

LA THERMOCYCLISATION DES ALCENYLPHÉNOLS

C1. Moreau et F. Rouessac

Laboratoire de Synthèse Organique - Centre Universitaire du Mans, 72 - Le Mans

J.M Conia

Laboratoire d'Etude des Carbocycles - Faculté des Sciences, 14 - Caen

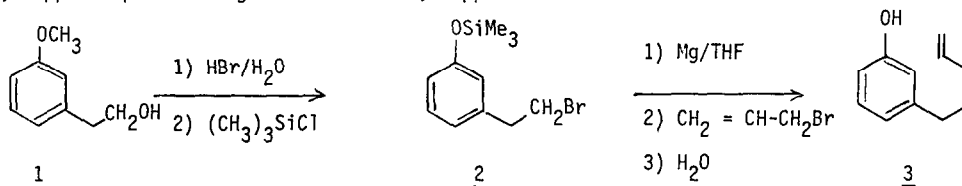
(Received in France 22 July 1970; received in UK for publication 27 July 1970)

On connaît la réaction générale de thermocyclisation des composés carbonylés non saturés dont quatre carbones au moins séparent le carbonyle et le centre insaturé (voir par exemple (1)). Elle met en jeu d'abord l'énolisation, laquelle est d'origine catalytique (2), puis le transfert thermique de l'hydrogène d'énol sur le carbone extrême du centre insaturé, par exemple γ dans le cas d'une cétone $\alpha\gamma$ -éthylénique, avec naissance d'une liaison entre les carbones α et ϵ (3); la température nécessaire au déroulement de ces deux stades de la cyclisation est alors voisine de 350°.

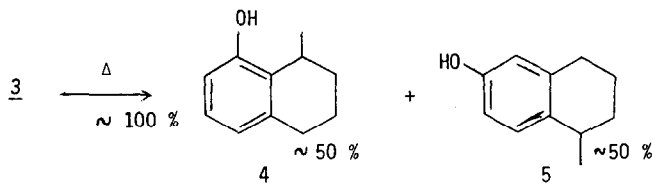
Une température d'environ 250° est suffisante si l'énolisation suit un processus permis thermiquement; c'est le cas des cétones $\alpha\beta$, $\alpha\gamma$ -diéthyléniques substituées en β , alors énolisables par un transfert 1,5 d'hydrogène (4). Elle est encore plus basse ($\sim 230^\circ$) si le composé de départ est déjà sous forme énol; c'est le cas des diones-1,3 comportant également une chaîne non saturée adéquate (2).

On montre ici que par chauffage, à des températures voisines de 220°, un phénol substitué en 3 par une chaîne éthylénique de longueur convenable conduit, par un transfert d'hydrogène phénolique cette fois, à une cyclisation du même type, accompagnée cependant d'une autre cyclisation thermique mettant en jeu un autre transfert d'hydrogène.

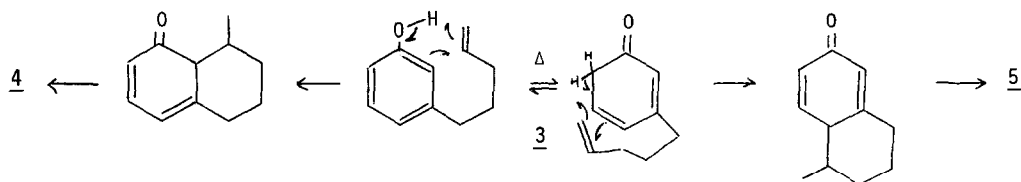
Par action de LiAlH_4 , l'acide m-méthoxyphénylacétique donne l'alcool correspondant (1) qui conduit par reflux dans l'acide bromhydrique 62 % au m-(bromo-2-éthyl)-phénol dont le groupe hydroxy est alors bloqué par action de $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ dans la pyridine à 30-35° pendant 12 heures (tous rendements satisfaisants). Le dérivé magnésien du composé 2 ainsi obtenu donne par réaction avec le bromure d'allyle, puis hydrolyse par l'alcool aqueux (ébullition: 10 mn), le m-(pentène-4-yl)-phénol (3) (Rdt: 60 %), caractérisé notamment en R.M.N. (60 MHz dans CCl_4 avec SiMe_4 comme référence interne) par le multiplet des trois protons oléfiniques d'allyle entre δ : 4,83 et 5,08 ppm et par le singulet d'OH à δ 6,20 ppm.



Chauffé en tube scellé (Pyrex) à 225° pendant 1 heure, le phénol 3 est quantitativement converti en deux isomères de cyclisation : le méthyl-8 tétrahydro-5,6,7,8 naphto1-1 (4) (δ_{CH_3} : 1,21 ppm dans CCl_4 , 1,44 ppm dans C_5H_5N (doublet)) et le méthyl-5 tétrahydro-5,6,7,8 naphto1-2 (5) (δ_{CH_3} : 1,21 ppm dans CCl_4 , 1,22 ppm dans C_5H_5N (doublet)). 5 est identifié par comparaison avec un échantillon authentique préparé à partir de la méthoxy-6 tétralone selon (5) et 4 par conversion en la tétrahydrônaphtylamine correspondante, déjà décrite (6).



On notera que l'éther méthylique dérivé de 3 demeure, lui, inchangé après chauffage à l'état pur ou en présence d'une quantité équimoléculaire de phénol ou d' H_2SO_4 5 % ; cela exclut même partiellement une cyclisation de 3 par substitution électrophile initiée par exemple par la paroi de verre ou l'hydrogène acide du phénol (à ce sujet, voir notamment 7). La conversion 3 $\xrightarrow{\Delta}$ 4 doit mettre en jeu un transfert d'hydrogène phénolique, et celle 3 $\xrightarrow{\Delta}$ 5 celui d'un hydrogène de CH_2 d'une cyclohexadiénone.



Bien qu'on n'ait pu capter, avec un diénophile, aucune diénone de ce type, leur formation est très probable ; elle serait à rapprocher de celle des spirocyclohexadiénones proposée récemment pour interpréter certains réarrangements de Claisen anormaux (8).

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - R. BLOCH, P. LE PERCHEC, F. ROUESSAC et J.M CONIA - Tetrahedron, 24, 5971, (1968).
J.M CONIA - Bull. Soc. Chim. Fr., 3057, (1968).
- 2 - F. LEYENDECKER, G. MANDVILLE et J.M CONIA - Bull. Soc. Chim. Fr., 549, (1970).
- 3 - P. LE PERCHEC, F. ROUESSAC et J.M CONIA - Bull. Soc. Chim. Fr., 826, (1967).
- 4 - J.M CONIA et P. LE PERCHEC - Bull. Soc. Chim. Fr., 273 et 287, (1966).
J.M CONIA et M. BORTOLUSSI - Bull. Soc. Chim. Fr., (à paraître)
- 5 - J. JACQUES et H. KAGAN - Bull. Soc. Chim. Fr., 128, (1956).
- 6 - G. SPITELLER - Monatsch. Chem., 90, 721, (1959).
- 7 - A. REGNAULT et P. CANONNE - Tetrahedron, 25, 2349, (1969).
- 8 - R.M ROBERTS et J.M WATSON - J. Org. Chem., 34, 4191, (1969).