

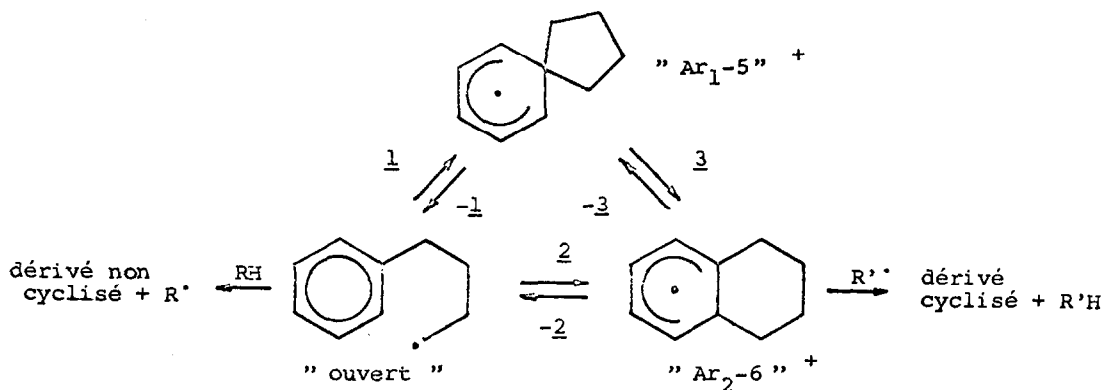
ETUDE DU MECANISME DE LA FORMATION DE DERIVES TETRALINIQUES A PARTIR
DE RADICAUX ARYL BUTYLES
JC Chottard et M Julia

Laboratoire de Synthèse de Produits Naturels, Ecole Nationale Supérieure de
Chimie de Paris, 11, rue Pierre et Marie Curie, 75 - PARIS Ve - FRANCE -

(Received in France 2 June 1971; received in UK for publication 8 June 1971)

Les résultats obtenus précédemment au laboratoire (1) nous avaient conduits à penser que la cyclisation par alkylation radicalaire intramoléculaire d'un noyau aromatique devait être réversible. Une telle réversibilité ainsi que l'intervention de radicaux intermédiaires cyclohexadiényles spiraniques, ont été invoquées à plusieurs reprises dans la littérature pour expliquer l'obtention de dérivés non cyclisés réarrangés, lors de réactions radicalaires intramoléculaires sur un noyau aromatique (2-6).

Avec un radical phényl-4 butyle-1, à chaîne non substituée, les évolutions possibles du système sont les suivantes :



Il a été montré récemment qu'un radical "Ar₁-5" créé dans le milieu réactionnel, peut conduire au dérivé cyclisé (9,10) ainsi qu'au dérivé non cyclisé, résultant d'un radical "ouvert" primaire (10).

Il était intéressant de chercher à savoir si un radical "Ar₁-5" est un intermédiaire sur le ou l'un des chemins réactionnels conduisant du radical "ouvert" au radical "Ar₂-6" précurseur du dérivé cyclisé. Cette étude peut être rapprochée de celle de la taille du cycle formé dans les réactions de cyclisation d'un radical δ-ε éthylénique (11).

⁺ nomenclature proposée par Winstein (3)

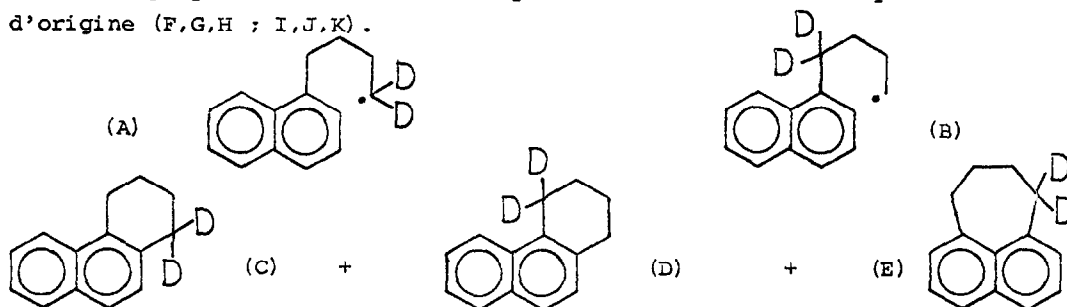
La cyclisation des deux radicaux naphtyl-4 butyle-1 dideutériés respectivement en position 1 (A) et 4 (B) a donc été étudiée. Il est en effet aisé en RMN de distinguer les deux tétrahydrophénanthrènes isomères dideutériés en 1 ou 4, respectivement (C) et (D), et de déterminer leurs proportions en mélange (12).

Les radicaux (A) et (B) ont été créés :

- par décarboxylation par le tétracétate de plomb des acides (naphtyl-1')-5 valériques dideutériés en 2 et 5 (13).

- par décomposition thermique des peroxydes d'acyle correspondants (14,15).

Résultats . Dans les conditions utilisées, la décarboxylation des acides par le tétracétate de plomb conduit à un mélange des deux tétrahydrophénanthrènes deutériés (C) et (D) et de pléiadane deutérié (E) (16) ; la décomposition des peroxydes d'acyle correspondants donne, en plus, les naphtyl butane et butène et le dinaphtyloctane, deutériés respectivement dans la seule position d'origine (F,G,H ; I,J,K).



réaction	radical	produits (3)						
		Rdt%(4)	%		Rdt%(4)			
		C + D	C	D	E			
acide + Pb(OAc) ₄ (1)	A	46	65	35 (5)	5			
	B	47	35	65	5			
décomp. peroxyde (2)	A	15	70	30 (6)	2	F	G	H
						1,5	1,5	10
	B	14	20	80	1	I	J	K
						2	2,8	20

(1) solution $5,4 \times 10^{-2}$ molaire dans le benzène + un demi équivalent de Pb(OAc)₄, 30 mn à 50-60° puis 24 h à reflux. (2) solution $1,6 \times 10^{-2}$ molaire dans le benzène, 24 h à reflux. (3) produits identifiés par CPV, IR, RMN et couplage CPV - spectrographie de masse (17). (4) rendement par rapport à l'acide ou au peroxyde consommés. (5) - 5% (6) - 10%

Discussion. Les résultats obtenus montrent qu'un intermédiaire " Ar₁-5 " intervient effectivement dans la réaction conduisant du radical naphtyl butyle au tétrahydrophénanthrène. Cependant les radicaux (A) et (B) ne donnent pas des proportions identiques mais inverses de (C) et (D). Un effet isotopique secondaire intervenant lors de la réouverture du radical " Ar₁-5 " ne peut expliquer les proportions observées. Ces résultats correspondent à la coexistence de deux types de chemins réactionnels allant du radical arylbutyle au dérivé cyclisé et passant soit par l'intermédiaire " Ar₁-5 ", soit directement par l'intermédiaire " Ar₂-6 ". Il semble que le premier type soit emprunté à 70% dans le cas de la décarboxylation par le tétracétate de plomb et 60-40% dans le cas de la décomposition du peroxyde. Sur le schéma général, il ressort que parmi les trois chemins envisageables conduisant du radical " ouvert " au radical " Ar₂-6 ", (2) est suivi et l'un au moins de (1, -1, 2) et (1, 3). Le fait que les carbures non cyclisés (F-K) ne soient pas réarrangés n'élimine pas l'étape (-1), par ailleurs mise en évidence à 140 et 200° (10), en effet ces carbures proviennent probablement de réactions en cage de solvant, plus rapides que (1) et (2).

L'étude de la réversibilité de la cyclisation directe du radical " ouvert " en radical " Ar₂-6 ", étape (-2), est actuellement à l'étude au laboratoire.

Nous tenons à remercier ici le Professeur L.K. Montgomery (Bloomington, Indiana, USA) pour de fructueuses discussions. Nous remercions aussi le Dr J.M. Salard pour sa participation au tout début de ce travail, monsieur J.B. Zumwald et monsieur J.P. Caude pour leur collaboration technique, Mme L. Lacombe pour les spectres RMN à 100 MHz.

REFERENCES

1. M. Julia et J.C. Chottard, *Bull. Soc. chim.*, 1968, 3691.
2. DeLos F. De Tar et A. Klynsky, *J. amer. chem. Soc.*, 1955, 77, 4411.
3. S. Winstein, R. Heck, S. Lapporte et R. Baird, *Experientia*, 1956, 12, 138.
4. D.B. Denney et P.P. Klemchuk, *J. amer. chem. Soc.*, 1958, 80, 3289.
5. W. Rickatson et T.S. Stevens, *J. chem. Soc.*, 1963, 3960.
6. W.H. Urry, D.J. Trecker et H.D. Hartzler, *J. org. chem.*, 1964, 29, 1663.
7. J.W. Wilt et C.F. Dockers, *J. amer. chem. Soc.*, 1970, 92, 5813.
8. H. Sakurai et A. Hosomi, *J. amer. chem. Soc.*, 1970, 92, 7507.
9. D.M. Collington, D.H. Hey et C.W. Rees, *J. chem. Soc. (C)*, 1968, 1026.
D.H. Hey, G.H. Jones et M.J. Perkin, *Chem. Comm.*, 1970, 1438.
10. M. Julia et B. Malassiné, *Tetrahedron Letters*, sous presse.
11. M. Julia et M. Maumy, *Bull. Soc. chim.*, 1969, 2415 et 2427.
M. Julia, *Accounts of chemical Research*, sous presse.
12. Varian HA 100 - CDCl_3 - TMS. CH_2 en position 1 : triplet à $\delta = 2,82$ ppm,
 CH_2 en position 4 : triplet à $\delta = 3,02$ ppm.
13. J.K. Kochi, *J. amer. chem. Soc.*, 1965, 87, 3609.
J.D. Bacha et J.K. Kochi, *Tetrahedron*, 1968, 24, 2215.
D.J. Davies et C. Waring, *J. chem. Soc.*, 1968, 1865, 2332, 2337.
J.C. Chottard, M. Julia et J.M. Salard, *Tetrahedron*, 1969, 25, 4967.
14. $F = 76-77^\circ\text{C}$ - analyse, spectres IR, RMN corrects.
15. De Los F. De Tar et C. Weiss, *J. amer. chem. Soc.*, 1956, 78, 4296.
J.K. Kochi et R.D. Gilliom, *J. amer. chem. Soc.*, 1964, 86, 5251.
16. échantillons authentiques de tétrahydrophénanthrène et de pléiadane respectivement fournis par le Dr Ng. Ph. Buu Hoi (cf *J. org. Chem.*, 1961, 26, 2996) et le Dr M.F. Ansell (cf *J. chem. Soc.*, 1958, 3956) que nous remercions.
17. nous remercions le Dr D.H. Hunneman de la Société Varian à Brême.