

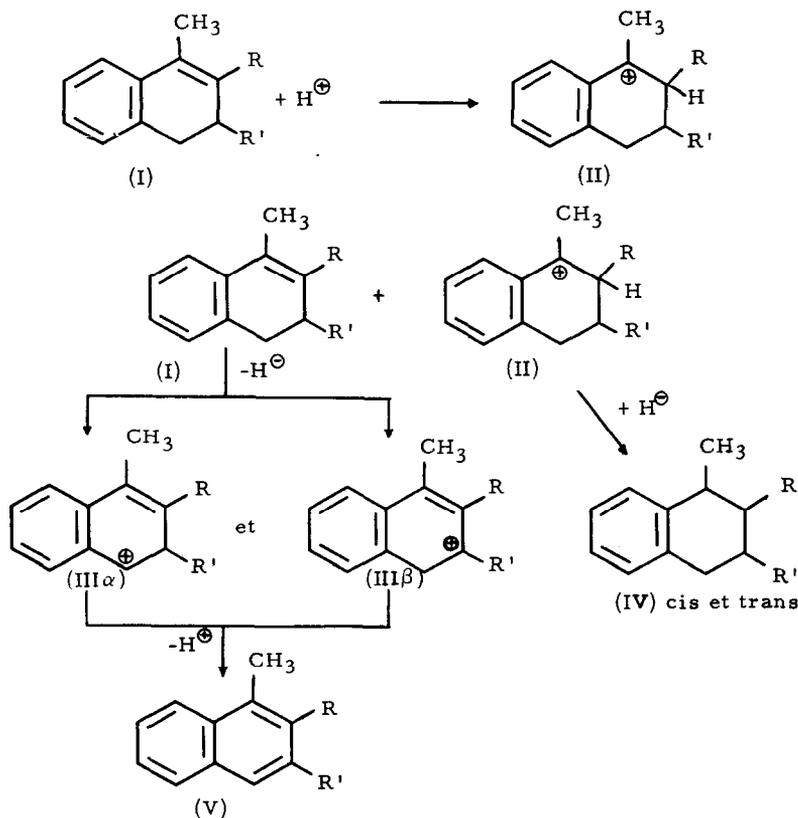
MECANISME ET STEREOCHIMIE DE LA DISMUTATION DES DIHYDRO-3,4
NAPHTALENES DISUBSTITUES

MM. Hervé Tournier, Rémi Longeray et Jacques Dreux

Département de Chimie Organique, Laboratoire de Synthèse Organique, ESCIL
43, Bd du 11 Novembre 1918, 69 - VILLEURBANNE (France).

(Received in France 6 February 1969; received in UK for publication 29 March 1969)

Les dihydro-3,4 naphthalènes disubstitués (I) se dismutent en milieu acide (1,2,3), pour conduire à des mélanges de tétrahydro-1,2,3,4 naphthalènes (IV) cis et trans (4) et de naphthalènes (V), suivant un mécanisme faisant intervenir un transfert d'ions hydrures (2), analogue à celui envisagé pour d'autres types de dismutation (5,6,7) :



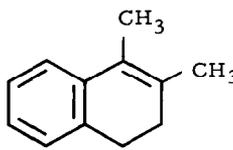
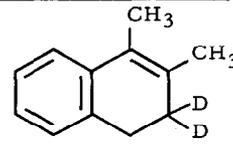
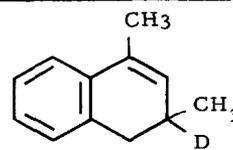
a : R = CH₃, R' = H ; b : R = H, R' = CH₃ ; c : R = C₆H₅, R' = H.

L'utilisation de dialines et de réactifs deutériés nous a permis de préciser la structure du carbocation (II) et l'origine de l'ion hydrure qui peut provenir des sommets 3 ou 4 de la dialine (I).

La dismutation du diméthyl-1,2 dihydro-3,4 naphthalène (Ia) dans l'acide sulfurique deutérié (en présence de 10 % de D_2O) conduit exclusivement à des diméthyl-1,2 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalènes (IVa) deutériés en 2, (on observe évidemment une certaine deutériation des protons aromatiques). La même observation est faite à partir du méthyl-1 phényl-2 dihydro-3,4 naphthalène (Ic), bien que dans ce cas on aurait pu s'attendre à l'intervention de deux carbocations. En effet, les deux positions 1 et 2 conduisent respectivement à des carbocations également substitués et conjugués. Il semble donc qu'avec les dihydro-3,4 naphthalènes (I) le carbocation (II) se forme seul.

La synthèse de dialines (I) deutériées en 3 : diméthyl-1,2 dihydro-3,4 naphthalène ($D_2-3,3$) et diméthyl-1,3 dihydro-3,4 naphthalène ($D-3$) permet de préciser l'origine de l'ion hydrure. Ces dialines ont été synthétisées respectivement à partir de phényl-2-éthanol ($D_2-1,1$)

TABLEAU I

Dialines (I)	Agent de dismutation	Tétralines (IV)		
		Position de D (%)	cis %	trans %
	D_2SO_4/D_2O	D-2 100 %	50	50
	H_2SO_4	$D_2-3,3$ 50 %	25	25
		$D_3-1,3,3$ 50 %	25	25
	H_2SO_4	D-3 40 %	31,5	8,5
		$D_2-1,3$ 60 %	47,5	12,5

(réduction du phénylacétate d'éthyle par le deutériure de lithium et d'aluminium) et de phényl-1 propanol-2 (D-2) (réduction de la benzylméthylcétone par le deutériure). Les bromures correspondants sont engagés, le premier avec le méthylacétylacétate d'éthyle, le second avec le malonate d'éthyle; les acides phényl-4 butyriques obtenus, sont cyclisés en tétralones-1, permettant d'atteindre les dialines par action de l'iodure de méthylmagnésium.

Si l'ion hydrure provient de la position 3 (formation du carbocation III β), ce transfert se traduira par la présence de deutérium en 1 dans la molécule de tétraline (IV), tandis que la présence d'hydrogène dans cette position indique un transfert d'ion hydrure à partir de la position 4 (formation du carbocation III α). Les résultats sont rassemblés dans le tableau I.

L'examen de ce tableau indique que dans le cas du diméthyl-1,2 dihydro-3,4 naphthalène (Ia), l'ion hydrure provient pour 50 % de la position 3 et pour 50 % de la position 4. Dans le cas du diméthyl-1,3 dihydro-3,4 naphthalène on note une légère prédominance du départ de l'ion hydrure de la position 3 (60 %) par rapport à la position 4 (40 %). Ce résultat peut s'expliquer par une stabilité légèrement supérieure du carbocation tertiaire (III β) vis à vis du carbocation secondaire (III α), la conjugaison étant par ailleurs identique dans les deux cas. En outre, l'absence de deutérium en 4 ou d'hydrogène en 3 exclut une réduction compétitive des carbocations (III α) et (III β) avec celle du carbocation (II).

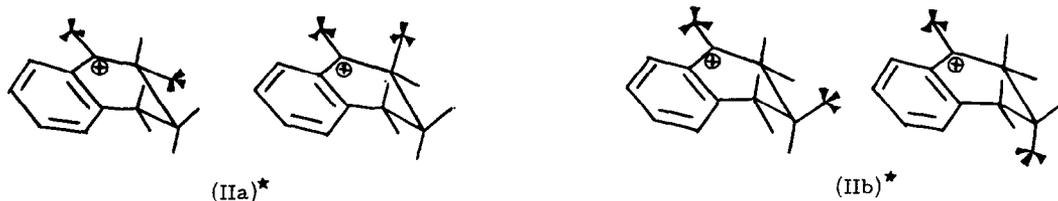
L'analyse stéréochimique indique une prédominance de la formation de la tétraline cis (79 %) dans le cas du diméthyl-1,3 dihydro-3,4 naphthalène (Ib) alors qu'avec la dialine (Ia) on obtient des quantités égales d'isomères cis et trans. Pour examiner si la stéréochimie de la réaction était en relation avec la structure de la dialine fournissant l'ion hydrure ou avec la structure du carbocation accepteur (II); nous avons réalisé une dismutation mixte entre les diméthyl-1,2 et diméthyl-1,3 dihydro-3,4 naphthalène (Ia) et (Ib), dont les vitesses de réaction sont différentes, celle de (Ib) étant supérieure à celle de (Ia). Les résultats sont rassemblés tableau II.

TABLEAU II

Dialines	Agent de dismutation	Dialines(I) non transformées	Tétralines (IV)		Naphthalènes (V)
			cis	trans	
(Ia)	HBr/AcOH	37 %	0 %	0 %	10 %
+					
(Ib)		18,5 %	17 %	4,5 %	13 %

L'absence de tétralines (IVa) indique que le carbocation (IIa) est nettement moins bon accepteur que le carbocation (IIb), par contre des quantités équivalentes de naphthalènes (Va) et (Vb) indiquent une aptitude égale des dialines (Ia) et (Ib) à fonctionner comme donneur.

Le fait que le rapport cis/trans des tétralines (IVb) (79 % de cis et 21 % de trans) soit identique à celui observé pour la dismutation de la dialine (Ib) seule, montre que la molécule donnant l'ion hydrure est sans influence sur la stéréochimie observée qui ne dépend que de la structure de carbocation (II).



Pour chacun des carbocations (IIa) et (IIb), deux conformations sont possibles avec le groupe méthyle en 2 ou 3, axial ou équatorial. Le méthyle en 2 pour (IIa) est vraisemblablement équatorial, la position axiale étant défavorisée par effet 1-3, ce qui permet une présentation indifférente du donneur sur chacune des faces du carbocation conduisant à un mélange 50-50 des tétralines cis et trans (IVa). Par contre, les conformations axiale ou équatoriale du méthyle en 3 pour (IIb) paraissent d'une stabilité voisine, en l'absence d'interaction en 1-3.

Il en résulte que le donneur d'ion hydrure se présentera indifféremment des deux côtés du carbocation (IIb) dont le méthyle est équatorial, et seulement sur la face opposée au méthyle s'il est axial, ce qui conduit à un rapport théorique de 75 % de tétraline (IVb) cis pour 25 % de trans, valeurs voisines des résultats expérimentaux.

REFERENCES

- (1) J. JACQUES et H. B. KAGAN, Bull. Soc. chim., 128 (1956).
- (2) J.P. QUILLET, Thèse Lyon (1965).
- (3) J.P. QUILLET, A. DUPERRIER et J. DREUX, Bull. Soc. chim., 255 (1967).
- (4) H. TOURNIER, R. LONGERAY et J. DREUX, Compt. Rend., C 267, 722 (1968).
- (5) V.N. IPATIEFF, H. PINES et R.C. OLBERG, J. Am. chem. Soc., 70, 2123 (1948).
- (6) B.D. TILAK et al., Tetrahedron Letters, 487 (1963); ibid., 1959 (1966).
- (7) B.D. TILAK et al., Tetrahedron, 22, 7 (1966); ibid., 24, 949 (1968).

* Pour conserver une présentation homogène, on représente l'isomère optique de la forme interconvertie.