

OPTIMISATION DE LA RÉACTION D'ACYLATION DU DIPHÉNYLÉTHÉR PAR L'ACIDE COUMALIQUE EFFET DE L'ACIDE TRIFLIQUE

O. Mzani^a, H. Ben Romdhane^{a*}, R. Mercier^b, M. Baklouti^a

^a *Unité de Recherche "Synthèse et Analyse de Matériaux", Département de Génie Industriel
École Nationale d'Ingénieurs de Tunis, BP 37, Le Belvédère, 1002 Tunis, Tunisie*

^b *Laboratoire des Matériaux Organiques à Propriétés Spécifiques, UMR 5041 CNRS, Université de Savoie,
CNRS, Solaize, BP 24, 69390 Vernaison, France*

(Reçu le 5 Janvier 2005, accepté le 14 Octobre 2005)

RÉSUMÉ : Trois méthodes ont été utilisées dans la réaction d'acylation du diphenyléther (DPE) par l'acide coumalique (2-pyrone-5-carboxylique) afin d'obtenir un nouveau bisdiène du type bispyrone. La première consiste en une acylation de Friedel et Crafts en présence d'un acide de Lewis. Dans la deuxième voie nous avons utilisé le réactif d'Eaton (mélange : $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}/\text{P}_2\text{O}_5$). Enfin l'emploi du mélange : acide trifluorométhane sulphonique (triflique)/ P_2O_5 seul ou ajouté à l'acide méthanesulfonique a fait l'objet de la troisième méthode. La bispyrone obtenue avec un rendement variant de 70 à 90 % a été analysée par RMN du proton, ^{13}C et par couplage HPLC/MS.

Mots clés: bispyrones, acylation, réactif d'Eaton, acide trifluorométhanesulphonique.

ABSTRACT: Three methods were used in the diphenylether (DPE) acylation reaction by the coumalic acid (2-pyrone-5-carboxylic) in order to obtain a new bisdiene of the bispyrone type. The first one consists in a Friedel and Crafts acylation in the presence of a Lewis acid. In the second way we used the Eaton reagent (mixture: $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}/\text{P}_2\text{O}_5$). Finally use of the mixture: trifluoromethanesulfonic (triflic) acid/ P_2O_5 alone or added to the methanesulfonic acid was described in the third part. The bispyrone obtained with a yield varying from 70 to 90 % was analyzed by proton and ^{13}C NMR and by HPLC/MS.

Key words: bispyrones, acylation, Eaton reagent, trifluoromethanesulfonic acid.

INTRODUCTION

Les monomères α,ω -bispyrones, sont utilisés en tant que bisdiènes dans des réactions de polymérisation par cycloaddition de Diels-Alder avec des bismaléimides pour conduire à des polyimides linéaires bicycliques [1-6]. Le polycycloadduit intermédiaire subit sous l'action du chauffage une élimination de dioxyde de carbone qui est généralement suivie d'une déshydrogénation pour former le motif indiqué (Figure 1).

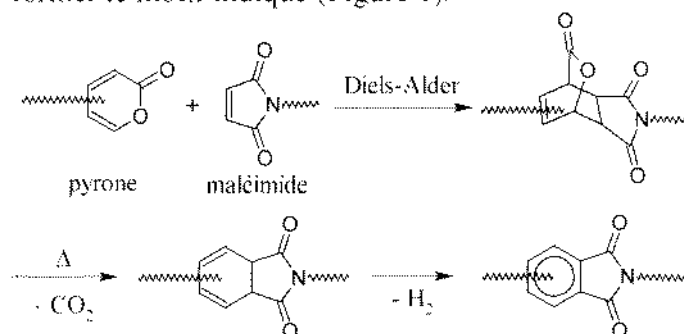


Figure 1 : Cycloaddition de Diels-Alder entre une pyrone et un maléimide

* correspondant, e-mail : hatem.benromdhane@fst.rnu.tn



Parmi les rares travaux publiés sur la préparation de bispyrones nous avons pu relever deux principales méthodes de synthèse : la première consiste en une cyclisation intramoléculaire soit du motif 1.8-bis(4-méthoxycarbonyl-1-oxo-3-butenyl)octane en présence de *ter*-butylate de potassium dans le *ter*-butanol [5] ou du 2,2'-méta ou para -phénylène bis (5,5'-dichloropenta-2,4-diéna) dans l'acide acétique à reflux [7a, 7b] (figure 2a). Quant à la deuxième voie, c'est une estérification du chlorure de l'acide coumalique avec un diol [8] (figure 2 b).

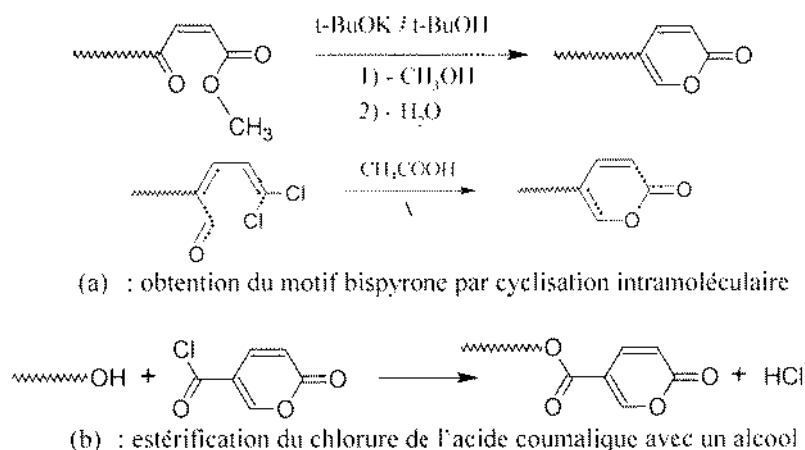


Figure 2 : Les voies d'obtention des monomères bispyrones

Le travail que nous présentons décrit la synthèse de ces monomères bispyrones, par acylation du diphenyléther (DPE) avec l'acide coumalique (2-pyrone-5-carboxylique) ou son dérivé chloré (Figure 3). Bien que cette voie apparaisse, a priori, accessible, elle n'a jamais été explorée.

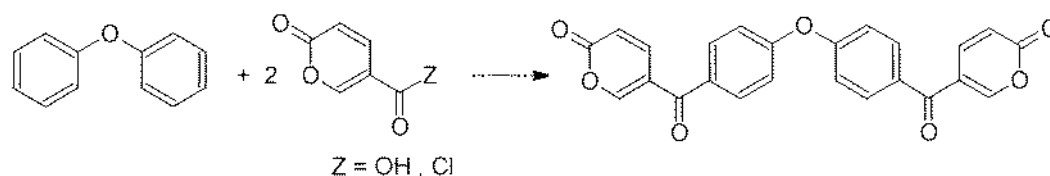


Figure 3 : synthèse du monomère bispyrone par acylation du DPE avec l'acide coumalique ou son dérivé chloré

La réaction d'acylation a été conduite suivant trois méthodes différentes. La première est une acylation de Friedel-Craft du DPE avec le chlorure de l'acide coumalique (ClAC) en présence d'acide de Lewis. Dans la deuxième et la troisième méthodes, l'acylation a été optimisée respectivement par l'emploi du réactif d'Eaton et du mélange acide triflique/ P_2O_5 .

Le réactif d'Eaton mis au point au début des années 70 par P.E. Eaton et al [9] est utilisé en tant que catalyseur/solvant dans beaucoup de réactions de chimie organique (réarrangement de Beckmann des oximes substitués [10], indolization de Fischer des arylhydrazines et des cétones méthylées [11], décarboxylation de l'acide pyroglumatique puis son utilisation en tant qu'électrophile dans des réactions de substitution électrophile avec divers composés aromatiques [12]...). Dans le domaine des polymères, le réactif d'Eaton est également utilisé en tant qu'agent activant d'acylation dans la synthèse des polybenzimidazoles [13] et des poly(ether cétone)s [14-17].

Il a été également montré, que l'acide triflique (désigné souvent par "superacide") est un agent puissant d'activation électrophile de différents benzoyles dans des réactions d'acylation de Friedel-Crafts [18-20]. Récemment, Olah et collaborateurs [21], ont montré que le benzoate de méthyle est activé dans l'acide triflique en un électrophile benzoyle hautement réactif, réagissant sur de nombreux composés aromatiques pour conduire aux benzophénones correspondantes avec d'excellents rendements.

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS :

Dans ce qui suit, nous montrerons que la bispyrone ciblée peut être obtenue directement par réaction de l'acide coumalique sur le DPE dans un mélange acide triflique/ P_2O_5 . Les rendements en produit pur varient de 75 à 90 %.

• Essais de synthèse du monomère bispyrone par acylation de Friedel-Craft du DPE par le chlorure de l'acide coumalique en présence d'acide de Lewis

- Préparation du chlorure de l'acide coumalique (figure 4)

Deux voies ont été utilisées pour obtenir le chlorure d'acide. Outre la préparation "classique" utilisant le chlorure de thionyle dans la pyridine [22,23] qui a abouti après 8 heures de réaction à $80^\circ C$ au chlorure avec un rendement de 80%, une deuxième méthode plus sélective a été utilisée. Il s'agit de faire réagir l'acide coumalique avec le chlorure de l'acide oxalique dans le dichlorométhane en présence de N,N-diméthylformamide comme catalyseur. Cette voie de synthèse est décrite dans la littérature en tant que méthode sélective d'obtention de chlorure d'acide surtout quand l'acide de départ contient d'autres fonctions sensibles [24-26]. Après une heure à $40^\circ C$, un rendement voisin de 100% est atteint.

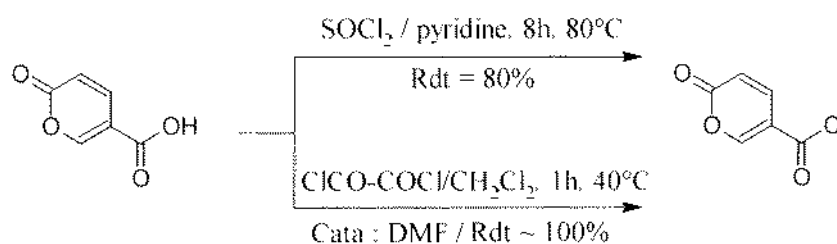


Figure 4 : méthodes de préparation du chlorure de l'acide coumalique

- Essais d'acylation de Friedel-Crafts du DPE par le chlorure de l'acide coumalique en présence d'acide de Lewis

Divers essais ont été conduits en faisant varier les paramètres indiqués dans le tableau I. Dans tous les cas, aucune trace de bispyrone n'a été décelée. Cela pourrait être attribué à la faible réactivité catalytique du trichlorure d'aluminium qui serait complexé par les doublets libres des 3 atomes d'oxygène du chlorure d'acide.

Tableau I : Essais de synthèse du monomère bispyrone par acylation du DPE en présence de catalyseur $AlCl_3$

Essais	Solvant	n_{AlCl_3} / n_{ClAc}	Temps (h)	Température ($^\circ C$)
1	CH_2Cl_2	1,1	1	0
2	CH_2Cl_2	2	4	40
3	1,2-dichloroéthane	2	4	60
4	$CHCl_3$	2	8	60
5	CCl_4	2	4	70
6	THF	2	24	66

Nombre de moles du chlorure de l'acide coumalique (n_{ClAc})/nombre de moles du Diphenyléther (n_{DPE}) = 2,2

• Essais d'acylation du DPE par l'acide coumalique avec le réactif d'Eaton

Dans cette série d'essais, résumés dans le tableau II, nous avons utilisé le DPE avec l'acide coumalique dans un mélange constitué par 1g de P_2O_5 et de 10g d'acide méthane sulfonique (solution de P_2O_5 dans CH_3SO_3H à 9%).



Tableau II : Essais de synthèse du monomère bispyrone par acylation du DPE avec le réactif d'Eaton

Essais	rapport massique (Réactif d'Eaton/Acide coumalique)	Température (°C)	Temps	Observations	Rdt en mono-substitué (%)
7	10	30	24h	réactifs de départ ^(a) + monosubstitué ^{(a),(b)}	12
8	10	55	5h	réactifs de départ + monosubstitué	13
9	25	30 55	2h 4h	réactifs de départ + oligomères ^(c)	-
10	25	30	7jours	Monosubstitué + oligomères	12
11	40	25	5h	réactifs de départ + monosubstitué	17
12	40	25	24h	Monosubstitué + oligomères	15
13	40	50	5h	réactifs de départ + monosubstitué	20
14	40	80	2h	Monosubstitué + oligomères	12
15	40	80	5h	Monosubstitué + oligomères	15

Rapport molaire : Acide coumalique/DPE = 2,2

(a) : détecté par chromatographie sur couche mince

(b) : identifié par RMN ¹H, ¹³C et par couplage HPLC/MS

(c) : détectés par chromatographie d'exclusion stérique

Comme nous pouvons le noter dans le tableau II, en opérant avec le réactif d'Eaton et en faisant varier aussi bien le rapport massique (réactif d'Eaton/acide coumalique) que la température ou le temps de réaction, nous obtenons toujours en fin de réaction un mélange constitué soit par les réactifs de départ et le produit réagissant d'un seul côté (le monosubstitué) (essais 7,8,11 et 13), soit par les réactifs de départ accompagnés de structures macromoléculaires (essai 9), soit enfin par le DPE monosubstitué et ces structures macromoléculaires (essais 10,12,14 et 15).

• Acylation du DPE par l'acide coumalique dans un mélange acide triflique/P₂O₅

En s'inspirant des travaux d'Olah et al [21], nous avons conduit une série d'essais en opérant initialement dans un mélange d'acide méthanesulfonique/acide triflique puis graduellement avec des proportions de plus en plus élevées en acide triflique jusqu'à ce que ce dernier est utilisé seul. Les résultats de ces essais sont résumés dans le tableau III.

Tableau III : Essais de synthèse du monomère bispyrone par acylation du DPE dans un mélange d'acides méthanesulfonique et triflique ainsi que dans l'acide triflique seul

Essais	rapport massique (mélange d'acides/Acide coumalique)	CH ₃ SO ₃ H (ml)	CF ₃ SO ₃ H (ml)	Température (°C)	Temps (h)	Rdt (%)
16	6,2	4	2	80	5	72
17	6,34	3	3	80	3	85
18	6,48	2	4	80	3	90
19	12,96	4	8	80	3	88,6
20	3,38	0	3	0 23	2 5	75

Rapport molaire : Acide coumalique/DPE = 2,2

Comme nous pouvons le déduire du tableau III, le monomère bispyrone ciblé est obtenu dans tous les essais avec des rendements satisfaisants. Nous pouvons également noter que la présence de l'acide triflique est indispensable à l'obtention du produit.

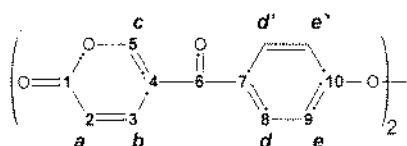
Dans la proposition du mécanisme réactionnel présenté à la figure 7, nous expliquons ces résultats par un effet d'activation dû à l'effet électroattracteur du groupement trifluorométhyle de l'acide

triflique. Cela est confirmé par les essais 16, 17 et 18 montrant que pour la même quantité de substrat de départ, l'augmentation de la proportion de l'acide triflique au détriment du sulfonique améliore le rendement. Cependant, on assiste parallèlement à la formation de sous produits insolubles qui ont été attribués à des structures polymères.

L'essai 19 montre également que la dilution n'engendre aucune amélioration du rendement.

Enfin, dans l'essai 20, nous notons que l'utilisation de l'acide triflique seul, sans l'emploi de l'acide méthanesulfonique, permet l'obtention de la bispyrone à température ambiante et pendant un temps comparable aux essais où le mélange d'acides est utilisé sans la formation de sous produits.

• *Caractérisation de la bispyrone*



Température de fusion: 200°C (*analyse calorimétrique différentielle*)

- *identification par résonance magnétique nucléaire du proton*

Déplacements chimiques (ppm): 6.5 (1H, **a**, dd); 7.2 (2H, **ee'**, q); 7.9 (1H, **b**, dd); 7.9 (2H, **dd'**, q); 8.4 (1H, **c**, dd). (*Référence TMS, solvant: acétone d6*)

- *identification par résonance magnétique nucléaire du carbone* (Figure 5)

Déplacements chimiques (ppm): 189.5 (C6); 159.9-160.4 (C1, C3, C10); 143 (C5); 132.4-132.5 (C8, C9); 118.6-119.3 (C7, C2); 115.6 (C4). (*Référence TMS, solvant: acétone d6*)

- *Analyse par couplage chromatographie liquide / spectrométrie de masse (ionisation chimique sous pression atmosphérique - mode positif)* (figure 6)

Le chromatogramme présente un pic unique sortant à $t_R=5,7$ min dont la masse correspond bien au produit ciblé ($M=414$). Dans le spectre de masse représentée dans la figure 5, nous notons deux pics relatifs chacun à $(M+H)^+$ et $(M+K)^+$ correspondant respectivement à des masses de 415.2 et 453.2.

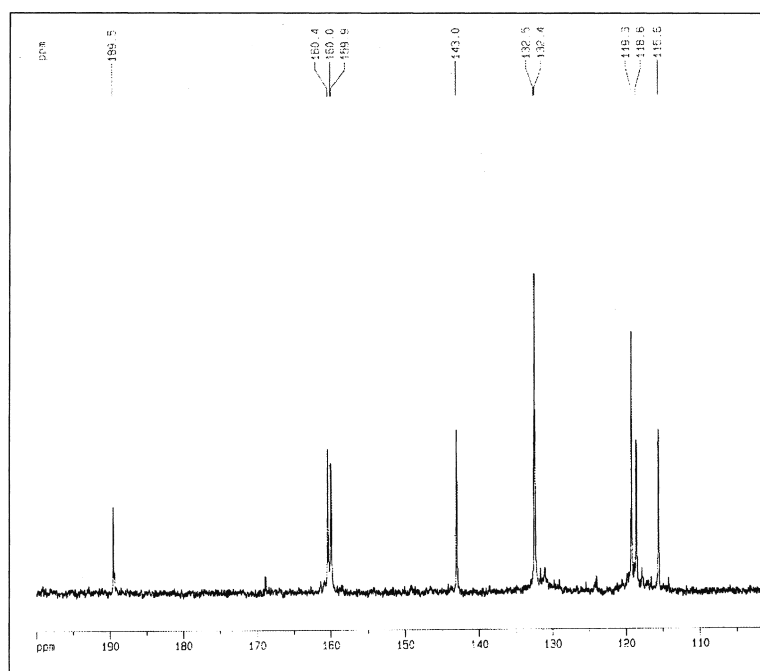


Figure 5 : spectre de RMN ^{13}C de la bispyrone obtenue dans l'essai 18 (Tableau III)

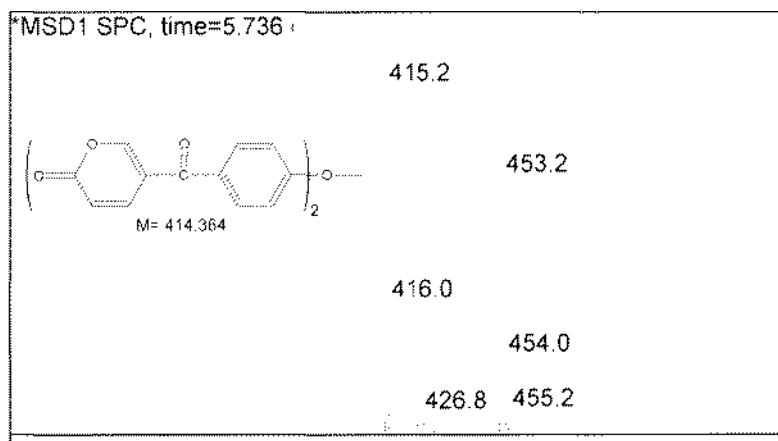


Figure 6 : spectre de masse correspondant au pic unique du chromatogramme sortant à $t_R = 5.7$ min

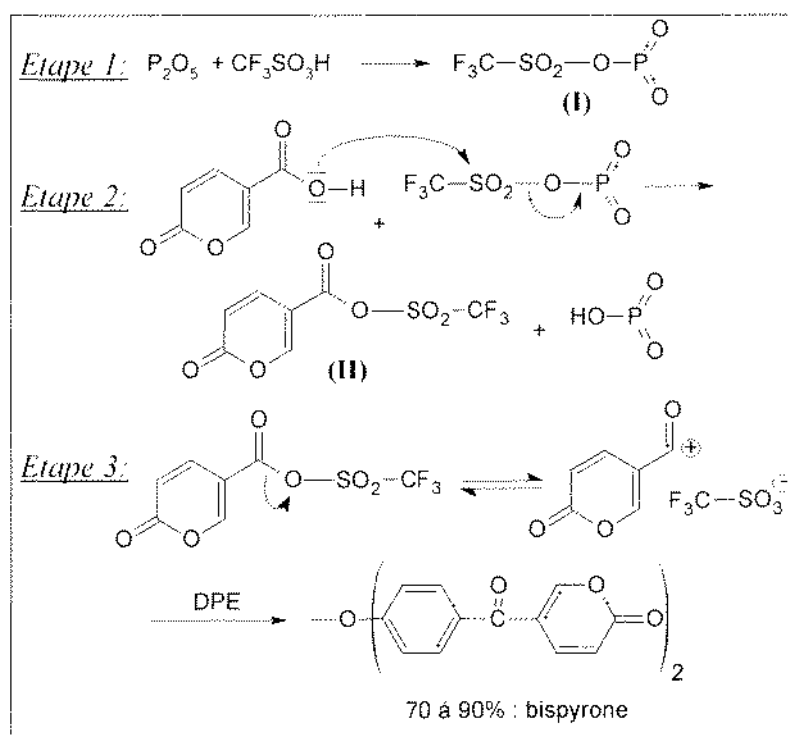


Figure 7 : mécanisme réactionnel proposé pour l'acylation du DPE par l'acide coumalique dans un mélange acide triflique/ P_2O_5

• **Proposition d'un mécanisme réactionnel de la réaction d'acylation du DPE par l'acide coumalique dans un mélange acide triflique/ P_2O_5**

La première étape serait la formation d'un intermédiaire anhydride (I) résultant de l'action du P_2O_5 sur l'acide triflique. L'étape suivante consisterait en une estérification de l'acide coumalique par l'anhydride (I) donnant ainsi l'ester (II); précurseur du carbocation acylium agissant à son tour sur le DPE par substitution électrophile (figure 7).

CONCLUSION :

Parmi les différentes voies de synthèses explorées pour l'obtention du monomère bispyrone, bisdiène potentiel dans des réactions de polymérisation par réaction de Diels-Alder, à partir de l'acylation du diphenyléther par l'acide coumalique, la méthode utilisant l'acide triflique en mélange avec le pentaoxyde de phosphore constitue une nouvelle méthode facile et pouvant avoir lieu à température ambiante. L'acide triflique peut être également utilisé en mélange avec le réactif d'Eaton (acide méthanesulphonique/ P_2O_5). Les rendements varient de 70 à 90%.



PARTIE EXPERIMENTALE :

• *Produits et appareillages :*

L'acide coumalique, le diphenyléther et le pentaoxide de phosphore (P_2O_5) sont fournis par FLUKA. L'acide méthanesulphonique (CH_3SO_3H) et l'acide trifluométhanesulphonique (CF_3SO_3H) sont fournis respectivement par MERK et ACROS.

Les spectres de RMN 1H et ^{13}C sont enregistrés sur un spectromètre BRUKER AC 250. Les déplacements chimiques sont mesurés par rapport au TMS et le solvant utilisé est l'acétone- d_6 . L'analyse par couplage "Chromatographie Liquide Haute Performance/spectrométrie de masse" a été effectuée à l'aide d'un appareil LC-UV-MSD - HEWLETT-PACKARD/ série HP1100-MSD.

• *Conditions opératoires :*

- *Essais d'acylation du DPE par le chlorure de l'acide coumalique en présence d'acide de Lewis:*

1 mmol de DPE, 2.2 mmol d'acide coumalique et 4.4 mmol de $AlCl_3$ anhydre sont ajoutés à $0^\circ C$ et sous atmosphère inerte à 15 ml de solvant. Le mélange réactionnel est porté graduellement à la température de la réaction. La réaction est suivie par chromatographie sur couche mince.

- *Essais d'acylation du DPE par l'acide coumalique dans le réactif d'Eaton:*

Dans une première étape le réactif d'Eaton est préparé en faisant dissoudre 1g de P_2O_5 dans 10g de CH_3SO_3H à $0^\circ C$ et sous atmosphère inerte. Le mélange est placé sous agitation magnétique jusqu'à l'obtention d'une solution homogène. Le DPE et l'acide coumalique sont par la suite ajoutés et le mélange ainsi obtenu est porté graduellement à la température fixée.

À la fin de la réaction le mélange est versé dans l'eau glacée et le solide obtenu par précipitation est séché ensuite purifié par passage sur colonne de gel de silice en utilisant comme éluant le système cyclohexane / acétate d'éthyle (6/4). Le produit obtenu est redissous dans un minimum de chloroforme puis reprécipité dans l'éther de pétrole.

- *Essais d'acylation du DPE par l'acide coumalique dans l'acide triflique:*

Le mode opératoire est le même que le précédent. La seule différence réside dans le mélange de départ en faisant dissoudre le P_2O_5 soit dans l'acide triflique seul ou en mélange avec l'acide méthanesulphonique.

Références bibliographiques :

- [1] R.A.Rynthz et R.T.Kohl, *Am.Chem.Soc., Div.Polym.Chem., Polym.Prepr.*, **1983**, 24, 2, 322.
- [2] G. Alhakimi et E.Klemm, *J.Polym. Sci. Part A: Polym.Chem.*, **1995**, 33,767.
- [3] G. Alhakimi, E. Klemm et H. Gorlos, *J.Polym. Sc. Part A: Polym.Chem.*, **1995**, 33,1133.
- [4] N. Kottner, R. Bublitz et E. Klemm, *Macromol. Chem.Phys.*, **1996**, 197,2665.
- [5] E.Klemm, G. Alhakimi et H. Schutz, *Macromol. Chem.*, **1993**, 194,353.
- [6] E. Klemm, N. Kottner et G. Alhakimi, *Angew. Makrom. Chem.*, **1994**, 223,193.
- [7] a - H.F. VanKerekhoven, Y.K. Gilliams et J.K. Stille, *Macromolecules*, **1972**, 5, 5, 541
b - J.N. Braham, T. Hodgins, T. Katto, R.T. Kohl et J.K. Stille, *Macromolecules*, **1978**,11,2,343
- [8] G.Alhakimi et E.Klemm, *Polymer Bulletin*, **1994**, 33, 183.
- [9] P.E.Eaton, G.R. Carlson et J.T.Lee, *J.Org.Chem.* **1973**, 38, 23.
- [10] Y. Torisawa, T. Nishi et J. Minamikawa, *Bio. And Med. Chem. Lett.*, **2002**, 12, 387.
- [11] D. Zhao, D. L. Hughes, D.R. Bender, A.M. DeMarco et P.J. Reider, *J.Org.Chem.*, **1991**, 56, 3001.
- [12] B. Rigo, D. Fasseur, N. Cherepy et D. Couturier, *Tetrahedron Lett.*, **1989**, 30, 50, 7057.
- [13] M.Ueda, M.Sato et A.Moehizuki, *Macromolecules*, **1985**, 18, 2723.
- [14] M.Ueda et M.Sato, *Macromolecules*, 1987, 20, 2675.
- [15] U.Tunca et G.Hizal, *J.Polym.Sc. Part A: Polym.Chem.*, **1998**, 36, 1227.
- [16] U.Tunca et G.Hizal, *J.Polym.Sc. Part A: Polym.Chem.*, **2000**, 38, 2300.



- [17] U.Tunca. *Polymer*. **1996**. 37. 17. 3997.
- [18] G.A.Olah. G.Rasul. C.York et G.K.S.Prakash. *J.Am.Chem.Soc.*. **1995**. 117. 11211.
- [19] G.A.Olah. *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.*. **1993**. 32. 6. 767.
- [20] S.Kobayashi et S.Iwamoto. *Tetrahedron lett.*. **1998**. 39. 26. 4697.
- [21] J.P.Hwang. G.K.S. Prakash et G.A.Olah. *Tetrahedron*. **2000**. 56. 7199.
- [22] O.H.Herbert. Mc.D.William. F.S.Ronald et D.Vanderveer. *J. Org. Chem.*. **1978**. 43 . 22. 4316
- [23] M.K.Daniel et W.G.Gordon. *J. Org. Chem.*. **1985**. 50 . 26. 5451
- [24] A.Wissner et C.V.Grudzinskas. *J. Org. Chem.*. **1978**. 43 . 20. 3972.
- [25] D.E.Ward et C.K.Rhee. *Tetrahedron Lett.*. **1991**. 32, 49, 7165.
- [26] R.S.Rogers. *Tetrahedron Lett.*. **1992**. 33. 49. 7473.