

CYCLISATIONS ET ALCOYLATIONS OXYDANTES PAR L'INTERMEDIAIRE

D'OLEFINES TERTIAIRES MERCUREES

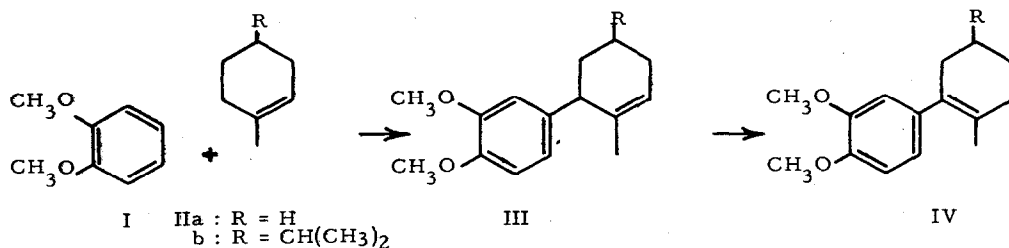
Marc JULIA et Roger LABIA

E.N.S.C.P., 11, rue P. et M. Curie, PARIS V (France)

(Received in France 24 December 1968; received in UK for publication 2 January 1969)

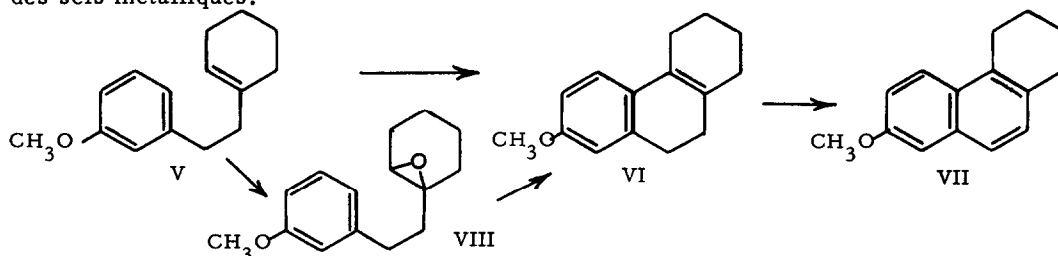
La cyclisation oxydante du m-méthoxy phénéthyl-3 cyclohexène a déjà été décrite (1). Elle conduit à deux systèmes hydrophénanthréniques. Le même traitement appliqué au m-méthoxy phénéthyl-1 cyclohexène (2) ne permet pas de déceler de produit de cyclisation oxydante. On sait que les oléfines tri-substituées donnent des composés acétoxy-mercuriques peu stables et subissent aisément l'oxydation allylique. Ainsi le méthyl-1 cyclohexène est-il plus rapidement oxydé en  $\alpha$  que le cyclohexène (3) ; d'autre part ces oléfines se protonnent aisément par les acides forts mis en jeu (acide perchlorique, fluoborique...) ce qui gêne les réactions de mercuration qui sont réversibles. La vitesse d'oxydation allylique du butène-1 est multipliée par 2500 quand on utilise deux équivalents d'acétate mercurique au lieu d'un seul (4).

Lorsqu'on traite le vétratole I par le méthyl-cyclohexène IIa au moyen de deux équivalents d'acétate mercurique dans le nitrobenzène ou le dichloro-1,2 éthane en présence d'acide fluoroborique on obtient le méthyl-1 vératryl-6 cyclohexène IIIa ( $E_{0,5} = 120-125^\circ$ , RMN : un H vinylique à  $\delta = 5,7$  ppm, un H benzylique-allylique à  $\delta = 3,2$  ppm, analyse). Si le solvant est le sulfolane la double liaison se conjugue très rapidement avec le noyau aromatique et le produit est moins pur. Dans le nitrométhane, la conjugaison de la double liaison est lente à froid, mais rapide à chaud. Dans ces quatre solvants le taux de conversion est de l'ordre de 30 % à 40 % (Rdt 60 %). Nous n'avons pas pu déceler de produit de simple alcoylation acido-catalysée. Si le solvant est l'acide acétique nous n'obtenons pas d'alcoylation oxydante. Si l'on utilise les conditions qui permettent d'alcoyler l'anisole par le cyclohexène (5), on n'obtient pas de produit d'alcoylation oxydante.



IIIa a pu également être obtenu par alcoylation du vétratole dans le nitrométhane en présence d'acide fluoborique par l'acétoxy-6, méthyl-1 cyclohexène (obtenu par oxydation allylique du méthyl-1 cyclohexène par l'acétate mercurique dans l'acide acétique), mais le rendement est moins bon.

De même le m-méthoxy phénéthyl-1 cyclohexène V traité par deux équivalents d'acétate mercurique dans le sulfolane, en présence d'une quantité catalytique d'acide perchlorique conduit à un mélange de méthoxy-7 hexahydro-1,2,3,4,9,10 phénanthrène VI et de méthoxy-7 tétrahydro-1,2,3,4 phénanthrène VII (55 % en tout) (1). Si le solvant est le nitrométhane, la phase organique contient essentiellement VII (30 %) à côté de quelques produits minoritaires. L'oxydation est donc plus forte dans ce cas ce qui est peut-être dû au solvant nitré en présence des sels métalliques.



L'oléfine V a été époxydée par l'acide p-nitro perbenzoïque dans le chloroforme en époxyde VIII ( $E_{0,005} = 120-130^\circ$ , analyse) (80 %). VIII traité par l'éthérate de trifluorure de bore dans le benzène nous a permis d'isoler VI (50 %) ; ceci présente une grande analogie avec les cyclisations acido catalysées d'époxydes-5,6 oléfiniques (6).

Wiberg et Nielsen (3) ont montré que l'oxydation allylique de (+) carvomenthène par l'acétate mercurique se faisait par un intermédiaire symétrique tandis que l'oléfine inchangée était encore active. Si l'arylation allylique met en jeu l'organomercurique allylique l'activité optique du carvomenthène devait probablement disparaître tandis que dans une alcoylation par un ion mercurium puis solvolysé elle devait être conservée.

Un échantillon de carvomenthène IIb ( $[\alpha]_D = + 90^\circ$ ) réagit sur le vétratole en conduisant au méthyl-1 isopropyl-4 vératryl-6 cyclohexène IIIb ( $E_{0,001} = 114-116^\circ$ , homogène en CPV, conversion 35 %, Rdt = 60 %, RMN analogue à celle de IIIa, analyse) d'activité optique de l'ordre de  $+ 0,2^\circ$ . Ce composé ayant deux carbones asymétriques, nous étions dans l'impossibilité de conclure s'il s'agissait d'un corps ayant une très faible activité optique ou d'un racémique. Le traitement par  $\text{HBF}_4$  dans le nitrométhane fait basculer la double liaison qui se conjugue. L'activité optique du carbone portant l'isopropyl n'a pu être changée dans cette opération ; la substance ainsi obtenue (méthyl-1 vératryl-2 isopropyl-4 cyclohexène IVb homogène en CPV, diffère de IIIb. RMN compatible, analyse) n'a plus alors qu'un carbone asymétrique :  $[\alpha]_D = +0,1$  à  $0,2^\circ$ .

Cette substance a pu être préparée par action du Grignard du bromovétratole sur la

carvomenthone  $[\alpha]_D = -23^\circ$  suivi d'un traitement par  $\text{HBF}_4$  dans le nitrométhane. On obtient le méthyl-1 vératryl-2 isopropyl-4 cyclohexène  $[\alpha]_D = -67^\circ$ . Les substances obtenues par ces deux voies sont identiques ( $n_D^{20} = 1,539$ , RMN, IR, CPV). Le produit obtenu par la voie mercurique est donc racémisé à plus de 99,5 %. Ceci nécessite l'intervention d'un intermédiaire symétrique. L'explication la plus simple est la capture, par l'aromatique présent, du cation provenant de la solvolysse du mercurique allylique. L'intervention d'un mercurique allylique a été confirmée par la réaction entre l'iodure d'allyle mercure (7) le vétratole et du fluoborate d'argent dans le sulfolane qui montre la formation d'eugénol et d'isoeugénol (sous forme d'éthers méthyliques) mais l'isoeugénol formé se polymérise rapidement in situ (Rdt  $\approx$  5 %).

Il est intéressant de rapprocher les résultats qui viennent d'être décrits des allylations d'aromatiques mercurés par des halogénures allyliques en présence de sels de palladium récemment obtenus par Heck (8).

#### REFERENCES

1. a - M. Julia, E. Colomer et S. Julia, Bull.Soc.chim., 2397 (1966)  
b - M. Julia et R. Labia, C.R., 265 C, 1492 (1967)
2. J.W. Cook, C.L. Hewet et A.M. Robinson, J. chem.Soc., 168 (1939)
3. K.B. Wiberg et S.D. Nielsen, J. org.Chem., 29, 3353 (1964)
4. Z. Rapoport, P.D. Slezzer, S. Winstein et W.G. Young, Tetrahedron Lett., 42, 3719 (1965)
5. K. Ichikawa, S. Fukushima, H. Ouchi et M. Tsuchida, J. amer. chem. Soc., 81, 3401 (1959)
6. D.J. Goldsmith et B.C. Clark, Tetrahedron Lett., 13, 1215 (1967)
7. M.M. Kreewoy, P.J. Steinwand et W.V. Kayser, J. amer. chem. Soc., 88, 124 (1966)
8. R.F. Heck, J. amer. chem. Soc., 90, 5532 (1968)