

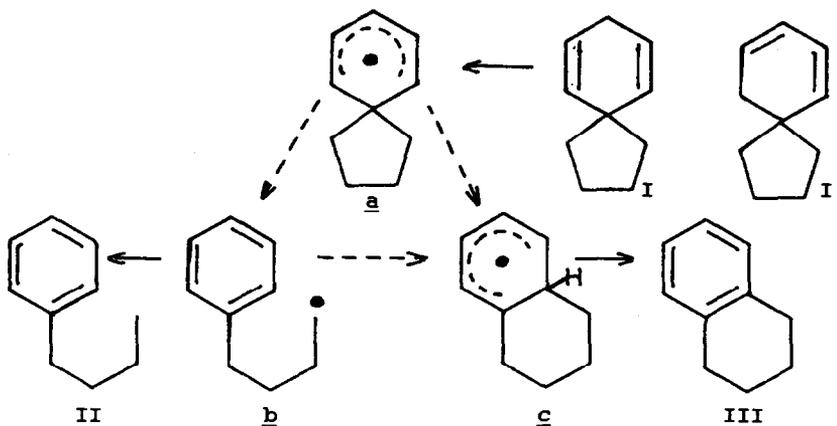
SUR LA PARTICIPATION Ar_1-5 DANS L'ALKYLATION RADICALAIRE D'UN NOYAU AROMATIQUE

M. Julia et B. Malassiné

Laboratoire de Synthèse de Produits Naturels, E.N.S.C.P., 11, rue Pierre et Marie Curie - 75 - Paris 5ème - France.

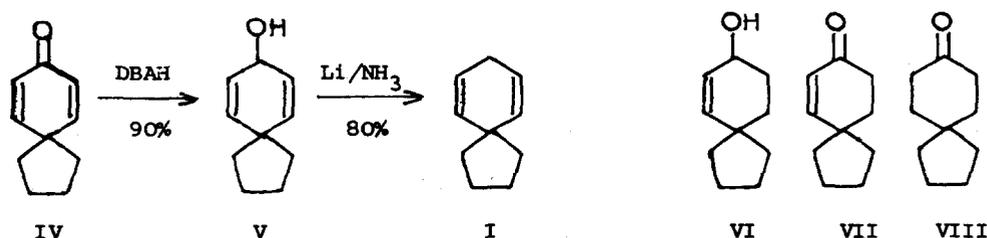
(Received in France 15 February 1971; received in UK for publication 16 March 1971)

La participation Ar_1-5 du groupe phényle dans un radical libre phényl-4 butyle-1 a déjà été observée : le radical phényl-4 diméthyl-4,4 butyle-1 conduit au carbure réarrangé phényl-5 méthyl-2 pentane ; mais elle ne semble pas intervenir dans la formation du dérivé tétralínique (1). C'est pourquoi, parallèlement à un travail plus complet, entrepris dans notre laboratoire dans le but de préciser le mécanisme de l'alkylation radicalaire intramolécúlaire d'un noyau aromatique (2), nous nous sommes demandés si le radical spirodiénylé a pouvait être un intermédiaire dans la formation du phénylbutane II et de la tétraline III.



Ce problème peut aussi être rapproché des études concernant l'addition radicalaire intramolécúlaire sur les doubles liaisons : les radicaux hexène-5 yle primaires cyclisent très préférentiellement par attaque du carbone 5 (3).

Synthèse du spiro (4,5) décadiène-1,4 ; I



La réduction de la spirodiénone IV (4) par LiAlH_4 ou NaBH_4 ne donne pas de très bons résultats (5). Avec l'hydrure d'aluminium on obtient au mieux 48% de rendement en alcool V, accompagné de 12% d'alcool VI ; par chromatographie sur alumine neutre d'activité III on isole (par ordre d'éluion) les cétones VIII (12%), VII (10%), IV (18%) et les alcools (60%) * ; l'alcool VI a été isolé après réarrangement acide de V en tétraline.

L'alcool V est obtenu pur, avec un rendement de 90%, par réduction de la cétone IV par l'hydrure de diisobutylaluminium (DBAH) en quantité équimolaire, dans l'éther (6), à -10° .

Le diénol V est réduit en diène I par une quantité dix fois molaire de lithium dans l'ammoniac liquide (7) à -50° . L'alcool VI n'est pas réduit dans les mêmes conditions. Isolé par chromatographie sur alumine, le carbure I contient moins de 0,2% de tétraline, et 0,5% d'autres impuretés ; il est identifié par RMN et spectrométrie de masse **. Ce carbure a été conservé pur plusieurs mois à 0° et sous azote ; il est très facilement oxydable, en diénone IV et diénol V (et ce dernier se réarrange facilement en tétraline).

Par isomérisation de I au n-butyllithium (8), on obtient : 53% de carbure I inchangé, 37% de carbure I' conjugué ($\lambda(\text{EtOH})$ 260 μ , ϵ 4000), et 10% de phénylbutane.

Réarrangement du radical spirodiénylyle a

Le radical a a été créé par arrachement d'un atome d'hydrogène du carbure I

- * IV $\nu_{\text{C=O}}$ (KBr) : 4 bandes entre 1650 et 1700 cm^{-1} (4). $\lambda(\text{EtOH})$ 242 μ (ϵ 18000)
 V δ (ppm: CCl_4) 5,70 (4H, s) ; 4,35 (1H, s)
 VI δ (ppm: CCl_4) 5,50 (2H, s) ; 4,05 (1H, t)
 VII $\nu_{\text{C=O}}$ (KBr) 1670 cm^{-1} . $\lambda(\text{EtOH})$ 233 μ (ϵ 16000)
 VIII $\nu_{\text{C=O}}$ (KBr) 1710 cm^{-1}

- ** I δ (ppm: CCl_4) : 5,55 (4H, s) ; 2,6 (2H, t)

Spectre de masse sur Varian CH 7 (avec abondances relatives) $\frac{m}{e}$: 134 (29,4) - 119 (13,5) - 106 (12,1) - 105 (25,2) - 93 (10) - 92 (51,5) - 91 (100) - 79 (17,2) - 78 (34,5) - 77 (20) - 65 (16,8) - 51 (14) - 41 (12,6) - 39 (22,8) - 27 (13,7).

par le peroxyde de ditertiobutyle (DTBP), dans le cyclohexane. Les expériences ont été effectuées en tubes scellés sous vide après dégazage soigneux, avec 10^{-4} mole de I et 5.10^{-5} mole de DTBP dans 2 cm^3 de cyclohexane.

L'identification des produits de réaction a été faite par chromatographie en phase gazeuse sur colonnes capillaires apièzon, SE 30, OV 17, et sur colonne TCEP (sur celle-ci le temps de rétention de I est plus court que celui de II, contrairement aux autres colonnes séparant I et II) et confirmée pour I, II, III par couplage chromatographie en phase gazeuse - spectrométrie de masse ***.

Les essais témoins en l'absence de peroxyde ont montré que le carbure I ne se modifie pas dans les conditions des expériences, si ce n'est l'apparition d'une trace (environ 1%) de phénylbutane après plus de 60 h à 140° .

Avec le DTBP, les résultats suivants ont été obtenus :

Taux de conversion et, entre parenthèses, rendements calculés par rapport au carbure I (calculs effectués par comparaison à un étalon interne introduit après réaction).

Produits	2 h à 200°	60 h à 140°
I	10%	9,5%
II	35% (39)	22% (24)
III	26,5%(29)	19% (21)

On ne trouve pas de spirodécadiène conjugué I', ce qui peut être expliqué par la stabilité supposée du radical (9).

Conclusion

Il est donc montré que le radical spirodiényle peut se réarranger en radical primaire phényl-4 butyle-1. Le fait qu'il conduise aussi à de la tétraline oblige à discuter son rôle dans les cyclisations par alkylation radicalaire aromatique. Ce rôle a été établi récemment au laboratoire sur un autre radical aryl-4 butyle-1 (2).

Les résultats de la pyrolyse de dimères spirodiényles particuliers semblent montrer que des radicaux spirodiényles peuvent également intervenir dans des arylations aromatiques intramoléculaires (10).

*** Ce couplage a été réalisé entre une colonne capillaire apièzon et un spectromètre de masse Thomson 205 SE, au laboratoire de Chimie Physique Analytique de Monsieur le Professeur Guiochon, à l'Ecole Polytechnique (Paris). Nous tenons à remercier en particulier Madame Sellier du concours qu'elle nous a apporté.

R E F E R E N C E S

- 1 - S. Winstein, R. Heck, S. Lapporte et R. Baird, Exp 12, 138 (1956)
- 2 - J.C. Chottard, Travaux non encore publiés.
- 3 - M. Julia, Acc. Chem. Research, à paraître.
- 4 - R. Baird et S. Winstein, J.A.C.S. 84, 788 (1961)
- 5 - E.C. Friedrich et S. Winstein, Tetrahedron Letters, 1962, 475
- 6 - K.E. Wilson, R.T. Seidner et S. Masamune, Chem. Commun., 1970, 213
- 7 - T.J. Foell, R.W. Rees, R.E. Bright et Herchel Smith, Chem and Ind., 1967, 1452.
- 8 - R.B. Bates, D.W. Gosselink et J.A. Kaczynski, Tetrahedron Letters, 1967, 199.
- 9 - D.G.L. James et R.D. Suart, Chem. Commun., 1966, 484.
- 10 - D.H. Hey, G.H. Jones et M.J. Perkins, Chem. Commun., 1969, 1375
D.M. Collington, D.H. Hey et C.W. Rees, J. Chem. Soc. (C), 1968, 1026.