

REACTIONS RETRODIENIQUES - X<sup>†</sup>  
OBTENTION PAR REACTION DE RETRO-DIELS-ALDER DE CETONES TAUTOMERES DE  
PHENOLS.

Marie-Claire Lasne, Jean-Louis Ripoll\*

ERA 391, Département de Chimie, Université de Caen, 14032 Caen, France,

et Jean-Marc Denis

Laboratoire de Chimie Organique Physique (ERA 827), USTL, 59650 Villeneuve d'Ascq, France.

Several unstable ketones, tautomers of phenols, have been obtained by flash thermolysis of Diels-Alder adducts and identified by their IR and UV spectra at -196°.

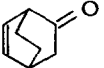
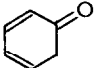
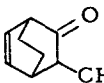
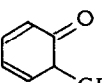
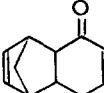
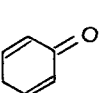
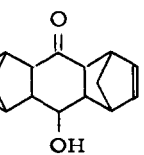
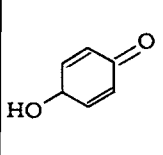
Contrairement à celles non tautomérisables, très étudiées<sup>1,2</sup>, les cyclohexadiénones tautomères des phénols simples demeurent pratiquement inconnues par suite du total déplacement de l'équilibre vers la forme phénolique<sup>3</sup>, les rares exceptions concernant des cyclohexadiénones stabilisées par la présence de substituants encombrants<sup>4,5</sup> ou de plusieurs fonctions carbonyles<sup>6</sup>. La cyclohexadiénone-2,4 1 n'est connue que sous forme de complexe métallique<sup>7</sup> et seuls des calculs théoriques ont été publiés<sup>8</sup> sur la cyclohexadiénone-2,5 2.

Après l'obtention par réaction de rétro-Diels-Alder d'énols thermodynamiquement instables<sup>9</sup>, nous rapportons ici la mise en évidence, par la même méthode, des cétones 1-4, particulièrement instables vis à vis de leurs phénols tautomères.



Les bicyclo[2.2.2] octénones 5<sup>10</sup> et 6<sup>11</sup> sont susceptibles de conduire, par réaction de rétro-Diels-Alder, aux diènes-1,3 1 et 2 et à l'éthylène, facilement éliminé sous vide (l'obtention de phénols par thermolyse de bicyclo[2.2.2] octénones a déjà été signalée<sup>12</sup>); la cyclohexénone 1 [ $\delta_{\text{CCl}_4}$ : 1,18 (m, 2H); 2,0-3,3 (m, 6H); 5,96 (dm, J = 10 Hz, 1H); 6,13 (m, 2H); 6,79 ppm (dm, J = 10 Hz, 1H);  $\nu_{\text{CCl}_4}$ : 1680, 1620 cm<sup>-1</sup>], précurseur de 2, a été préparée par oxydation sélénieuse de l'adduit butadiène-1,3/norbornadiène<sup>13</sup> et la cétone 3 [F: 140°;  $\delta_{\text{CCl}_4}$ : 1,0-1,7 (m, 4H); 2,1-2,5 et 2,6-3,3 (2m, 10 H); 6,0-6,5 ppm (m, 4H);  $\nu_{\text{KBr}}$ : 3400, 1665, 1625 cm<sup>-1</sup>] pouvant conduire à 4 par double réaction de rétro-Diels-Alder, obtenue par monoréduction (LiAlH<sub>4</sub>) du bisadduit cyclopentadiène/p-benzoquinone<sup>14</sup>. Les spectres IR et UV des produits de thermolyse-éclair (800°, 5.10<sup>-5</sup> torr) des cétones 1-4 ont été directement enregistrés en cryostat à -196° et les bandes attribuables sans ambiguïté aux cétones 1-4 rassemblées dans le tableau ci-dessous (à cette température, 1 et 3 sont déjà accompagnées de phénol, par contre 2 et 4 sont obtenues pratiquement pures, en dehors du cyclopentadiène dont l'absorption proche ne permet de mentionner leur bande UV qu'à titre indicatif).

Spectres IR et UV des cyclohexadiénones 1-4 (film solide, -196°)

Précurseur	Cyclohexadiénone	IR (cm <sup>-1</sup> )	UV (nm) (intensité relative%)
 5	 1	2950, 2850, 1705, 1690, 1645	298 (100), 320 (65), 345 (55), 360 (45), 385 (39%)
 6	 3	2960, 2850, 1705, 1695, 1655	304 (100), 324 (75), 345 (65), 362 (54), 382 (43%)
 7	 2	2950, 2850, 1670, 1645, 1605	~ 250
 8	 4	3250, 3010, 2920, 2860, 1660, 1640, 1610	~ 257

En dehors des valeurs données dans ce tableau, correspondant à celles attendues pour les cétones 1-4 par comparaison avec celles des cyclohexadiénones stables<sup>1</sup>, la structure cyclohexadiénone des composés ainsi piégés à -196° est confirmée par leur évolution : par réchauffement progressif des cétones 1-4 jusqu'à -50° (et dès -196° pour 1 et 3), les spectres infrarouge et ultraviolet montrent uniquement la transformation relativement lente à l'état solide de ces cétones en leur phénol tautomère. En solution, la tautomérisation devient trop rapide pour permettre son observation : les spectres de RMN des produits de thermolyse des cétones 5-8, effectués à -100° dans CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, indiquent la présence exclusive du phénol correspondant [aucun des produits de réarrangement ou dimérisation obtenus à partir des cyclohexadiénones stables<sup>2</sup> ni aucun adduit de 1 ou 3 avec différents diénophiles (acétylènedicarboxylate de méthyle, acrylonitrile, tétracyanoéthylène) ou avec le fer pentacarbonyle n'ont été mis en évidence].

## Références

- † partie IX: J. L. Ripoll, H. Lebrun et A. Thuillier, Tetrahedron (soumis pour publication).
- A. J. Waring, *Advances in Alicyclic Chemistry*, 1, 129, H. Hart et G. J. Karabatsos, ed., Academic Press, New York, 1966.
  - B. Miller, *Acc. Chem. Res.*, 8, 245 (1975).
  - R. H. Thomson, *Quat. Rev.*, 10, 27 (1956).
  - B. Miller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1685 (1967).
  - M. S. Kharasch et B. S. Joshi, *J. Org. Chem.*, 22, 1439 (1957).
  - E. W. Garbisch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 4971 (1965).
  - A. J. Birch, K. B. Chamberlain, M. A. Haas et D. J. Thompson, *JCS Perkin I*, 1882 (1973).
  - D. J. Bertelli et T. G. Andrews, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 5280 (1969).
  - J. L. Ripoll, *Nouv. J. Chim.*, 3, 195 (1979).
  - P. K. Freeman, D. M. Balls et D. J. Brown, *J. Org. Chem.*, 33, 2211 (1968).
  - M. R. Willcott, R. E. Davis et R. W. Holder, *J. Org. Chem.*, 40, 1952 (1975).
  - T. J. Kealy et D. D. Coffman, *J. Org. Chem.*, 26, 987 (1961).
  - K. Alder, J. Mönch et H. Wirtz, *Ann. Chem.*, 627, 47 (1959).
  - W. Albrecht, *Ann. Chem.*, 348, 31 (1906).