

ELECTROCYCLISATION ET CYCLOADDITION COMPETITIVES D'YLURES DE CARBONYLE VINYLIQUES

M.S. MEDIMAGH et J. CHUCHE

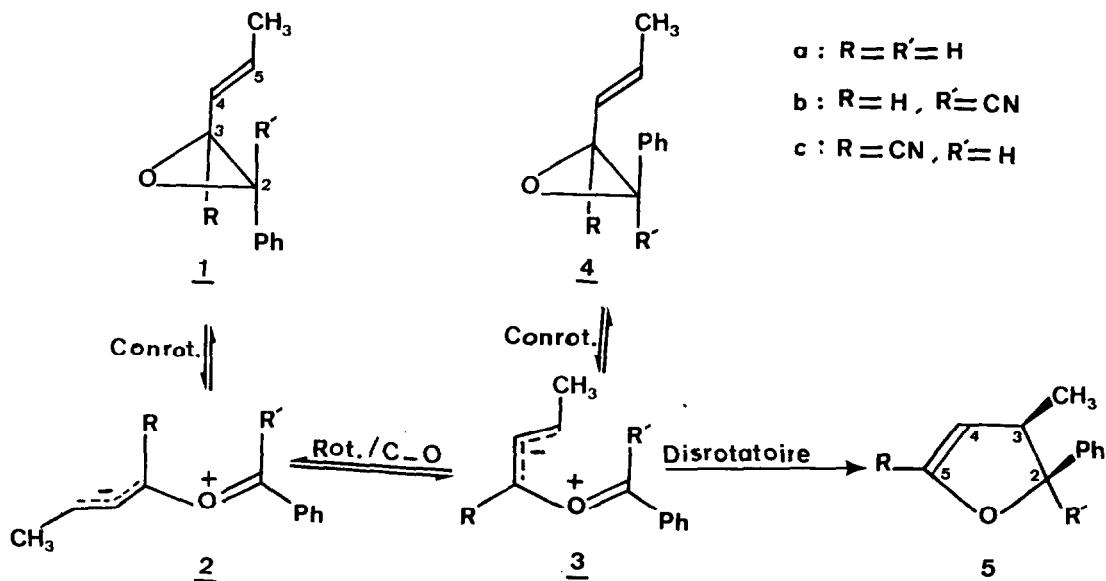
Laboratoire de Chimie Organique Physique

B.P. 347, Faculté des Sciences, 51062 REIMS Cédex, France.

(Received in France 19 November 1977; received in UK for publication 28 January 1977)

Les travaux effectués précédemment au laboratoire sur le comportement thermique des époxydes vinyliques^{1, 2} ont permis de montrer que la formation de dihydrofuranne⁵, à partir de ces composés, est très stéréosélective. Ainsi, les époxydes 1a et 4a conduisent au dihydrofuranne 5a de configuration *cis*; cette réaction s'accompagne d'une isomérisation géométrique 1a \neq 4a. Pour interpréter ces résultats, nous avons proposé un mécanisme par ylures de carbonyle intermédiaires¹ (schéma 1): ouverture conrotatoire des époxydes, formation des ylures² 2 et 3³, isomérisation de ces ylures par rotation autour de la liaison C-O et formation stéréospécifique de 5a par fermeture disrotatoire de l'ylure 3.

Tous les essais tentés pour essayer de caractériser ces ylures ayant échoué, nous nous sommes proposés de les stabiliser par un groupement cyano⁴⁻⁷. Nous avons donc synthétisé les époxydes 1b, c et 4b, c et étudié leur isomérisation thermique.



Le mélange 1b et 4b a été synthétisé par la réaction de DARZENS^{8, 9} : condensation de l' α -bromo α -phényle acétonitrile¹⁰, en présence d'hydrure de sodium, sur le crotonaldéhyde (à -10°C) dans l'éther anhydre (Rdt : 30%, 1b/4b : 90/10). De même, le mélange 1c et 4c a été préparé par action du chloro-1 cyano-1 butène-2¹¹ sur le benzaldéhyde en présence d'hydrure de potassium (à -30°C) dans le tétrahydrofurane (Rdt : 70%, 1c/4c : 65/35). Les époxydes 1b (F° = 35°C), 1c (F° 56°C) et 4c (F° 57°C) ont été purifiés par cristallisations fractionnées, 4b est séparé par chromatographie sur colonne de silice. Ces quatre époxydes ont été caractérisés par R.M.N.. L'attribution des structures des différents époxydes est fondée sur l'effet

Tableau I : Spectres de R.M.N. (CDCl₃) des époxydes.

Epoxydes	R	R'	H ₄	H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	J ₃₋₄	J ₄₋₅	J _{4-CH₃}	J _{5-CH₃}
<u>1b</u>	3,52 (d)		5,60 (4q)	6,2 (m)	1,83 (2d)	7,40 (m)	7,4	15,4	1,5	6,4
<u>4b</u>	4,02 (d)		4,80 (4q)	6,1 (m)	1,60 (2d)	"	8,5	15,5	"	6,5
<u>1c</u>		4,12 (s)	5,35 (2q)	6,4 (m)	1,85 (2d)	7,38 (m)	"	"	1,7	6,7
<u>4c</u>		4,60 (s)	4,90 (2q)	"	1,65 (2d)	7,35 (m)	"	"	"	"

Déplacements chimiques mesurés en p.p.m. par rapport au tétraméthylsilane utilisé en référence interne, constantes de couplages mesurées en Hz.

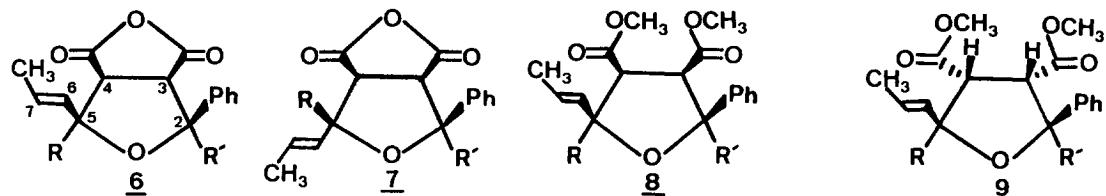
s = singulet, d = doublet, t = triplet, q = quadruplet, m = multiplet.

d'anisotropie des groupements phényle et vinyle qui déplacent vers le champ fort les protons en position cis¹ ; la structure de la double liaison vinylique est trans : J₄₋₅ ≈ 15,5 Hz.

Les réarrangements thermiques de 1b,c et 4b,c ont été étudiés en régime dynamique : les époxydes en solution dans le tétrachlorure de carbone ont été introduits au sommet d'un tube rempli de billes de verre, chauffé électriquement. Entre 275°C et 300°C on observe une isomérisation cis \rightleftharpoons trans en compétition avec la formation de 5b,c ; à 350°C la transposition est totale en 5b ou 5c. En régime statique, des résultats semblables ont été obtenus en chauffant au bain d'huile les produits (en tube scellé) en solution dans le chloroforme deutérié ; par exemple à 136°C (25 h) les résultats avec 1b sont les suivants : 49% de 1b, 9% de 4b et 42% de 5b. Ainsi, le comportement thermique de 1b,c et 4b,c est analogue à celui de 1a et 4a : la réaction est stéréospécifique. Il faut cependant remarquer que le groupe cyano abaisse d'environ 100°C les températures de réarrangement. Les déplacements chimiques à champ fort des groupements méthyles des dihydrofurannes 5b et 5c (Tableau III) montrent qu'ils sont en position cis par rapport au groupement phényle¹.

Pour mettre en évidence la formation intermédiaire des ylures de carbonyle 2 et 3, nous avons chauffé les époxydes en présence de dipolarophiles. Les résultats obtenus avec l'anhydride maléïque sont reportés dans le tableau II, dans lequel on constate que la réaction

de cycloaddition est stéréospécifique à partir 1b, 4b et 1c (formation de 6b et 6c), et stéréo-



Schema 2

sélective à partir de 4c (formation de 6c et 7c en compétition avec celle de dihydrofuranne 5c). De plus avec le maléate de diméthyle dans le chlorobenzène à 120°C (48 h) l'époxyde 1b donne le mélange 8b/9b (65/35) (schéma 2), l'isomère 8b est purifié par cristallisation (F° : 115°C).

Tableau II : Cycloadditions des époxydes avec l'anhydride maléique.

Epoxydes	cond.exp.	Taux de conversion	Composition du mélange en % (*)		
			5	via 2 6	via 3 7
1b (+)	(118°-3 ^h 30)	70	0	100	0
1b (+)	(118°-15 ^h 30)	100	"	"	"
4b (§)	(128°-4 ^h)	20	"	"	"
1c (§)	(125°-1 ^h)	60	"	"	"
1c (§)	(125°-5 ^h)	100	"	"	"
4c (++)	(141°-11 ^h)	86	37	21	42
4c (++)	(155°-3 ^h)	100	34	45	21

(*) = les % sont calculés par R.M.N. , (+) solvant = éther anhydre ;
 (§) = CDCl_3 ; (++) = chlorobenzène.

Les structures des adduits 6b,c, 7c, 8b et 9b sont déduites de la comparaison des déplacements chimiques des protons du cycle tétrahydrofurancique (Tableau III) avec ceux des composés similaires de la littérature^{1,5}. En particulier dans les composés 6b,c et 7c, la disposition trans des phényles et des protons H_3 est confirmée par un déplacement chimique supérieur à 4 ppm de H_3 .

Les produits formés confirment l'hypothèse formulée précédemment sur la formation intermédiaire des ylures de carbonyle 2 et 3. De plus, il est vraisemblable, compte tenu des résultats observés ici, que le processus d'ouverture est conrotatoire : les époxydes 1b et 1c conduisent aux produits de cycloaddition 6b et 6c attendus, et la stéréosélectivité de la réaction de formation de 7c augmente lorsque la température de la réaction diminue (Tableau II). Les stéréosélectivités observées à partir de 4b,c seraient dues à une isomérisation 3 \leftrightarrow 2, faible avec 3c, totale avec 3b : les ylures 3 sont moins stables que les ylures 2 et particulièrement 3b qui possède deux groupements (cyano et propényle) du même côté des liaisons C - O - C. (schéma 1)

Tableau III : R.M.N. des dihydrofuranes 5 et des tétrahydrofuranes 6 - 9.

δ (ppm) (a) composés	R	R'	H ₃	H ₄	H ₆ , H ₇	CH ₃
<u>5b</u> (b)	6,50 (2d)	-	3,4 (4q)	5,20 (2d)	-	0,53 (d)
<u>5c</u> (c)	-	5,62 (d)	3,2 (m)	5,82 (d)	-	0,62 (d)
<u>6b</u> (d)	5,10 (2d)	-	4,2 (d)	3,85 (2d)	5,5 à 6,5 (m)	1,85 (2d)
<u>8b</u> (e) (f)	5,17 (m)	-	3,8 (d)	4,10 (q)	5,8 à 6,2 (m)	1,75 (m)
<u>9b</u> (g) (h)	5,20 (m)	-	3,6 (d)	3,15 (t)	5,6 à 6,3 (m)	1,76 (m)
<u>6c</u> (i)	-	5,65 (m)	4,1 (m)	4,10 (m)	5,7 à 6,4 (m)	1,95 (2d)
<u>7c</u> (i)	-	5,72 (m)	4,2 (m)	4,20 (m)	" "	1,85 (2d)

(a) : les déplacements chimiques des protons aromatiques sont à 7,4 - 7,5 p.p.m.

(b) : ($J_{3-4} = 2,9$, $J_{4-5} = 2,9$, $J_{3-5} = 1,6$, $J_{3-CH_3} = 7$) ; (c) : ($J_{3-4} = 3$, $J_{3-CH_3} = 7$, $J_{2-3} = 9$)
 (d) : ($J_{3-4} = 8,36$, $J_{4-5} = 7$, $J_{5-6} = 7$, $J_{6-7} = 14$, $J_{6-CH_3} = 0,6$, $J_{7-CH_3} = 6$)
 (e) : (δ COOMe₃ : 3,25 ppm(s), δ COOMe₄ : 3,70 ppm(s)), (f) : ($J_{3-4} = 8$, $J_{4-5} = 9$,
 $J_{5-6} = 8$) (g) : (δ COOMe₃ : 3,82 ppm(s), δ COOMe₄ : 3,75 ppm(s)), (h) : ($J_{3-4} = J_{4-5} = 8,8$)
 (i) : ($J_{6-CH_3} = 1,5$, $J_{7-CH_3} = 6,5$, les autres constantes de couplage ne peuvent pas être détermi-
 nées sur le spectre 12.)

Références et Notes.

- a) J.C. PALADINI et J. CHUCHE, Tetrahedron letters, 4383 (1971)
 b) J.C. PALADINI et J. CHUCHE, Bull. Soc. chim. France, 197 (1974)
2. J.C. POMMELET, N. MANISSE et J. CHUCHE, Tetrahedron 28, 3920 (1972)
3. La rotation restreinte autour des 2 liaisons O-C permet l'existence de 4 ylures (8 ylures si on tient compte des rotations autour de la liaison carbone-carbone éthylénique), l'examen des modèles moléculaires montre que 2 et 3 sont vraisemblablement les plus stables.
4. a) W.J. LINN, O.W. WEBSTER et R.E. BENSON, J. Amer. Chem. Soc. 87, 3651 (1965)
 b) W.J. LINN et R.E. BENSON, J. Amer. Chem. Soc. 87, 3657 (1965)
 c) W.J. LINN, J. Amer. Chem. Soc., 87, 3665 (1965)
5. a) H. HAMBERGER et R. HUISGEN, Chem. Com., 1190 (1971)
 b) A. DAHmen, H. HAMBERGER, R. HUISGEN et V. MARKOWSKI, Chem. Com. 1192 (1971)
6. a) A. ROBERT, J.J. POMMERET et A. FOUCAUD, C.R. Acad. Sc. Paris 270C, 1734 (1970)
 b) J.J. POMMERET et A. ROBERT, Tetrahedron 27, 2977 (1971)
7. Une approche voisine a été publiée alors que cet article était en cours de rédaction :
 W. EBERBACH et B. BUCHARDT, Tetrahedron Letters, 3887 (1976)
8. J. SEYDEN-PENNE, A. ROUX et M.C. ROUX SHIMITT, Tetrahedron 26, 2649 (1970)
9. G. KYRIAKAKOU et J. SEYDEN-PENNE, Tetrahedron letters, 1737 (1974)
10. Organic syntheses Collective Volume III, Horning (3^e Edition), p.347 (1962)
11. DANIEL-BOREL, Thèse de 3^e Cycle - Clermont-Ferrand (1974)
12. Les déplacements chimiques de H₃ et H₄ de 6c et 7c sont identiques, cependant nous avons montré que pour 6c le spectre expérimental est en accord avec le spectre simulé en utilisant ces déplacements chimiques et les constantes de couplage de 6b.