

Réactions en milieux hyperacides-Isomérisation phénol-diénone en série bicyclique.

Jean-Marie COUSTARD, Jean-Claude JACQUESY*

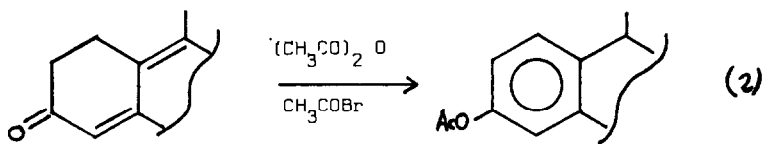
Laboratoire de CHIMIE XII, Faculté des Sciences, POITIERS (FRANCE)

(Received in France 22 February 1972; received in UK for publication 25 February 1972)

Dans une communication préliminaire récente (1), nous avons rapporté une isomérisation phénol-diénone, effectuée en série tétracyclique par un milieu hyperacide. Nous nous sommes proposés de vérifier si cette réaction de désaromatisation était générale, ou particulière au squelette stéroïde, en raison peut-être de sa rigidité conformationnelle.

Les substrats étudiés en série bicyclique sont les phénols I-V, ou leurs éthers méthyliques, et le tableau I montre que tous subissent une désaromatisation. La réaction, réalisée dans des conditions déjà décrites (1), est cependant plus rapide qu'en série stéroïde, et conduit à une ou plusieurs diénones, suivant la taille du cycle accolé au noyau aromatique initial et les substitutions dans ce cycle. Les bilans sont comparables, qu'on utilise les mélanges (HF-SbF₅) ou (HSO₃F-SbF₅).

Les structures proposées pour ces diénones résultent de leurs propriétés spectroscopiques (4), résumées dans le tableau 3. Une confirmation chimique est apportée par leur aromatisation suivant (2), et identification des acétates obtenus à des échantillons originaux



Les phénols I,II, (7) et V (8) conduisent respectivement aux seules diénones VI,VII et X que l'on pouvait attendre par analogie avec les résultats acquis en série tétracyclique. Nous proposons, pour expliquer leur formation, un mécanisme légèrement modifié par rapport à celui déjà avancé (1), au vu des résultats obtenus avec les composés III et IV.

En effet, les phénols III (9) et IV (ou leurs éthers) conduisent aux trois diénones VII, VIII, et IX dans des proportions différentes. La formation de tels compo-

TABLEAU 1

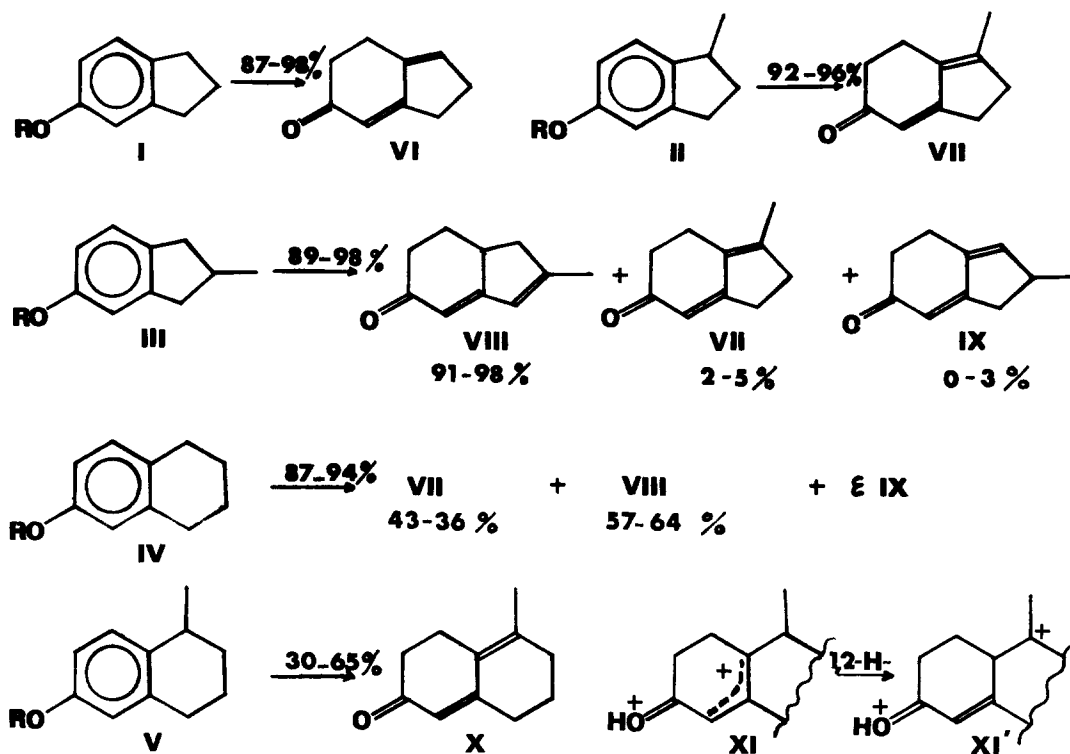


TABLEAU 2

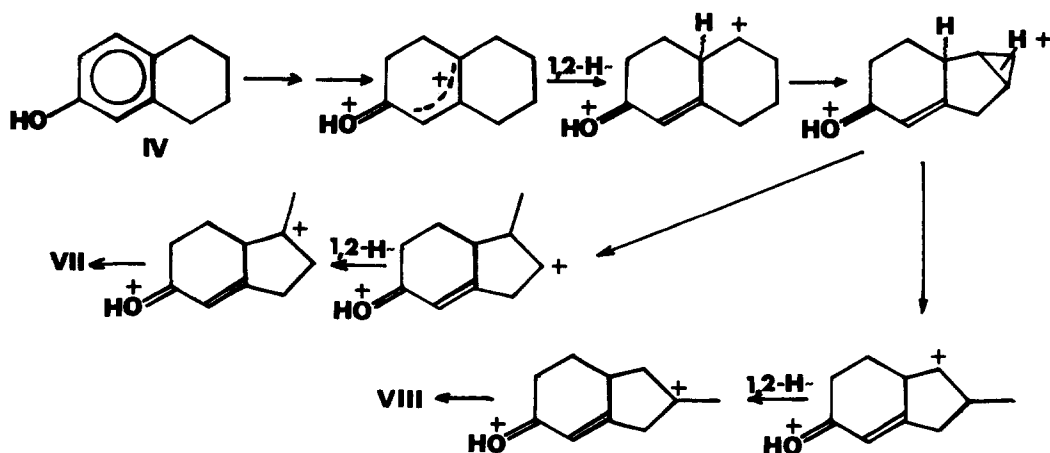


TABLEAU 3

	U.V. (EtoH)		RMN (4)		IR (cm ⁻¹)		F. Semi-carbazone
	λ max	ε max	δ(ppm) des hydrogènes et		(CHCl ₃)		
			méthyles vinyliques				
VI	291	18500	6,25 (1 H)		1640		F = 228°
			5,79 (1 H)		1618 1604		
VII	300	17700	5,72 (1 H)		1657		F = 213°
			1,91 (3 H)		1640 1610		
VIII	291	21000	6,10 (1 H)		1640		F = 213°
			5,75 (1 H)		1617 1605		
			2,01 (3 H)				
IX	290	17000	6,10 (1 H)		1644		F = 215°
			5,75 (1 H)		1625 1610		
			1,10 (3 H)				
			(méthyle allylique)				
X	300	16200	5,72 (1 H)		1657		F = 210°
			1,88 (3 H)		1588 1621		

sés n'est interprétable qu'en faisant intervenir des migrations 1,2 d'hydrure ou de méthyle, et de plus, quand le substrat est IV, un réarrangement de type cyclohexane-méthylcyclopentane bien connu (5) qui se fait probablement par l'intermédiaire d'un cyclopropane protoné (6).

Ces considérations impliquent que l'ion de type XI, que nous avons postulé, et résultant d'une diprotonation du système aromatique, n'est pas stable (par suite de l'accumulation de charge positive et peut évoluer par des migrations d'ion hydrure. Avec les phénols I, II et V l'espèce piégée en fin de réaction pourrait être XI ou XI', l'une ou l'autre de ces entités pouvant conduire aux produits obtenus. Dans le cas des phénols III et IV, l'intervention d'une espèce de type XI', évoluant ultérieurement dans le milieu, est indispensable pour expliquer les réarrangements observés. Par exemple, le mécanisme rendant compte du comportement du composé IV serait celui présenté dans le tableau 2; des considérations analogues permettraient d'expliquer la réaction observée avec le phénol III.

En conclusion, il apparait que cette réaction de désaromatisation est générale, et qu'elle permet d'accéder en une seule étape à des diénones à partir de phénols.

Les analyses des produits nouveaux obtenus sont en accord avec les structures proposées.

REFERENCES

- 1) J.P. Gesson, J.C. Jacquesy, R. Jacquesy.
Tetrahedron Letters 1971,4733.
- 2) L. Velluz, G. Nominé, J. Mathieu.
Angew. Chem, 1965,72, 3889.
- 3) J.A. Marschall, R.A. Ruden, L.K. Hirsch, M. Philippe.
Tetrahedron Letters 1971,3795.
- 4) J.J. Sims, J.org. Chem, 1967,32,1751.
- 5) G.A. Olah, P. von R. Schleyer, Carbonium Ions,
volume II, Wiley-Interscience, New-York,1970/
- 6) a) C.J. Collins, Chem. Rev. 1969,69,543.
b) H.H. Hogeveen, A.F. Bickel
Rec. Trav. chim. Pays-Bas 1968,87,1295.
- 7) R.E. Dean, A. Midgley, E.N. Withe, D. MC Neil.
J. Chem. Soc 1961,2773.
- 8) J.J. Kagan, H.B. Kagan.
Bull. Soc. chim, 1956 p 128.
- 9) J. Sam, J.M. Plampin.
J. amer. chem. Soc, 1960,82,5205.