

REACTIONS EN MILIEUX HYPERACIDES - IV - MISE EN EVIDENCE D'ESPECES POLYPROTONNEES
LORS DE L'ISOMERISATION (PHENOL-DIENONE)

J.M. Coustard, J.P. Gesson, J.C. Jacquesy [§]

Laboratoire de Chimie XII, Faculté des Sciences-Poitiers.

(Received in France 23 October 1972; received in UK for publication 30 October 1972)

Dans deux communications récentes, nous avons reporté une nouvelle isomérisation, de type phénol-diénone, intervenant en milieu hyperacide (1,2).

Afin de déterminer la nature des espèces intervenant dans cette réaction nous avons suivi l'évolution du spectre du RMN de certains phénols (ou de leurs éthers méthyliques) en milieu hyperacide. Nous avons choisi dans chacune des séries étudiées (tétra, tri ou bicyclique) un substrat donnant lieu à la formation d'une seule diénone, avec un bon rendement, afin de limiter le nombre d'espèces présentes dans le milieu.

L'oestrone à 0° dans HF/SbF₅, est totalement C protonée, en para de l'hydroxyle. L'ion résultant III (Spectre A) présente les signaux attendus, par analogie avec ce qui a été reporté (3) pour des espèces plus simples (H_B: δ = 7,20 ppm, d, J = 10 Hz; H_C: δ = 8,45 ppm, d, J = 10 Hz; H_A: δ = 7,20 ppm, s; H_E: 4,30 ppm). La présence d'un signal à 14,6 ppm, d'intensité 1 implique que le carbonyle en position 17 existe sous forme protonée (4).

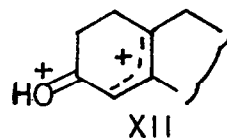
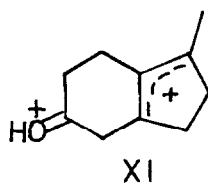
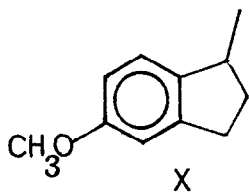
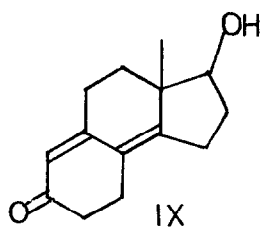
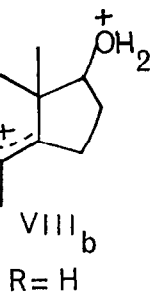
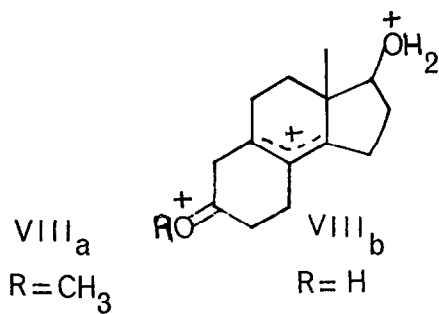
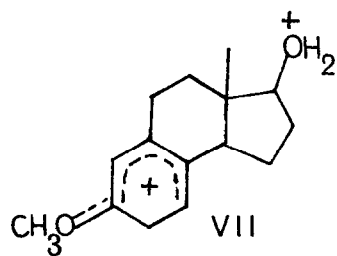
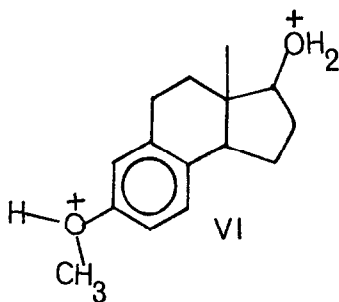
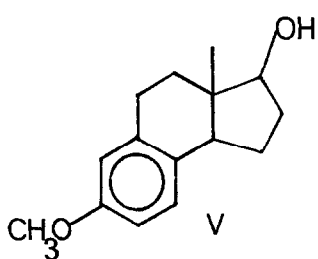
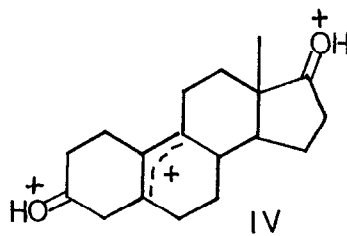
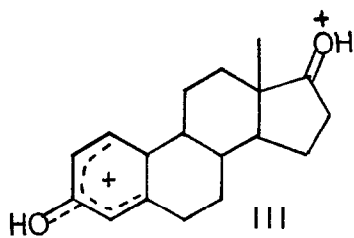
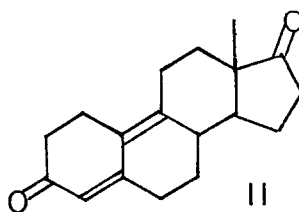
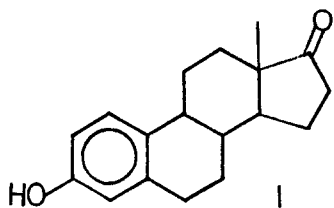
Après un temps suffisamment long, le spectre précédent évolue irréversiblement vers le spectre B, identique à celui obtenu directement à partir de la diénone II, et correspondant à l'entité triprotonée IV. On observe la présence de deux hydrogènes sur carbonyle, respectivement 15,10 ppm (intensité 1, C = $\overset{+}{O}$ -H en 17) et à 15,55 ppm (C = $\overset{+}{O}$ -H en 3). Ce dernier pic est accompagné d'un pic moins intense à 15,35 ppm, conséquence de la présence des 2 isomères sur l'oxygène (l'intensité globale de ces deux pics correspond à un proton) (4).

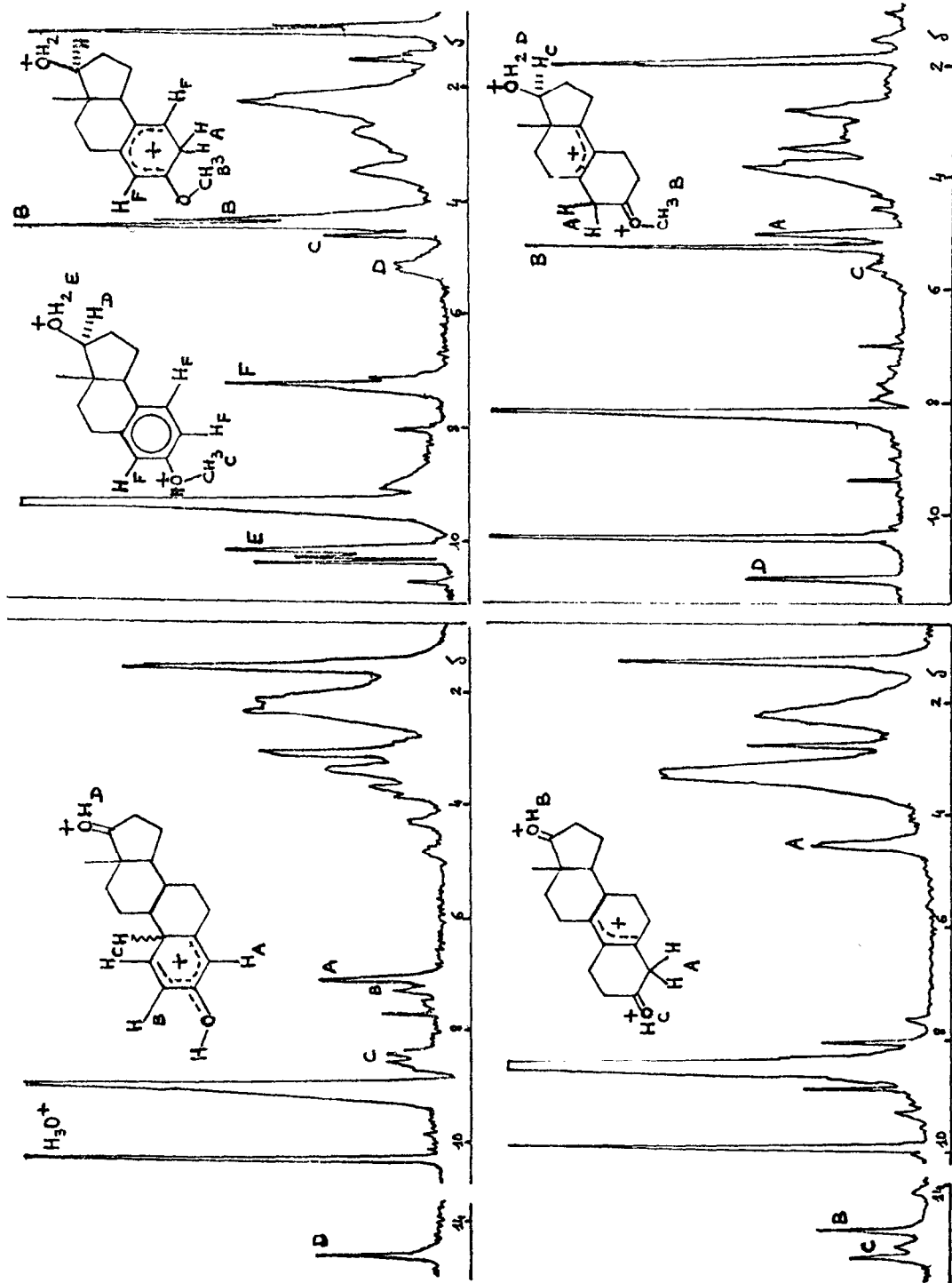
Le singulet, d'intensité 2 (Γ = 10 Hz) à 4,80 ppm est attribué aux deux hydrogènes en position 4 : leur déplacement chimique très élevé s'explique par l'effet conjugué du carbonyle et du cation allyle voisin (5).

En série Des A-Stéroïde, à -20° dans HF/SbF₅, l'éther méthylique V conduit au spectre C, dont l'analyse montre qu'il résulte de la présence des ions VI et VII, provenant respectivement d'une O et d'une C protonation (en ortho de la fonction) (4,6), cette dernière étant très majoritaire (au moins 80 %). Les protonations initiales dans cette série sont donc très différentes de celles observées en série tétracyclique, en raison peut-être de facteurs stériques, qui seraient discutés en détail dans le mémoire intégral.

Le Tableau ci-dessous résume les caractéristiques de VI et VII (δ en ppm)

Ion	Hydrogènes du cycle	-O-CH ₃	-C $\frac{OH^+}{H^-2}$	-C $\frac{\overset{+}{O}H}{H}$
VI	7,10	4,40	10,0	5,0
VII	4,10			
	7,10	4,25	10,0	5,0





Au cours du temps, les pics précédents diminuent au profit d'autres, le spectre représentant finalement l'ion VIIIA (Spectre D). On retrouve à 4,80 ppm un singulet pour les deux hydrogènes en position 10. La présence d'un singulet à 5,0 ppm (intensité 3) implique la présence d'un méthyle sur oxonium (5) et confirme qu'il n'y a pas eu d'échange de méthyle au niveau de l'oxygène dans les protonations initiales.

Le piégeage de VIIIA fournit la diénone IX. Celle-ci remise dans le milieu, fournit VIIIB dont le spectre est comparable à celui de VIIIA, mais qui présente deux hydrogènes sur carbonyle protoné, et pas de méthyle sur oxonium.

Un spectre tout à fait similaire est obtenu à partir du méthyl-1 indanol-5 X à -40° .

Sa réactivité est telle que l'on observe directement XI. Les deux singulets à 15,7 et 15,4 ppm, d'intensité globale 1, correspondent à l'hydrogène sur carbonyle. A champs plus élevé on retrouve le singulet dû au méthylène compris entre deux entités positives. Enfin un singulet à 3,2 ppm (intensité 3) confirme la présence d'un méthyle à l'extrémité d'un cation allyle (7).

Il apparaît que, quelle que soit la série étudiée, c'est un ion de même type qui est le précurseur de la diénone. Cet ion, comme nous l'avons postulé (1), aurait son origine dans une protonation initiale sur l'oxygène, protonation qui n'est pas toujours observée. C'est donc parfois un ion très minoritaire, non observable en RMN, qui serait responsable de la réaction.

Ces résultats montrent que l'ion de type XII que nous avons envisagé (1,2) doit être instable et se déprotoner dans le milieu pour conduire à la diénone monoprotinée sur l'oxygène. Une nouvelle protonation en α du carbonyle permet alors d'éviter une accumulation de charge dans un seul cycle, l'espèce di (ou triprotonée) formée conduisant ensuite à la diénone au piégeage.

BIBLIOGRAPHIE

~:-

- 1) J.P. GESSON, J.C. JACQUESY, R. JACQUESY, Tetrahedron Letters 1971 p. 4733.
- 2) J.M. COUSTARD, J.C. JACQUESY, Tetrahedron Letters 1972, p. 1341.
- 3) D.M. BROUWER, E.L. MACKOR, C. Mac LEAN Rec. Chim. Pays-Bas 1966, 85, 109, 114.
- 4) G.A. OLAH, M. CALIN, D.H. O'BRIEN J. Amer. Chem. Soc. 1967, 89, 3586.
G.A. OLAH, M. CALIN J. Amer. Chem. Soc. 1968, 90, 938.
- 5) D.M. BROUWER, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1968, 87, 225.
- 6) J.W. LARSEN, M. ECKERT-MAKSIE, Tetrahedron Letters 1972, p. 1477.
- 7) N.C. DENO, H.G. RICHEY, J.D. HOGE, M.J. WISOTSKY J. Amer. Chem. Soc. 1962, 84, 1498.
- 8) Les déplacements chimiques sont exprimés en δ en utilisant comme référence le pic de H_3O^+ à $\delta = 10,2$ ppm.