un spectrophotomètre type *SHIMADZU UV 16A*.

Le spectre RMN ^1H est accompli en utilisant un spectrophotomètre type *BRUKER 200 MHZ*.

La mesure du point de fusion des solides a nécessité l'utilisation d'un appareil type *BÜCHI 510, T(0,300°C)*.

L'agitation mécanique est accomplie grâce à un appareil type *HEIDOLPH stirrer (RZR 0 /RZR 1)*.

Les réactifs ayant une pureté très élevée sont directement employés, tandis que les autres sont purifiés, suivant des méthodes expérimentales classiques.

Les produits synthétisés sont purifiés soit par recristallisation dans un solvant convenable, ou bien par chromatographie sur colonne avec la silice 40.

Les rendements des réactions ont été calculés par rapport au poids des produits utilisés et non consommés.

III.2- Méthodes générales de synthèse :

Les manipulations qui ont été réalisées au sein du laboratoire se présentent sous forme de deux séries, chacune englobe un ensemble de réactions. Ces dernières peuvent être décrites par les méthodes générales suivantes :

III.2.1- Préparation des benzylidènécétones :

Méthode (A)⁸³ :

Dans un ballon tricol de 500 ml équipé d'un agitateur mécanique, on a placé le benzaldéhyde et la cétone convenable. A l'aide d'une ampoule à décanter, on a ajouté goutte à goutte 10 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium 10 % tout en agitant, de façon à maintenir la température entre 25 et 30°C.

Le mélange réactionnel est agité mécaniquement pendant quatre heures à la température ambiante. A l'aide du papier tournesol, on a rendu ce mélange acide par l'addition d'une solution d'acide chlorhydrique 10 % ; puis, on l'a transféré dans une ampoule à décanter de 500 ml. Après cela, on a isolé la phase ^{organique} et on a extrait la phase aqueuse avec deux fois 30 ml de toluène. Puis on a mélangé la phase organique extraite avec celle précédemment isolée. Ce mélange est lavé avec 20 ml d'eau distillée. Ensuite, on l'a séché avec le sulfate de sodium anhydre (Na₂SO₄) et filtré à travers un papier filtre. Finalement, le toluène a été récupéré par distillation à la pression atmosphérique et à une température comprise entre 105 et 115°C.

Méthode (B)⁸³ :

On a introduit, dans un ballon de 1000 ml équipé d'un agitateur mécanique, une solution formée de 22 g d'hydroxyde de sodium dans 200 ml d'eau distillée. On a immergé le ballon dans un bain d'eau froide, et ajouté 122.5 ml d'éthanol. Après avoir actionné l'agitateur mécanique, on a additionné la cétone convenable. Ensuite, on a ajouté le benzaldéhyde de façon à maintenir la température du mélange réactionnel entre 15 et 25°C. L'agitation a duré trois heures.

III.2.2- Préparation des dibenzylidècétone :

Méthode (C)⁸³ :

On a dissout 25 g d'hydroxyde de sodium dans 250 ml d'eau distillée, dans un ballon de 1000 ml muni d'un agitateur mécanique et immergé dans un bain d'eau froide; pour que la température de la solution soit comprise entre 20 et 25°C. Après, on a ajouté 200 ml d'éthanol. Le mélange réactionnel est soumis à une agitation mécanique; pour additionner par la suite, la moitié d'un mélange composé du benzaldéhyde et de la cétone convenable. Quinze minutes achevées, on a ajouté la moitié restante tout en agitant.

III.2.3- Réaction de bromation :

Méthode (D)⁸² :

Dans un ballon de 250ml équipé d'un agitateur magnétique, on a dissout la cétone α , β -insaturée dans un volume suffisant de tétrachlorure de carbone. A l'aide d'une pipette de Pasteur on a ajouté graduellement une solution de 10 % de brome dans le tétrachlorure de carbone, tout en agitant. La réaction est arrêtée, lorsque la couleur rouge brique de la solution du brome persiste. Après évaporation du solvant on a obtenu le dérivé bromé, ce dernier est purifié par recristallisation.

III.2.4- Test au nitrate d'argent :

Méthode (E)⁸⁷ :

Dans un tube à essai, on a introduit quelques milligrammes du dérivé bromé et des coupures de sodium. Le tube à essai est chauffé progressivement à l'aide d'un bec benzen jusqu'au rouge, puis refroidi à la température ambiante. On a additionné quelques gouttes d'éthanol tout en agitant la solution jusqu'à l'absence des effervescences. Le tube est réchauffé; puis il se brise aussitôt lorsqu'il est mis dans un Becher contenant de l'eau distillée. Après une simple filtration, on a récupéré le filtrat, duquel on a pris 1 ml dans un tube à essai avec quelques gouttes d'une solution de nitrate d'argent 10 % tout en agitant. La formation d'un précipité de couleur jaune indique la présence de bromure d'argent.

III.2.5- Addition du 2,4-dinitrophénylhydrazine (DNPH) :

Méthode (F)⁸⁷ :

On a dissout 1 g du 2, 4-dinitrophénylhydrazine dans 30 ml de méthanol tout en agitant, puis additionné avec précaution; 2 ml d'acide sulfurique concentré jusqu'à la dissolution complète du DNPH.

Dans un Erlenmeyer de 25 ml, on a introduit la cétone α , β -insaturée dissoute dans le minimum nécessaire de méthanol. On lui a ajouté la solution du DNPH, en agitant pendant quelques minutes à l'aide d'un barreau aimanté. Le solide formé est récupéré par filtration sous vide, lavé et finalement purifié par recristallisation.

III.3- Préparation des benzylidèneécétones :

III.3.1- Préparation de la benzylidèneacétone :

Suivant la méthode (A), on a pris 42.5 g (40.5 ml, 0.4 mol) de benzaldéhyde et 63.5 g (80 ml, 1.1 mol) d'acétone. Le produit obtenu est un liquide huileux de couleur miel, de masse 46.1 g, qui après quelques semaines acquiert la forme pâteuse. Cette dernière est filtrée sous vide et lavée avec l'éthanol, puis recristallisée dans le benzène de pétrole à une température inférieure de 35°C. Après filtration, on a obtenu 1.31 g de benzylidèneacétone sous forme de cristaux jaunes de point de fusion 28-32°C (littérature⁸³ $P_f = 39-41^\circ\text{C}$). Le rendement de la réaction est de 79.3 %.

Propriétés spectroscopiques :

UV, λ_{max} (nm), (Acetone) : 332.5, 207.5.

IR, ν_{max} (cm^{-1}), (KBr) : 3050.0, 3001.0, 2920.0, 1681.8 1608.5, 1492.8, 1450.4, 1330.8, 1257.5, 1176.5, 983.6, 752.2, 694.3, 547.7, 482.2.

III.3.1.1- Préparation de la dibromobenzylidèneacétone :

On a dissout 0.6 g de benzylidèneacétone dans 2.5 ml de tétrachlorure de carbone puis on a ajouté une solution de brome suivant la méthode (D). A la fin de la réaction on a obtenu 1.31 g de dibromobenzylidèneacétone sous forme d'un solide de couleur brune. Ce dernier a été purifié par chromatographie sur colonne, en utilisant la silice 40 comme phase stationnaire et l'éluant composé du mélange de benzène de pétrole-chloroforme (90-10% en volume). Après évaporation du solvant, on a récupéré la dibromobenzylidèneacétone sous forme d'un

solide blanc. Ce dernier est recristallisé dans un mélange de benzène de pétrole-acétate d'éthyle, on a obtenu 1.0 g de cristaux blancs de point de fusion situé entre 118-120°C qui correspond au point de décomposition. Le rendement de la réaction est évalué à 74.8 %. Le test mentionné dans la méthode (E) a donné un précipité jaune caractéristique du nitrate d'argent.

Propriétés spectroscopiques :

IR, ν_{\max} (cm^{-1}), (KBr) : 3055.0, 3024.0, 1652.9, 1629.7, 1593.1, 1494.7, 1448.1, 1307.6, 1282.6, 1197.7, 1103.2, 983.6, 925.8, 885.3, 854.8, 763.8, 696.3, 597.9, 561.2, 530.4.

III.3.1.2- Préparation du dérivé 2, 4-dinitrophénylhydrazone :

On a dissout 0.3 g de benzylidèneacétone dans 1.5 ml de méthanol, puis ajouté 3 ml de la solution du DNPH préparée selon la méthode (F). Le mélange réactionnel est soumis à une agitation magnétique. Le précipité formé est filtré sous vide, lavé avec un peu de solution de DNPH, puis avec de l'eau distillée.

Le produit obtenu précédemment est recristallisé dans un mélange d'éthanol et d'acétone. Après filtration sous vide, on a obtenu 0.18 g de cristaux rouges sous forme d'aiguilles ayant une température de fusion égale à 216°C. Le rendement de la réaction est estimé à 69.2 %.

Propriétés spectroscopiques :

IR, ν_{\max} (cm^{-1}), (KBr) : 3413.8, 3305.8, 1616.2, 1504.4, 1419.5, 1323.1, 1257.5, 1095.5, 972.1, 829.3, 744.5, 686.6, 594.0, 478.3.

III.3.2- Préparation de la benzylidèneacétophénone (Chalcone) :

Pour cette réaction de condensation on a appliqué la méthode (B), où l'on a pris 52 g (0.43 mol) d'acétophénone préalablement distillée et 46 g (44 ml, 0.43 mol) de benzaldéhyde. Le mélange réactionnel est ensuite laissé dans un réfrigérateur pendant une nuit. Le précipité formé est filtré sous vide, lavé avec de l'eau distillée froide jusqu'à atteindre la neutralité du filtrat en se servant du papier tournesol comme indicateur, puis avec 20 ml d'éthanol froid. Après séchage, on a obtenu 78.5 g de Chalcone sous forme de cristaux d'une couleur jaunâtre, ayant un point de fusion entre 55-56°(littérature⁸³55-56°C). le rendement de la réaction est de 87.1 %.

Propriétés spectroscopiques :

UV, λ_{\max} (nm), (Acetone) : 331.5, 207.5.

IR, ν_{\max} (cm^{-1}), (KBr) : 3064.7, 1664.5, 1608.5, 1575.7, 1448.4, 1338.5, 1311.5, 1286.4, 1217.0, 1016.4, 991.3, 752.2, 690.5, 565.1, 491.8.

III.3.2.1- Préparation de la dibromobenzylidèneacétophénone :

On a pris 1 g de Chalcone dans 4 ml de tétrachlorure de carbone. Le mélange est soumis à une agitation magnétique, puis traité avec une solution de brome suivant la méthode (D). Après évaporation du solvant on a obtenu 2.3 g d'un solide jaune. Ce dernier est purifié par recristallisation dans un mélange de benzène de pétrole-éthanol, on a obtenu après filtration sous vide des cristaux blancs ayant un point de fusion égal à 156.5-157.5°C. Le rendement est évalué à 43.5 %. En appliquant la méthode (E) sur ce dérivé bromé, il s'est formé un précipité jaune caractéristique du bromure d'argent.

Propriétés spectroscopiques :

IR, ν_{\max} (cm^{-1}), (KBr) : 3064.7, 1683.7, 1595.0, 1452.3, 1377.1, 1274.9, 1222.8, 1161.1, 777.3, 721.3, 686.6, 582.5.

III.3.2.2- Préparation du dérivé 2,4-dinitrophénylhydrazone :

Le 2,4-dinitrophénylhydrazone est préparé suivant la méthode (F), où l'on a pris 0.3 g de Chalcone dans 2.5 ml de méthanol, et 3 ml de la solution de DNPH, tout en agitant. Le précipité est apparu après avoir laissé le mélange réactionnel reposer un quart d'heure, il est ensuite filtré sous vide, lavé avec un peu de solution de DNPH, puis avec de l'eau distillée. Par filtration, on a obtenu 0.18 g d'un solide de couleur orange. Le rendement de cette réaction est estimé à 32.2 %.

Le dérivé dinitrophénylhydrazone précédemment obtenu est recristallisé dans un mélange d'éthanol et d'acétone. Après filtration sous vide on a obtenu des cristaux de couleur orange sous forme d'aiguilles possédant un point de fusion situé entre 239-241°C.

Propriétés spectroscopiques :

IR, ν_{\max} (cm^{-1}), (KBr) : 3413.8, 3251.8, 1612.4, 1589.2, 1496.7, 1307.6, 1215.1, 1134.1, 1087.8, 972.1, 921.9, 829.3, 740.6, 690.5, 632.6.

III.3.3- Préparation de la benzylidènebutanone-2 :

On a fait réagir 31 g (0.43 mol) de butanone-2 et 46 g (44 ml, 0.43 mol) de benzaldéhyde; selon la méthode (B). Ensuite, on a transféré le mélange réactionnel dans une ampoule à décanter, une fois les phases organique et aqueuse sont séparées, on a extrait la phase aqueuse avec deux fois 30 ml de toluène. Les phases organiques extraites sont réunies et lavées avec 20 ml d'eau distillée. Après séchage avec le sulfate de sodium anhydre et filtration par gravité, le toluène est récupéré par distillation sous pression atmosphérique et à une température comprise entre 105-115°C. On a obtenu 54.9 g d'un liquide huileux de couleur miel. Le rendement de cette réaction est de 79.1 %.

On n'a pas pu purifier ce liquide par les moyens disponibles au sein du laboratoire.

III.3.3.1- Préparation de la dibromobenzylidènebutanone-2 :

Par application de la méthode (D), on a pris 2 g de benzylidènebutanone-2 non pure dans 5ml de tétrachlorure de carbone. Après évaporation du solvant, on a obtenu 5.6 g d'un solide brun. Ce dernier est purifié par chromatographie sur colonne, en employant la silice 40 et l'éluant formé du mélange benzène de pétrole-chloroforme (80-20 % en volume). Cette opération a permis d'isoler 2.31 g d'un solide blanc, qui a été ensuite recristallisé dans l'éthanol pour donner après filtration sous vide des cristaux blancs de point de fusion égal à 111-112°C. le rendement est de 41.3 %.

Le test mentionné dans la méthode (E) a donné un précipité jaune caractéristique du nitrate d'argent.

Propriétés spectroscopiques :

IR, ν_{\max} , (cm^{-1}), (KBr) : 2992.9, 1722.1, 1455.9, 1357.6, 1205.3, 1137.8, 765.6, 603.6, 586.2, 511.0.

III.3.3.2- Préparation du dérivé 3,4-dinitrophénylhydrazone-2 :

Cette réaction est effectuée suivant la méthode (F), en utilisant 0.5 g de benzylidènebutanone-2 non pure dans 4 ml de méthanol et 5 ml de la solution de DNPH, tout en agitant. Après avoir laissé le mélange réactionnel reposer quinze minutes, on l'a filtré sous vide, puis lavé successivement avec la solution de DNPH, et l'eau distillée. On obtient 0.24 g d'un solide rouge. Le rendement de la réaction est égal à 22.6 %.

Le 2, 4-dinitrophénylhydrazone est purifié par recristallisation dans un mélange d'éthanol et d'acétone. Après filtration sous vide, on a obtenu des cristaux brillants de couleur rouge brique, fondant à 212°C.

Propriétés spectroscopiques :

IR, ν_{\max} (cm^{-1}), (KBr) : 3413.8, 3294.2, 1616.2, 1546.8, 1504.4, 1454.2, 1323.1, 1269.1, 1126.4, 1064.6, 964.3, 752.2, 624.9, 594.0.

III.4- Préparation des dibenzylidèneacétone :

III.4.1- Préparation de la dibenzylidèneacétone :

Suivant le mode opératoire décrit dans la méthode (C), on a pris les quantités suivantes : 26.5 g (25.5 ml, 0.25 mol) de benzaldéhyde et 7.3 g (9.3 ml, 0.125 mol) d'acétone. Le précipité formé est filtré sous pression réduite, puis lavé avec de l'eau distillée froide, et laissé sécher à la température ambiante. On obtient 22.9 g d'un solide granulaire de couleur jaune avec un rendement de 78.3 %.

La dibenzylidèneacétone obtenu est recristallisé dans l'éthanol, après filtration sous vide, on a obtenu des cristaux jaunes de point de fusion 107-109°C (littérature⁸³ 107-109°C).

Propriétés spectroscopiques :

UV, λ_{\max} (nm), (Acetone) : 332.5, 207.5.

IR, ν_{\max} (cm^{-1}), (KBr) : 3055.0, 3024.2, 1652.9, 1629.7, 1593.1, 1494.7, 1448.4, 1348.1, 1197.7, 1103.2, 983.6, 885.3, 763.8, 696.3, 597.9 561.2, 530.4, 478.3.

III.4.1.1- Préparation de la tétrabromodibenzylidèneacétone :

Pour cette réaction de bromation, on a suivi la méthode (D) ; en prenant 2.5 g de dibenzylidèneacétone dans 5 ml de tétrachlorure de carbone. Après évaporation du solvant, on a obtenu 8.1 g d'un solide jaune.

La purification de ce dernier est accomplie par recristallisation dans le chloroforme. Après filtration, on a récupéré 3.3 g d'un solide sous forme de cristaux blancs de point de fusion 210°C. le rendement est estimé à 40.7 %.

Le test mentionné dans la méthode (E) a donné un précipité jaune caractéristique du nitrate d'argent.

Propriétés spectroscopiques :

IR, ν_{\max} (cm^{-1}), (KBr) : 2991.4, 1732.0, 1618.2, 1498.6, 1456.2, 1384.8, 1203.5, 1136.0, 786.9, 763.8, 692.4, 636.5, 565.1, 532.3, 408.9.

III.4.1.2- Préparation du dérivé 2,4-dinitrophénylhydrazone :

Suivant la méthode (F) ; on a fait réagir 0.3 g de dibenzylidèneacétone dissoute dans 2 ml de méthanol, avec 3 ml de la solution de DNPH, tout en agitant. Après avoir laissé le mélange réactionnel reposer pendant quinze minutes, on a filtré le précipité formé sous vide, et lavé successivement avec la solution de DNPH et l'eau distillée. On obtient 0.38 g d'un solide de couleur rouge brique, de point de fusion 95-105°C. le rendement de cette réaction est égal à 71.7 %.

Le dérivé 2,4-dinitrophénylhydrazone obtenu est recristallisé dans un mélange d'éthanol et d'acétone. Après refroidissement, on a récupéré les cristaux formés par filtration sous vide. Ces derniers sont de couleur rouge brique et possèdent un point de fusion de 172°C.

Propriétés spectroscopiques :

IR, ν_{\max} (cm^{-1}), (KBr) : 3479.3, 1624.0, 1581.5, 1500.5, 1419.5, 1338.5, 1141.8, 1091.6, 972.1, 837.0, 759.9, 694.3, 644.2501.5, 408.09.

III.4.2- Préparation de la dibenzylidèncyclohexanone :

Cette réaction est effectuée suivant la méthode (B), où l'on a pris 15.8 g (15.2 ml, 0.149 mol) de benzaldéhyde et 7.3 g (7.7 ml, 0.074 mol) de cyclohexanone. Le précipité formé est récupéré par filtration sous pression réduite, lavé avec de l'eau distillée froide et laissé sécher à l'air ambiant. On a obtenu 18.5 g d'un solide pâteux de couleur jaune avec un rendement est de 90.6 %.

La recristallisation de la dibenzylidèncyclohexanone dans l'éthanol a donné des cristaux jaunes sous forme d'aiguilles, possédant un point de fusion de 116°C.

Propriétés spectroscopiques :

UV, λ_{\max} (nm), (Acetone) : 332.0, 207.5.

IR, ν_{\max} (cm^{-1}), (KBr) : 3022.2, 2950.9, 2918.1, 2862.2, 2842.9, 1660.6, 1608.5, 1573.8, 1487.0, 1448.4, 1301.9, 1274.9, 1170.7, 1143.7, 970.1, 939.3, 864.1, 771.5, 694.3, 516.9.

RMN ^1H δ (ppm), (CDCl_3) : 7.52(4H, m, 2H-2', 2H-6'), 7.36(6H, m, 2H-3', 2H-4', 2H-5'), 6.03(2H, s, 2H- β), 3.07(2H, m, H_a -3, H_a -5), 2.4(3H, m, H_b -3, H_a -4, H_b -5), 2.0(1H, m, H_b -4).

III.4.2.1- Préparation de la tétrabromodibenzylidèncyclohexanone :

Suivant la méthode (D) ; on a fait réagir 3 g de dibenzylidèncyclohexanone avec le brome dans 20 ml de tétrachlorure de carbone. Après avoir évaporé du solvant, on a obtenu 6.9 g d'un solide jaune.

Ce dernier est purifié par recristallisation dans un mélange de benzène de pétrole et de chloroforme à chaud, suivie d'une filtration sous vide ; pour enfin obtenir 2.8 g d'un solide sous forme de cristaux brillants de couleur blanche. Leur point de fusion est de 178.5°C, alors que le rendement est évalué à 40.6 %.

Le test mentionné dans la méthode (E) a donné un précipité jaune caractéristique du nitrate d'argent.

Propriétés spectroscopiques :

IR, ν_{max} (cm^{-1}), (KBr) : 3022.2, 2950.0, 1726.7, 1613.3, 1493.3, 1466.7, 1330.2, 1210.2, 1100.0, 1050.2, 864.1, 781.9, 771.5, 694.3, 625.0, 546.7.

III.4.2.2- Préparation du dérivé 2, 4-dinitrophénylhydrazone :

Cette réaction est réalisée selon l'énoncé de la méthode (F), où l'on a pris 0.3 g de dibenzylidèncyclohexanone dans 7 ml de méthanol, et 3 ml de la solution de DNPH. Le mélange réactionnel est légèrement chauffé pendant 2 minutes dans un bain-marie, puis laissé reposer un quart d'heure. L'étape qui succède est la filtration sous vide suivie de deux lavages ; avec la solution de DNPH puis l'eau distillée. On a obtenu après filtration sous vide 0.18 g de cristaux oranges sous forme d'aiguilles. Le point de fusion est égal à 109°C. le rendement est de 36.2 %.

Propriétés spectroscopiques :

IR, ν_{max} (cm^{-1}), (KBr) : 3417.6, 1658.7, 1608.5, 1573.8, 1485.1, 1442.7, 1272.9, 1145.6, 1029.9, 968.2, 941.2, 806.2, 771.5, 752.2, 717.5, 694.3, 520.7, 374.2.

Bibliographie

Bibliographie :

1. F. T. Compbell ; R. Pfeffer Korn ; J. F. Rounsaville, *Ullman's Encyclopaedia of Industrial Chemistry*, Vol. A₁, Verlags gesells chaft, Germany, (1985), 394.
2. J. E. Dubois ; M. Dubois ; C. T. Buse ; A. F. Mateos ; G. P. Coca ; J. J. P. Alonso ; C. T. Hernandez, *Tetrahedron Lett.*, Great Britain, (1995), 6, 961.
3. D. E. Levy, *Tetrahedron Organic Chemistry*, (1995), 13, 8.
4. J. E. Dubois ; M. Dubois ; C. T. Buse, *American Chemical Society*, (1979), 6120.
5. S. Ducki ; J. A. Hadfield ; N. J. Lawrence ; X. Zhang, *Planta Medica*, (1995), 61, 586.
6. S. Ducki ; J. A. Hadfield ; N. J. Lawrence ; X. Zhang, *Planta Medica*, (1996), 22, 185.
7. N. J. Lawrence ; A. T. Mc Grown, *Planta Medica*, (1995), 61, 94.
8. L. Rongshi ; G. L. Kenyon, *J. Med. Chem.*, (1995), 38, 5031-5037.
9. K. Yuen ; Z. Cheng ; C. C. Cheng, *Chem. Pharm. Bull.*, (1974), 86.
10. Y. Takahashi ; K. Saito, M. Yanagia ; M. Ikura, *Tetrahedron Lett.*, (1984), 25, 2471.
11. B. Hulin ; D. A. Clark ; W. Goldstein, *J. Med. Chem.*, (1992), 35, 1853-1864
12. F. Dorvault, *L'officine*, XXI^e édition, Ed. Vigot, (1982), 965.
13. R. H. Erichson ; K. J. Nathalie ; J. W. Bocke, *J. Med. Chem.*, (1992), 35, 1526-1535.
14. B. K. Carte ; C. Debrosse ; M. E. Hemling, *Tetrahedron Lett.*, (1991), 47, 181.
15. S. Tamutsu ; S. Shoji, *Tetrahedron Lett.*, (1978), 50, 4461-4462.
16. P. W. Paré ; C. F. Mischke ; R. Edwards, *Phytochemistry*, (1992), 31, N°9, 149-150.
17. K. Kajiyama ; S. Demizu, *Phytochemistry*, (1992), 31, N°9, 3229-3232.
18. Y. Asada ; W. L. T. Yoshikawa, *Phytochemistry*, (1998), 47, N°3, 389-392.
19. T. Schomo ; Y. Matsumura ; K. Tsubata, *Tetrahedron Lett.*, (1982), 23, 121.
20. J. Angenault, *La Chimie ; Dictionnaire encyclopédique*, 2^e édition, Dunod, Paris, (1995), 172.
21. L. Duhamel ; J. M. Poirier ; N. Tedga, *J. Chem. Res.*, (1983), 222.
22. D. Leaver ; D. M. Mc Kinnon ; W. A. H. Robertson, *J. Chem. Soc.*, (1979), 32.
23. A. Donow ; W. Sassenberg ; J. Liebig, *Am. Chem.*, (1978), 14, 602.
24. H. Kimihiko ; A. Masatomo ; N. Takaishi, *Tetrahedron Lett.*, (1987), 28, 44.
25. L. Engman ; M. P. Cava, *Tetrahedron Lett.*, (1981), 22, 52, 5251.
26. C. J. V. Scanio ; R. M. Starreh, *J. Am. Soc.*, (1982), 93, 1539.
27. J. A. Marshall ; T. M. J. Warne, *J. Org. Chem.*, (1979), 36, 178.
28. E. D. Bergmann ; D. Ginsburg ; R. Pappo, *Org. Réact.*, (1977), 10, 179.

29. J. W. Corn ; R. Robinson, *J. Chem. Soc.*, (1978), 1855.
30. B. P. Mumdy, *J. Chem. Educ.*, (1980), 50, 110.
31. M. Roth ; P. Duks ; E. Gotschi, *Helv. Chim. Acta.*, (1976), 54, 710.
32. W. Fuhrer ; V. Rasetti ; G. Rihs, *Helv. Chim. Acta.*, (1985), 68, 1235.
33. J. P. Michael ; A. S. Parsons ; R. Hunter, *Tetrahedron Lett.*, (1989), 30, 4879.
34. K. Yuen ; Z. Cheng ; C. C. Cheng, *Chem. Pharm. Bull.*, (1978), 86.
35. E. Blok, *Heteroatom Chemistry*, New York, (1990), 189-206.
36. J. W. Lown ; K. Matsumoto, *J. Chem. Canadian*, (1974), 48, 2215.
37. M. Xia ; Z. C. Chen, *J. Chem. Res.*, (1999), 400, 401.
38. T. P. Loh ; X. R. Li, *Tetrahedron Lett.*, (1990), 10793.
39. T. Ohta ; A. Hosoi ; S. Nozone, *Tetrahedron Lett.*, (1988), 29, 329.
40. B. M. Trost ; T. N. Salzmann, *J. Org. Chem.*, (1975), 40, 148.
41. J. K. Thottathil ; J. L. Moniot ; R. H. Mueller ; M. K. Y. Wong, *J. Org. Chem.*, (1986), 51, 3140.
42. H. Gilman ; L. F. Cason, *J. Am. Chem. Soc.*, (1978), 72, 3469.
43. Z. S. Ariyan ; H. Suschtrky, *J. Chem. Soc.*, (1975), 2242.
44. A. T. Nielsen ; W. Houlihan, *J. Org. React.*, (1968), 55, 8, 9.
45. E. Wenkert ; S. K. Bhattacharya ; E. M. Wilson, *J. Chem. Soc.*, (1974), 5617.
46. A. J. Nielsen ; W. J. Houlihan, *Org. React.*, (1973), 16, 1.
47. R. L. Reeves, *Chemistry of the carbonyl group*, S. Patai Edition, New York, (1981), 580-593.
48. R. Didier ; J. Fournier, *Manuel de Chimie Organique*, Mc Graw-Hill, Paris, (1983), 309.
49. M. B. Smith, *Organic Synthesis*, Mc Graw-Hill, U.S.A, (1994), 885.
50. P. Nivière, *Cours de Chimie Organique ; Fonctions et mécanismes réactionnels*, Eyrolles, Paris, (1994), 533, 534, 555, 556.
51. C. Sundberg, *Chimie Organique Avancée ; Réactions et synthèses*, Tome 2, De Boeck & Larcier s.a, Paris, (1997), 56*58.
52. D. Decroocq ; E. Hoffmann ; F. C. Thyron, *Chimie Organique ; Bases fondamentales et applications industrielles*, Ciaco Editeur, Paris, (1984), 140.
53. J. A. Marshall ; A. E. J. Green, *J. Org. Chem.*, (1972), 37, 982.
54. J. A. Marshall ; A. E. J. Green ; R. Ruden, *Tetrahedron Lett.*, (1971), 855.
55. M. Stiles ; D. Wolf ; G. V. Hudson, *J. Am. Chem. Soc.*, (1977), 81, 628.
56. D. S. Noyce ; W. L. Reed, *J. Am. Chem. Soc.*, (1979), 63, 618.
57. A. T. Nielsen ; W. J. Houlihan, *W. J. Org. React.*, (1975), 16, 1.

58. C. H. Heathcock ; T. Durst ; E. Buncl, *Comprehensive Carbanion Chemistry*, Vol.2, Elsevier, Amsterdam, (1985), 14, 89.
59. C. T. White ; C. H. Heathcock ; *J. Org. Chem.*, (1981), 46, 91.
60. C. H. Heathcock ; C. T. White ; J. J. Morison ; D. J. Van Derveer, *J. Org. Chem.*, (1983), 48, 91.
61. J. Mulzer ; M. Zippel ; G. Brüntrup ; J. Segner ; J. Finke, *Liebigs Ann. Chem.*, (1980), 1108.
62. Y. Izurhi ; A. Tai, *Stereodifferentiating Reactions*, Tokyo, (1977), 15, 81.
63. C. H. Heathcock ; B. M. Trost ; I. Fleming, *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol.2, (1991), Chap. 1 et 5.
64. M. C. Pirrug ; C. T. Buse ; W. A. Kleschick ; J. E. Sohn ; J. Lampe , *J. Org. Chem.*, (1980), 1067.
65. R. Bal ; C. T. Buse ; K. Smith ; C. H. Heathcock, *Org. Synth.*, (1984), 63, 89.
66. C. H. Heathcock ; C. T. Buse ; W. A. Kleschick ; M. C. Pirrung ; J. E. Sohn ; J. Lampe, *J. Org. Chem.*, (1988), 45, 1066.
67. P. Fellmann ; J. E. Dubois, *Tetrahedron Lett.*, (1986), 34, 1349.
68. K. Maruoka ; S. Hashimoto ; Y. Kitagawa ; H. Yamamoto ; H. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.*, (1981), 99, 7705.
69. C. H. Heathcock ; K. T. Hug ; L. A. Flippin ; *Tetrahedron Lett.*, (1984), 25, 2973.
70. T. Mukaiyama ; K. Banno ; K. Narasaka, *J. Am. Chem. Soc.*, (1974), 96, 5703.
71. P. Arnaud, *Cours de chimie organique*, 15^e édition, Dunod, Paris, (1990), 195, 390-391.
72. J. Mathieu ; R. Panico, *Mécanismes Réactionnels en Chimie Organique*, 2^e édition, Hermann, Paris, (1980), 442.
73. R. O. C. Norman ; J. M. Coxon, *Principles of Organic Synthesis*, Blackie Academic and Professional, UK, (1993), 214.
74. C. Sundberg, *Chimie Organique Avancée ; Structures moléculaires et mécanismes réactionnels*, Tome I, 3^e édition, Paris, De Boeck & Larcier s.a, (1996), 56-58.
75. R. A. Cornier ; W. L. Schreiber ; W. C. Agosta, *J. Am. Chem. Soc.*, (1983), 95, 4873.
76. R. A. Cornier ; W. C. Agosta, *J. Am. Chem. Soc.*, (1984), 96, 618.
77. R. Richard ; C. S. K. Wan ; A. C. Weeden ; D. F. Wong, *J. Org. Chem.*, (1986), 51, 62.
78. D. I. Schuster, *Rearrangements in Ground and Excited States*, Vol.3, P. Mayo Ed., (1980), chap. 17.
79. H. E. Zimmerman ; R. D. Rieke ; J. R. Scheffer, *J. Am. Chem. Soc.*, (1979), 89, 2033.

80. S. Wolf ; W. L. Schreiber ; A. B. Smith ; W. C. Agosta, *J. Am. Chem. Soc.*, (1981), 94, 7797.
81. H. Hart ; B. Chen ; M. Jeffares, *J. Org. Chem.*, (1979), 44, 2722.
82. M. B. Desce ; B. Fosset ; f. guyot ; L. Julien ; S. palacin, *Chimie Organique Expérimentale*, Hermann, Paris, (1987), 284-286.
83. Vogel, *Test Book of Practical Organic Chemistry*, 4th edition, Longmann Group Limited, (1978), 378,379.
84. L. Alinger ; P. Cava ; R. Johnson ; A. Lebel ; L. Stevens, *Chimie Organique*, Vol.2, Mc Graw-Hill, Paris, (1983), 328, 329.
85. J. P. Mercier ; P. Godard, *Chimie Organique ; Une initiation*, Masson, Paris, (1995), 235-237.
86. M. Chavane ; G. Beaudien ; A. Julien ; E. Pllamand, *Chimie Organique Expérimentale*, 2^e édition, Hermann, Paris, (1986), 271.
87. F. G. Mann ; B. C. Saunders, *Practical Organic Chemistry*, 4th edition, Longman, London, (1970), 538.