

PROPRIETES DES DERIVES DES TRICYCLO $[n,6,0,0^{2,7}]$ TRIENES-2,4,6- I.
 ACTION DES BASES SUR QUELQUES TRICYCLO $[n,6,0,0^{2,7}]$
 TRIENES-2,4,6 OLS-1 EN MILIEU APROTIQUE

P. Caubère, G. Guillaumet et M.S. Mourad

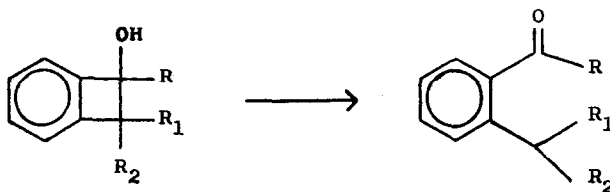
Laboratoire de Chimie Organique 1, Université de Nancy I

Case Officielle n° 72, 54-Nancy 01

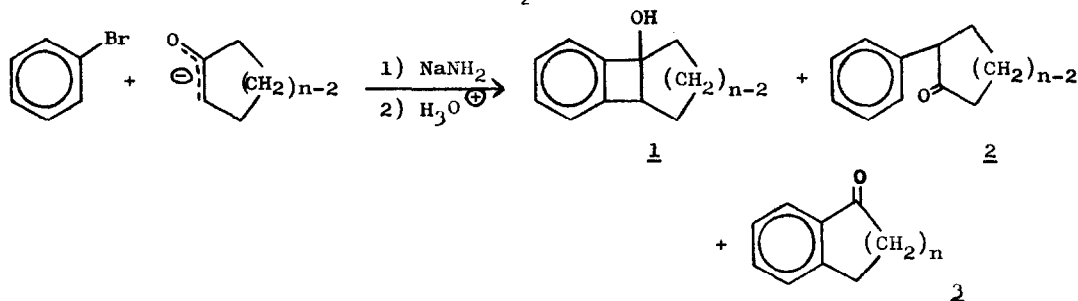
(Received in France 28 October 1971; received in UK for publication 1 November 1971)

Nous avons antérieurement montré (1,2) que divers tricyclo $[n,6,0,0^{2,7}]$ triènes-2,4,6 ols-1 ($n = 3,4,5$) sont aisément accessibles par condensation arynique des énolates cycliques de cétones sur le bromobenzène en présence d'amidure de sodium. A notre connaissance, ces alcools n'ont jamais été décrits et nous avons entrepris l'étude de leurs propriétés chimiques.

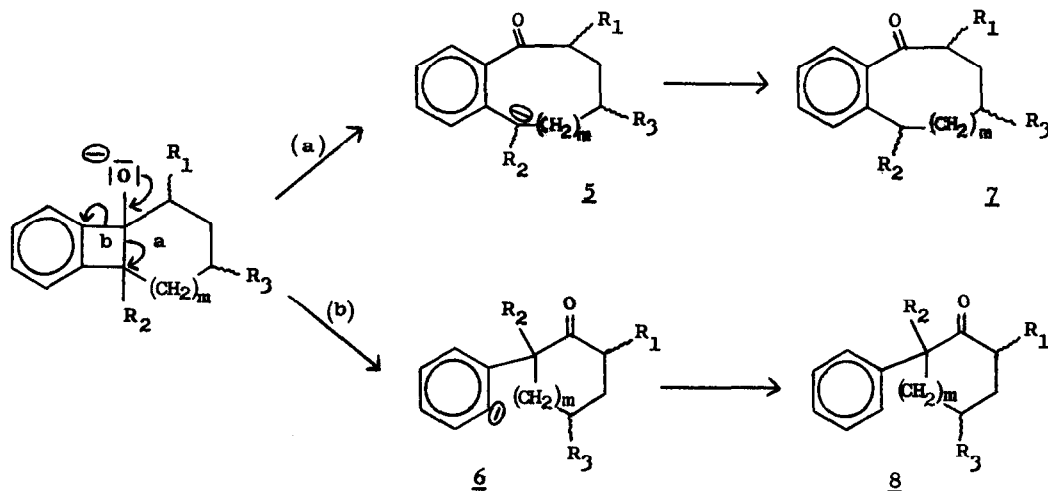
Il est bien connu, depuis les travaux de Cava (3), que les benzocyclobuténols s'ouvrent facilement sous l'action des bases :



Les résultats que nous avons obtenus avec les cétones ouvertes sont en accord avec ce schéma (4). Cependant, toutes les réactions qui nous ont permis de synthétiser les alcools tricycliques contenant le motif benzocyclobuténol ont été réalisées en présence de NaNH_2 .



Il nous paraissait donc important d'étudier tout d'abord la réactivité des alcools 1 en présence de NaNH_2 en milieu aprotique. Le schéma le plus général que nous pouvons attendre, s'il y a ouverture, est le suivant :



Il est très probable, et des réactions d'alcoylation actuellement en cours semblent le confirmer, que 5 et 6 doivent évoluer dans le milieu pour conduire aux énolates plus stables des cétones 7 et 8.

Nous avons réuni dans le tableau I les résultats obtenus.

Tableau I

N°	m	R ₁	R ₂	R ₃	Solvant	T°C	t(mn)	<u>7</u> %	<u>8</u> %	(7 + 8) %
1	0	H	H	H	DME ⁽⁵⁾	25	15	100	0	65 - 70
2	1	H	H	H	DME	25	15	70	30	70
3	1	H	H	H	DME	25	600	70	30	70
4	2	H	H	H	DME	25	15	100	0	70 - 75
5(a)	1	H	H	CH ₃	DME	25	20	61	39 ^(b)	76
6(a)	1	H	H	CH ₃	DME	25	360	63	37 ^(b)	78
7	1	H	CH ₃	H	DME	25	20	0	100	75 ^(c)
8	1	CH ₃	CH ₃	H	DME	25	720	0	0	(d)
9	1	CH ₃	CH ₃	H	DME	60	960	0	100 ^(e)	80

a) la synthèse de l'alcool correspondant sera ultérieurement publiée.

b) Mélange de cis-trans

c) 10 % d'alcool récupéré

d) l'alcool est tout récupéré

e) $\frac{\text{trans}}{\text{cis}} \approx 2,3$. L'identification des composés cis et trans a déjà été publiée (2).

Il est clair que, mis à part le cas de $R_1=R_2=CH_3$, $R_3=H$ (n° 8 et 9), tous les alcoolates sont très facilement ouverts.

Les temps de réaction nécessaires aux condensations aryriques étant plus longs que ceux utilisés dans le présent travail, nous avons vérifié que les pourcentages définitifs ne variaient pas en fonction du temps (n° 2 et 3), n° 5 et 6).

Si l'on compare les essais n° 1, 2 et 4, il apparaît que les tricyclo $[3,6,0,0^{2,7}]$ et $[5,6,0,0^{2,7}]$ triènes-2,4,6 ols-1 sont transformés en milieu basique en benzocyclénones alors que le tricyclo $[4,6,0,0^{2,7}]$ triène-2,4,6 ol-1 conduit à la formation partielle de phényl-2 cyclohexanone. L'origine de cette différence ne nous apparaît pas encore très clairement.

Enfin, si l'on compare les essais portant sur des alcools ne différant entre eux que par la nature des substituants R_1 , R_2 ou R_3 (n° 2, 5, 7, 9), il est clair que la présence d'un groupement alcoyle en C_8 (n° 7 et 9) défavorise très fortement la réaction (a), les anions 5 pour lesquels $R_2=CH_3$ étant destabilisés par rapport à ceux pour lesquels $R_2=H$ alors que les stabilités des anions 6 correspondants n'ont aucune raison d'être très différentes.

Les conclusions de cette communication préliminaire sont les suivantes :

- Conformément aux travaux de Cava (4), les tricyclo $[n,6,0,0^{2,7}]$ triènes -2,4,6 ols-1 s'ouvrent en milieu basique, le sens de l'ouverture étant fonction de la nature du squelette carboné et des substituants en C_8 .
- Du point de vue synthétique, nos travaux antérieurs et la présente note ouvrent une nouvelle voie d'accès aux benzocyclénones 7 mettant en oeuvre des matières premières et des modes opératoires simples.
- En ce qui concerne le mécanisme de condensation des énoles cycliques sur le benzyne, nous sommes conduits aux hypothèses suivantes :
l'alcoolate n'est pas le précurseur des alcools, ou bien d'une part la présence du cycle stabilise l'alcoolate intermédiaire (nous n'avons jamais obtenu de benzocyclobuténols avec les énoles de cétones ouvertes) d'autre part, cet alcoolate doit être fortement complexé par Na^+ dans le milieu. Autrement dit, la modification du cation antagoniste doit entraîner des résultats totalement différents. Cette dernière hypothèse nous paraissant la plus vraisemblable, nous poursuivons nos recherches dans ce sens.

Les composés décrits dans la littérature ont été identifiés par leurs données spectrales et les points de fusion des dinitro-2,4 phénylhydrazones.

La structure des produits inconnus a été prouvée par l'analyse et les spectres IR, RMN et UV.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) P. Caubère, N. Dérozier et B. Loubinoux, Bull. Soc. Chim. 302 (1971).
- 2) P. Caubère, G. Guillaumet et M.S. Mourad, Tetrahedron (sous presse).
- 3) M.P. Cava et K. Muth, J. Amer. Chem. Soc. 82, 652 (1960).
- 4) P. Caubère, Bull. Soc. Chim. 3451 (1967) ;
P. Caubère et B. Loubinoux, Ibid. 3008, 3857 (1968) ;
P. Caubère et M.F. Hochu, Ibid. 2854 (1969).
- 5) DME = Diméthoxy-1,2 éthane