

REACTIONS RETRODIENIQUES XIII[†] - THERMOLYSE ECLAIR DES (Z) et (E) DIHYDROXY-11, 12
 ETHANO-9,10 DIHYDRO-9,10 ANTHRACENES : SYNTHÈSE DES (Z) et (E) ETHENEDIOLS-1,2.

Marie-Claire Lasne et Jean-Louis Ripoll *

ERA CNRS 391, ISMRA, Université de Caen, 14032 Caen, France.

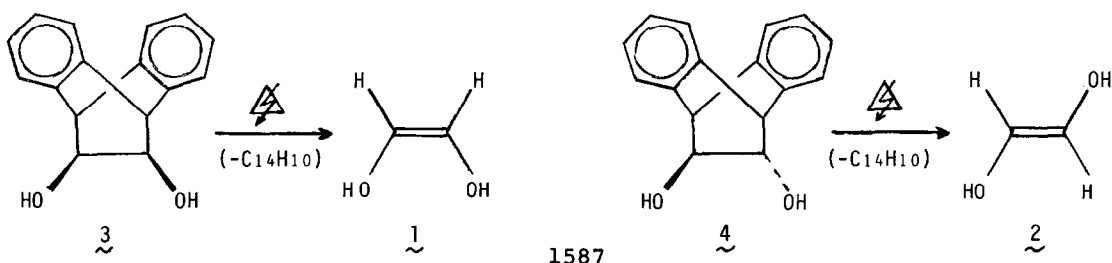
The flash vacuum thermolysis of diols 3 and 4 affords, via a retro-Diels-Alder cleavage, the simplest enediols 1 and 2 for which the NMR and IR spectra as well as their thermal evolution are reported.

L'énediol tautomère d'une acyloïne ou d'une benzoïne peut, en dehors des cas où il est intégré dans un système aromatique (pyrocatechol par exemple), être stabilisé par encombrement stérique, conjugaison ou chélation ; on observe alors un déplacement de l'équilibre, total dans les cas les plus favorables tels que celui de l'acide squarique, ou plus généralement partiel, vers cette forme. Dans les autres cas, par contre, cet équilibre conduit uniquement à la forme cétoïque et les énediols correspondants n'ont alors pu être mis en évidence que transitoirement et dans des cas particuliers (voir à ce sujet les revues¹⁻³).

Les (Z) et (E) éthènediols-1,2 non substitués (1 et 2 respectivement) faisant l'objet de cette note n'ont pas été mis expérimentalement en évidence jusqu'ici. D'après les calculs *ab initio* concernant ces composés^{4,5}, la présence du second groupe OH doit apporter une certaine stabilisation à la forme énolique ($E_{\text{HOCH=CHOH}} - E_{\text{HOCH}_2\text{-CHO}} = 5,9 \text{ Kcal. mol}^{-1}$; $E_{\text{H}_2\text{C=CHOH}} - E_{\text{H}_3\text{C-CHO}} = 12,9 \text{ Kcal. mol}^{-1}$)⁴; par ailleurs, la configuration (Z) est la plus stable et les conformations les plus favorisées sont respectivement (Z) *syn-anti* et (E) *syn-syn*.⁵

Après avoir obtenu par réaction de rétro-Diels-Alder en thermolyse éclair l'éthénol et d'autres énoles simples⁶, nous présentons ici la synthèse par cette même méthode des énediols 1 et 2.

Le diol (Z) 3 a été préparé selon⁷ par cycloaddition du carbonate de vinylène et de l'anthracène puis hydrolyse alcaline de l'adduit obtenu ; le diol (E) 4, obtenu en faible quantité ($\approx 15\%$) à côté de 3 lors de l'hydrogénation en présence de nickel de Raney de la dione correspondante selon⁸, a été purifié par dissolution fractionnée de 3 dans le benzène puis HPLC.



Les diols 3 et 4 ont été thermolysés à 600°C sous 10^{-5} torr et les produits piégés à -196°C analysés par RMN et IR dans les conditions habituelles⁶. En dehors d'une faible proportion ($\leq 5\%$) d'aldéhyde glycolique HOCH₂-CHO⁹, la thermolyse de 3 conduit pratiquement quantitativement au (Z) éthènediol-1,2 1, analysé par RMN à -90°C dans le THF D₈: $\delta^1\text{H}$: 5,49 (=C-H) et 7,12 ppm (-OH) (2 m sym. A₂B₂); $\delta^{13}\text{C}$: 123,5 ppm.¹⁰ A 0°C, le spectre ^1H de 1 se présente sous la forme d'un pic unique à 5,51 ppm (=C-H) et d'un massif large à 6,20 ppm (-OH). A 25°C, 1 se polymérise en quelques minutes, la formation de dimères de l'aldéhyde glycolique⁹ n'est pas observable, par RMN, dans la solution. La thermolyse de 4 conduit de même au (E) éthènediol-1,2 2 analysé comme ci-dessus: $\delta^1\text{H}$ (-90°C, THF D₈): 6,27 (pic unique, =C-H) et 5,50 ppm (pic large, -OH)¹⁰. 2 évolue rapidement dès -30°C vers un polymère analogue à celui obtenu à partir de 1. Les énediols 1 et 2, piégés dans CD₃OD, montrent par RMN une stabilité beaucoup plus grande: 1: δ 5,62 ppm (s, =C-H), 1/2 vie \approx 24 h à 25°C; 2: δ 6,43 ppm, 1/2 vie \approx 30 mn; un pic à 5,50 ppm, présent en faible quantité à côté de 1 ou 2 dans ce solvant, serait éventuellement dû à la formation de p-dioxadiène¹¹ qui n'a toutefois pu être isolé par CPV; les spectres ^{13}C de 1 et 2 ont été enregistrés à -80°C dans ce même solvant: δ 123,3 (1) et 128,9 (2) ppm.

Les spectres IR à -196°C (film solide) des produits de thermolyse des diols 3 et 4 montrent respectivement, à côté d'une bande peu intense à 1745 cm⁻¹ due à l'aldéhyde glycolique¹², les absorptions suivantes attribuables aux énediols 1 et 2: 1: 3280, 1705, 1420, 1370, 1235, 1095, 1000, 740 cm⁻¹; 2: 3260, 1715, 1420, 1370, 1130, 900, 785, 760 cm⁻¹ ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1710 cm⁻¹ pour H₂C=CHOH⁶). Alors que leur évolution en solution conduit à des polymères, les composés 1 ou 2 donnent ici, après réchauffement à 0°C à l'état pur sous vide, le même spectre IR, identique à celui du dimère fondu de l'aldéhyde glycolique¹².

Aucun produit de cycloaddition, thermique avec le cétène ou (4 + 2) polaire photochimique¹³ avec le (Z, Z) hexadiène-2,4 dinitrile, n'a pu être obtenu à partir de l'énediol 1.

Références et notes

- † - partie XII: M.C. Lasne et J.L. Ripoll, Bull.Soc.Chim.Fr., II-340 (1981).
- 1 - C.A. Buehler, Chem. Rev., 64, 7 (1964)
- 2 - K. Schank, Synthesis, 176 (1972).
- 3 - G. Hesse, Houben-Weyl Methoden der organischen Chemie, Vol. 6/1d, G. Thieme Ed, Stuttgart, 1978, p. 217.
- 4 - W.J. Hehre et W.A. Lathan, J.Chem.Soc.Chem.Comm., 771 (1972).
- 5 - J.R. Larson, N.D. Epiotis et F. Bernardi, J.Am.Chem.Soc., 100, 5713 (1978).
- 6 - J.L. Ripoll, Nouv.J.Chim., 3, 195 (1979).
- 7 - T.L. Patton, U.S. Patent 2857434 (1958) (Chem.Abstr., 53, 7127 h).
- 8 - Farn Pwu, Thèse, University of Colorado (1961); S.J. Cristol, communication personnelle.
- 9 - Y. Kobayashi et H. Takahashi, Spectrochimica Acta, 35A, 307 (1979).
- 10 - $\delta^1\text{H}$ et ^{13}C comparables à ceux obtenus pour les diméthoxy-1,2 éthylènes: M. Herberhold, G.O. Wiedersatz et C.G. Kreiter, Z. Naturforsch., 31b, 35 (1976).
- 11 - J.E. Connett, J.A. Creighton, J.H.S. Green et W. Kynaston, Spectrochimica Acta, 22, 1859 (1966).
- 12 - H. Michelsen et P. Klaboe, J.Mol.Structure, 4, 293 (1969).
- 13 - N.D. Epiotis et R.L. Yates, J.Org.Chem., 39, 3150 (1974).

(Received in France 12 February 1982)