

MILIEUX HYPERACIDES - REARRANGEMENT DIENONE-PHENOL ET PHENOL-PHENOL

Jean-Claude JACQUESY, Rose JACQUESY, UNG HONG LY

Laboratoire de CHIMIE XII - Faculté des Sciences - 40, Avenue du Recteur PINEAU-86022 POITIEPS.

(Received in France 9 May 1974; received in UK for publication 13 May 1974)

Le renouveau d'intérêt (1) que suscite l'étude du réarrangement diénone-phénol (2) nous amène à présenter quelques résultats obtenus en milieu hyperacide HF-SbF₅ (3).

L'androstatriène-1, 4, 6 dione-3, 17 1 traitée en milieu "acide classique" (par exemple AC₂O Ts OH (4) conduit exclusivement au phénol " méta " 2.

La triénone 1 versée dans un mélange HF-SbF₅ (5/2 en volume) maintenu à -50°C est entièrement transformée en quelques minutes. Le mélange obtenu contient essentiellement (~ 75%) le phénol conjugué 3 (F = 210°C, $\alpha/\rho + 227$; U.V. CHCl₃ λ_{\max} 268 nm, $\epsilon_{\max} = 10.500$; R.M.N. CDCl₃ $\delta = 1,1$ ppm (CH₃ - 18), $\delta = 2,18$ ppm (CH₃-4), $\delta_A = 6,40$ ppm et $\delta_B = 6,74$ ppm J_{AB} = 9 Hz (2H aromatiques), pas de proton vinylique). La structure du squelette carboné est confirmée par l'aromatisation des phénols 3 et 6 (5) qui traités séparément au reflux du triglyme pendant 4 heures par Pd/C à 5% conduisent au même composé 5 (6) amorphe (R.M.N. CDCl₃ $\delta = 1,13$ ppm (CH₃ - 18), $\delta = 2,55$ ppm (CH₃-4), $\delta_{A1} = 6,75$ ppm $\delta_{B1} = 7,10$ ppm J_{A1B1} = 8 Hz, $\delta_{A2} = 7,31$ ppm $\delta_{B2} = 7,79$ ppm J_{A2B2} = 9 Hz (4H aromatiques)). Le phénol 3 est en équilibre avec son isomère 4 (~ 5%) séparable par chromatographie sur colonne de gel de silice (U.V. EtOH λ_{\max} 253 nm; R.M.N. CDCl₃ $\delta = 1,06$ ppm (CH₃ - 18), $\delta = 2,06$ ppm (CH₃ - 4), $\delta = 6,28$ ppm multiplet (1H vinylique), $\delta_A = 6,48$ ppm $\delta_B = 6,69$ ppm J = 9 Hz (2H aromatiques)) et qui, instable, se transforme en phénol 3 par simple chauffage dans CHCl₃ ou MeOH et n'a pu être obtenu parfaitement pur.

L'androstadiène- 1, 4 dione-3, 17 7 conduit suivant l'acide utilisé (5,2) majoritairement soit au phénol méta 8a, soit au phénol para 6. Les récents travaux de DANNENBERG et Col. (1), laissaient prévoir la formation prépondérante du phénol méta en milieu hyperacide.

La diénone 7 versée dans un mélange HF-SbF₅ (5/2 en volume maintenu à -30°C conduit en 48 heures à un mélange constitué essentiellement de 2 phénols obtenus dans le rapport 8/1. Le phénol minoritaire est identifié au phénol para 6. Le phénol majoritaire 10a est un phénol méta différent de 8a. L'aromatisation (Pd/C 5% au reflux du triglyme pendant 4 heures) des phénols 2, 8 et 10 a conduit au même composé 9 caractérisé au niveau de l'acétate en position 3 (F = 140°C, $\alpha/\rho + 150$; R.M.N. CCl₄ $\delta = 1,17$ ppm (CH₃- 18), $\delta = 2,88$ ppm

(CH₃-1), $\delta = 2,31$ ppm (OAc), $\delta = 7,05$ ppm et $\delta = 7,38$ ppm doublets $J_{\text{m\acute{e}ta}} = 2,5$ Hz (respectivement H₂ et H₄), $\delta_A = 7,27$ ppm $\delta_B = 7,61$ ppm $J = 9$ Hz (protons H₇ et H₆).

La structure du phénol 10a (F = 210°C) est d\u00e9duite de ses caract\u00e9ristiques spectrales et de celles de son \u00e9ther m\u00e9thyl\u00e9 10b (F = 155°C; $1/\alpha_D + 41$; U.V. EtOH $\lambda_{\text{max}} = 286$ nm $\epsilon = 1700$). Le d\u00e9placement chimique du m\u00e9thyle 18 (dans CDCl₃) dont les protons r\u00e9sonnent \u00e0 $\delta = 1,18$ ppm implique que les hydrog\u00e8nes en 14 et 9 sont respectivement β et α (7). Ceci est confirm\u00e9 par l'absorption dichro\u00efque du carbonyle (dans le dioxanne) dont la transition $n \rightarrow \pi^*$ apparait \u00e0 290 m μ , $\Delta\epsilon = +1,12$ sans structure fine (8).

Il restait \u00e0 d\u00e9finir le type de jonction (cis ou trans) des cycles B et C qui ne pouvait \u00eatre d\u00e9duit des consid\u00e9rations pr\u00e9c\u00e9dentes. Nous avons conclu \u00e0 une jonction cis sur la base des remarques suivantes :

- quasi identit\u00e9 des spectres de masse des compos\u00e9s 10a et 11a (tr\u00e8s diff\u00e9rents de celui de 11b (9)).

- m\u00eame diff\u00e9rence (0,1 ppm) dans le d\u00e9placement chimique du m\u00e9thyle aromatique dans les isom\u00e8res 12a et 12b (10) que dans les isom\u00e8res 10b et 8b d\u00fb\u00e9e \u00e0 la disparition du d\u00e9blindage de ces protons (induite par l'interaction de type VAN DER WAALS avec le proton 11 α dans le cas des isom\u00e8res \u00e0 jonction B/C trans).

La vitesse de transformation de la tri\u00e9non\u00e9 1 est trop grande m\u00eame \u00e0 -50\u00b0 pour en envisager l'\u00e9tude cin\u00e9tique. Par contre nous avons pu suivre l'\u00e9volution de la di\u00e9non\u00e9 7 dans HF-SbF₅. L'examen des courbes obtenues \u00e0 partir de r\u00e9actions effectu\u00e9es \u00e0 -30\u00b0C et \u00e0 diff\u00e9rentes acidit\u00e9s (par variation du rapport volum\u00e9trique HF/SbF₅) et analys\u00e9es quantitativement par chromatographie en phase gazeuse montre que si le ph\u00e9nol para 6 est un produit primaire, il en va diff\u00e9remment du ph\u00e9nol 10a dont nous avons pu v\u00e9rifier qu'il se formait \u00e0 partir du ph\u00e9nol 8a (Cf. figure).

L'allure des courbes est caract\u00e9ristique d'un syst\u00e8me $7 \xrightarrow{k_1} 8a \xrightarrow{k_2} 10a$, r\u00e9actions irr\u00e9versibles et d'ordre 1 (\u00e0 temp\u00e9rature et acidit\u00e9 donn\u00e9es). Les constantes k_1 et k_2 ont \u00e9t\u00e9 calcul\u00e9es selon (11) et l'on montre que le rapport k_2/k_1 diminue quand l'acidit\u00e9 du milieu augmente. A titre indicatif, il varie de 2,5 \u00e0 1,5 (avec respectivement $k_2 = 0,13$ h⁻¹ et $k_2 = 1,24$ h⁻¹) lorsque le rapport volum\u00e9trique HF/SbF₅ passe de 2,5 \u00e0 1.

La premi\u00e8re \u00e9tape de la r\u00e9action est l'isom\u00e9risation classique de la di\u00e9non\u00e9 7 en ph\u00e9nols primaires 8a et 6. L'effet de l'acidit\u00e9 du milieu sur la cin\u00e9tique de la r\u00e9action est en accord avec les r\u00e9cents r\u00e9sultats de WARING (13).

La deuxi\u00e8me \u00e9tape (8a \rightarrow 10a) qui est une isom\u00e9risation de type ph\u00e9nol \rightarrow ph\u00e9nol implique une d\u00e9saromatization interm\u00e9diaire du cycle A et l'existence d'ions carb\u00e9nium en 8,9 et 14 en \u00e9quilibre rapide avec des ol\u00e9fines (12). Ceci se traduit par une isom\u00e9risation conduisant au compos\u00e9 10a thermodynamiquement le plus stable (10 et r\u00e9f. cit\u00e9es).

A notre connaissance, jamais une telle isom\u00e9risation ph\u00e9nol-ph\u00e9nol n'avait \u00e9t\u00e9 report\u00e9e dans la litt\u00e9rature. Les r\u00e9sultats d\u00e9crits confirment l'originalit\u00e9 des r\u00e9actions effectu\u00e9es en milieu hyperacide (3, 12 et r\u00e9f. cit\u00e9es).

D'autres substrats sont actuellement à l'étude et nous nous proposons de préciser la nature des espèces ioniques intermédiaires par résonance magnétique nucléaire à température variable.

- BIBLIOGRAPHIE -

- 1) - T. WOLFE et H. DANNENBERG *Tetrahedron* (1971) 27, 3417.
J.W. PILKINGTON et A.J. WARING *Tetrahedron Letters* 1973 p. 4345.
V.P. VITULLO et E.A. LOGUE *J. Org. Chem.* (1973) 38, 2265.
- 2) - P. MORAND et J. LYALL *Chem. Rev.* (1968) 68 85
N.L. WENDLER "Molecular Rearrangements" ed. P. de Mayo Interscience N.Y. Vol. II 1964, p. 1031.
- 3) - Publications précédentes : J.P. GESSON et J.C. JACQUESY *Tetrahedron* (1973), 29 3631
J.C. JACQUESY, R. JACQUESY et J.F. PATOISEAU *Chem. Comm.* 1972 p. 785.
- 4) - C. DJERASSI, G. ROSENKRANZ, J. ROMO, J. PATAKI et S. KAUFMANN. *J. Amer. Chem. Soc.* (1950) 72 4540.
- 5) - A.S. DREIDING et A. VOLTMAN. *J. Amer. Chem. Soc.* (1954) 76 537.
- 6) - Les composés nouveaux possèdent tous une analyse élémentaire en accord avec la structure proposée. En R.M.N., les déplacements chimiques δ_A et δ_B dans les systèmes AB correspondent aux valeurs calculées (P. LASZLO et P.J. STANG "Spectroscopie Organique" Hermann ed. PARIS 1972 p. 158).
- 7) - V.R. ZEPTER *J. Prakt. Chemie* (1971) 313 1139.
P. CRABBE, A. CRUZ et J. IRIARTE *Can. J. Chem.* (1968) 46 349.
- 8) - Dans le cas de systèmes analogues 9BH, 14BH l'absorption dichroïque du carbonyle en position 17 apparaît à 308-309m μ , $\Delta\epsilon \approx +0,6$ et présente une structure fine. P. CRABBE "Applications de la dispersion rotatoire optique et du dichroïsme circulaire en chimie Organique". Gauthier-Villars ed. Paris 1968 p. 232.
- 9) - C. DJERASSI, J.M. WILSON, H. BUDZIKIEWICZ et J.W. CHAMBERLIN *J. Amer. Chem. Soc.* (1962) 84 4544.
- 10) - J.P. CONNOLLY, R.O. DORCHAI et J.B. THOMSON *J. Chem. Soc. C* 1968 p. 461.
- 11) - G. PANNETIER et P. SOUCHAV "Chimie Générale, Cinétique Chimique" Masson et Cie ed. Paris 1964 p. 159.
- 12) - J.C. JACQUESY, R. JACQUESY et G. JOLY
Tetrahedron Letters 1972 p. 4739; J.C. JACQUESY, G. JOLY et J.P. GESSON *C.R. Acad. Sc. C* 1972 p. 969.
- 13) - K.L. COOK et A.J. WARING *J. Chem. Soc. Perkin II* 1973 p. 88.