

REACTIONS EN MILIEUX HYPERACIDES XI- SYNTHÈSE DE CETONES POLYCYCLIQUES PAR PIÈGEAGE D'IONS CARBENIUM.

Jean-Pierre GESSON, Jean-Claude JACQUES[§], Rose JACQUES

Laboratoire de Chimie XII- Faculté des Sciences-40,Avenue du Recteur PINEAU 86022 POITIERS.

(Received in France 2 October 1974; received in UK for publication 14 October 1974)

Dans de très nombreux travaux antérieurs (1,2,3,4) il a été montré que les phénols et leurs éthers pouvaient être le siège de plusieurs monoprotonations différentes en milieux hyperacides et que des diprotonations pouvaient intervenir; ces dernières peuvent être observées (3) ou seulement postulées pour rendre compte de certaines réactions, telle que l'isomérisation phénol-diénone (4).

Nous avons tenté de piéger ces entités chargées, souvent très fugitives, en associant dans la même molécule un système phénolique et un noyau benzénique et la présente communication rapporte les résultats obtenus avec des diaryl-1,2 éthanes et des diaryl-1,3 propanes.

Les conditions opératoires sont celles utilisées antérieurement(5et Ref. citées) pour effectuer l'isomérisation phénol-diénone : la température est fixée à 0°C, le système hyperacide est HF associé à SbF₅, le rapport SbF₅/Substrat étant de l'ordre de 10. L'ensemble des résultats est présenté dans le Tableau I.

- TABLEAU I -

PRODUIT DE DEPART	TEMPS DE REACTION (minutes)	PRODUITS (%)
<u>1</u>	20 ^(b)	<u>1</u> (48) + <u>2</u> [§] (24) + <u>3</u> (23) + <u>4</u> (5)
	70 ^(b)	<u>1</u> (2) + <u>2</u> (4) + <u>3</u> [§] (66) + <u>4</u> (28)
	120	<u>3</u> (56) - <u>4</u> [§] (44)
<u>5</u>	90	<u>5</u> (12) + <u>6</u> [§] (75) + <u>7</u> (8) + <u>8</u> (4) + <u>9</u> (15)
	400	<u>6</u> (10) + <u>7</u> [§] (50) + <u>8</u> [§] (25) + <u>9</u> (15)
<u>10</u>	< 10	<u>11</u> (≈ 100) Stable dans le milieu
<u>12</u>	60 ^(b)	<u>12</u> (61) + <u>13</u> [§] (25) + <u>14</u> (14)
	320	<u>12</u> (4) + <u>13</u> (5) + <u>14</u> [§] (91)

a) La concentration de SbF_5 dans le milieu est 2,5 M.

b) Ces temps de réaction correspondent à des rendements maxima en produit marqué^s.

c) Les produits obtenus sont pour la plupart nouveaux et les structures proposées en accord avec les analyses élémentaires; les données spectroscopiques sont résumées dans le Tableau II.

Confirmation de certaines de ces structures peut être obtenue par des réactions chimiques ou des corrélations avec des produits connus :

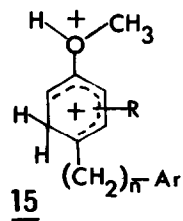
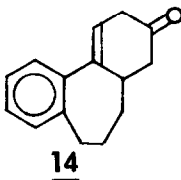
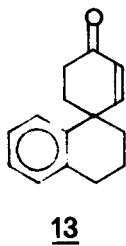
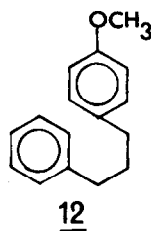
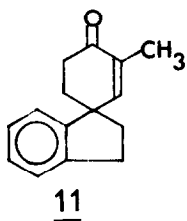
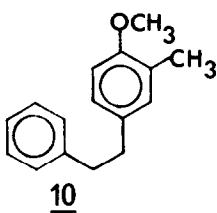
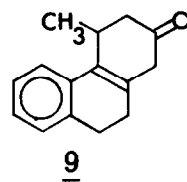
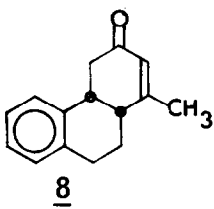
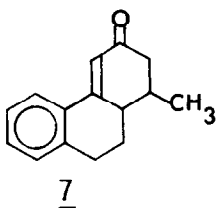
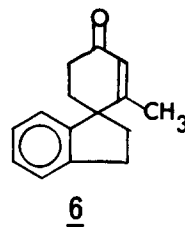
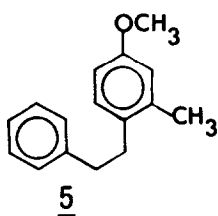
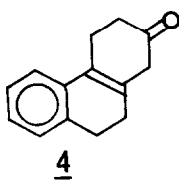
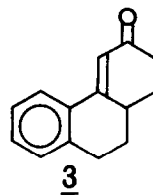
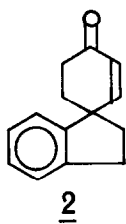
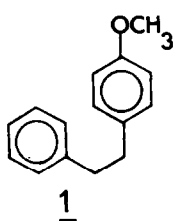
- par oxydation par la dichloro dicyano benzoquinone (D.D.Q.) les cétones spiranniques 2, 6 et 11 conduisent à des diénones croisées dont les propriétés spectrales (I.R., U.V., R.M.N.) sont en accord avec les structures proposées.

- l'isomérisation de 8 par l'acide polyphosphorique donne quantitativement 7(6). Les cétones 7 et 8, traitées par Pd/C dans le triglyme conduisent au même phénanthrol dont les caractéristiques sont identiques à celles du produit décrit dans la littérature (7). Dans une réaction analogue, 9 fournit un phénanthrol nouveau dont le spectre de R.M.N. est en accord avec la structure proposée.

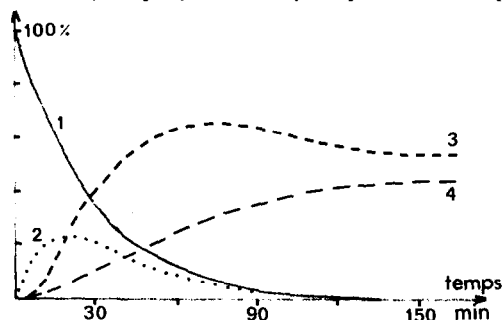
- TABLEAU II -

	U.V. (EtOH)	I.R. (cm^{-1} , CHCl_3)	R.M.N.
	$\lambda_{\text{max.}} - \log \epsilon_{\text{max.}}$		(δ en ppm)
<u>2</u>	228 nm - 4,10	1680	5,92 (1H, d, J = 10 Hz) 6,64 (1H, d, J = 10 Hz)
<u>6</u>	234 nm - 4,08	1680	1,66 (3H, d, J = 1,5 Hz) 5,82 (1H, d, J = 1,5 Hz)
<u>8</u>	233 nm - 4,05	1680	2,04 (3H, d, J = 1,5 Hz) 5,76 (1H, d, J = 1,5 Hz)
<u>9</u>	266 nm - 3,74	1710	1,20 (3H, d, J = 9 Hz)
<u>11</u>	239 nm - 4,00	1680	1,74 (3H, d, J = 1,5 Hz) 6,40 (1H, d, J = 1,5 Hz)
<u>14</u>	251 nm - 4,01	1710	6,08 (1H, d, Γ = 5 Hz) 3,22 (2H, d, Γ = 5 Hz)

Tous les substrats étudiés donnent donc lieu à une réaction intramoléculaire conduisant à des dérivés tricycliques. De plus, les courbes obtenues en portant la concentration des différents produits en fonction du temps montrent que, dans tous les cas étudiés



seul le dérivé spirannique (c'est-à-dire 2, ou 6, ou 11 ou 13) est un produit primaire de la réaction, les phénantrones n'étant que des produits secondaires. Une variation du temps de contact se traduit par des bilans souvent très différents ce qui permet d'orienter la réaction. (exemple, Schéma I, le produit de départ étant 1).



La réaction nécessite un milieu très acide et une monoprotonation du système phénolique ne peut expliquer une telle cyclisation. Par contre l'espèce 15 résultant d'une O protonation suivie d'une C protonation en méta, déjà postulée pour rendre compte de l'isomérisation phénol-diénone (4), explique la formation primaire des dérivés spiranniques. Il faut remarquer que c'est seulement sur le diméthyl-2,4 anisole qu'une telle espèce diprotonée a été observée et que le plus réactif de nos substrats est le composé 10, également substitué en position 2 et 4.

Cette nouvelle réaction permet donc, à partir de substrats très simples d'accéder à des phénantrones qui sont des intermédiaires importants dans la préparation de produits plus élaborés comme les stéroïdes, et/ou à leurs isomères spiranniques. Ces derniers font actuellement l'objet d'études multiples (8-11 et Ref. citées) en raison de leur activité physiologique et comme précurseurs dans la synthèse de produits largement répandus dans la nature.

Nous tenons à remercier Messieurs les Professeurs CHRISTOL et BROWN, respectivement pour la fourniture d'échantillon authentique des composés 13 et 3, le C.N.R.S. pour une allocation de recherche (R.J.) et la D.G.R.S.T. pour son aide financière (Contrat n°7290591).

- 01- a) D.M. BROUWER, E.L. MACKOR et C. Mac LEAN, Rec. Trav. Chim. 85, 109 et 114 (1966).
 b) C. Mac LEAN et E.L. MACKOR, Disc. Faraday Soc. 34, 165 (1962).
 c) D.M. BROUWER, C. Mac LEAN et E.L. MACKOR, Ibid. 39, 121 (1963).
 02- a) T. BIRCHALL, et R.J. GILLESPIE, Canad. J. Chem, 42, 502 (1964).
 b) J.W. LARSEN, M. ECKERT-MAKSIC, J. Am. Chem. Soc, 96, 4311 (1974).
 03- G.A. OLAH et Y.K.MO, J. Org. Chem, 38, 353 (1973).
 04- J.M. COUSTARD, J.P. GESSON, et J.C. JACQUESY, Tetrahedron Letters 4929 (1972).
 05- J.P. GESSON et J.C. JACQUESY, Tetrahedron 29, 3631 (1973).
 06- B. BELLEAU, J. Am. Chem. Soc. 73, 5149 (1951).
 07- P. HILL, W.F. SHORT, H. STRAMBERG et A.E. WILES, J. Chem. Soc. 510 (1937).
 08- M.A. SCHWARTZ, B.F. ROSE et B. VISHNUVAJJALA, J. Am. Chem. Soc. 95, 612 (1973).
 09- E. KOTANI, F. MIYAZAKI, S. TOBINAGA, Chem. Comm. 1974 p. 300.
 10- V. PALQUIST, A. RONLAN, V.D. PARKER, Acta. Chem. Scand., Ser B, 28, 267 (1974).
 11- R.S. WARD, Chem. Brit. 9, 444 (1973).
 12- Ce travail a fait l'objet de communications orales à MONTPELLIER (Congrès EUCEM - Juin 1974) et aux Journées d'ORSAY (Septembre 1974).