

ISOMÉRIISATION THERMOCATALYTIQUE DES ESTERS CYCLOPROPÉNIQUES

M. I. KOMENDANTOV, I. N. DOMNIN* et E. V. BULUCHEVA
Institut de Chimie, Université de Leningrad, 199164, URSS

(Received in France 7 January 1975; Received in the UK for publication 22 April 1975)

Abstract—The thermocatalytic isomerisation of ethyl 1-methyl-2-phenyl-1-cyclopropene-3-carboxylate, ethyl 1-methyl-2-n-butyl-1-cyclopropene-3-carboxylate and ethyl 1-methyl-2-t-butyl-1-cyclopropene-3-carboxylate to furan derivatives has been studied and a mechanism for this isomerisation has been proposed.

RÉCEMMENT encore on pensait que la formation des esters cyclopropéniques et des éthoxyfurannes dans la réaction d'addition du diazoacétate d'éthyle sur les carbures acétyléniques en présence d'une quantité catalytique de sels de cuivre était le résultat de deux réactions parallèles. Admettant cela on supposait que les esters cyclopropéniques se formaient par addition d'éthoxycarbonylcarbène sur la triple liaison et les éthoxyfurannes par cycloaddition dipolaire-1,3.¹ L'étude détaillée de cette réaction a montré qu'en réalité les éthoxyfurannes ne sont pas des produits primaires de l'addition d'éthoxycarbonylcarbène aux carbures acétyléniques, mais qu'ils se forment après isomérisation thermocatalytique des esters cyclopropéniques.² Le sel cuivreux, qui se forme après la réduction du sel cuivrique par le diazoacétate d'éthyle, est le catalyseur de cette isomérisation.³

On sait que la nature des substituants sur la double liaison a une grande influence sur les propriétés des liaisons du cycle cyclopropénique. De ce point de vue il était intéressant d'étudier l'isomérisation des esters cyclopropéniques avec des substituants différents sur la double liaison. Autrement dit il fallait donc établir l'influence des substituants de la double liaison sur la direction de la rupture du cycle cyclopropénique et sur la vitesse d'isomérisation. Dans ce but nous avons étudié l'isomérisation thermocatalytique méthyl-1 phényl-2 carboéthoxy-3 cyclopropène-1 1, méthyl-1 n-butyl-2 carboéthoxy-3 cyclopropène-1 4, méthyl-1 t-butyl-2 carboéthoxy-3 cyclopropène-1 7. L'ester 1 s'isomérisé avec un rendement presque total en mélange des deux éthoxyfurannes isomères: méthyl-3 phényl-2 éthoxy-5 furanne 2 et 95% et méthyl-2 phényl-3 éthoxy-5 furanne 3 –5%.

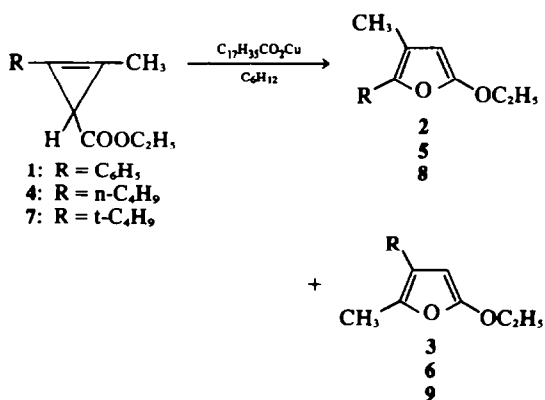
Ainsi, la rupture du cycle cyclopropénique a lieu de préférence du côté de l'atome de carbone portant le groupement phényle.

L'isomérisation de l'ester 4, qui porte sur la double liaison des substituants de nature similaire conduit au mélange des éthoxyfurannes 5 et 6 approximativement dans les mêmes quantités.

L'isomérisation de l'ester 7 conduit également à un mélange des éthoxyfurannes 8 et 9 dans la proportion 1:2. Dans ce cas la rupture de la liaison carbone-carbone du cycle n'est donc pas régiospécifique. Nous attribuons à l'isomère qui se trouve en prédominance dans le mélange d'éthoxyfurannes, la structure du méthyl-2 t-butyl-3 éthoxy-5 furanne, cet isomère s'auto-oxydant en céto ester insaturé plus facilement que l'autre isomère par l'oxygène de l'air. L'éthoxyfuranne 8 grâce à l'encombrement dû au groupement t-butyl subit une oxydation beaucoup plus lente.

Pour l'isomérisation totale de l'ester 7, il faudrait dix fois plus de temps et une quantité de catalyseur dix fois plus importante que pour l'isomérisation des esters 1 et 4. Ainsi, la vitesse d'isomérisation des esters cyclopropéniques dépend non seulement de la quantité de catalyseur mais aussi de l'encombrement stérique au voisinage de la double liaison. En présence d'un gros substituant, comme le groupement t-butyl (ester 7) nous avons observé un ralentissement considérable de la vitesse d'isomérisation. Le ralentissement est si important que la réaction thermocatalytique entre t-butylacétylène et diazoacétate d'éthyle (temps de la réaction 2–3 h) conduit à l'ester 7 comme produit principal; les éthoxyfurannes ne se forment qu'en très faible quantité. Au contraire, la réaction entre n-butylméthylacétylène et diazoacétate d'éthyle conduit au mélange des deux éthoxyfurannes 5 et 6. Ces résultats confirment le fait, que la formation d'éthoxyfurannes dans la réaction de diazoacétate d'éthyle avec les carbures acétyléniques n'est pas une cycloaddition-1,3 dipolaire, mais que la formation de l'éthoxyfuranne provient de l'isomérisation thermocatalytique des esters cyclopropéniques. Ceci est aussi confirmé par le fait que la proportion de chaque furanne dans le mélange réactionnel est la même pour la réaction du diazoacétate d'éthyle avec les carbures acétyléniques et pour la réaction thermocatalytique des esters cyclopropéniques.

L'effet de l'encombrement créé par les substituants situés en position 3 du cycle est encore plus prononcé que celui créé par les substituants situés au voisinage de la double liaison. Ainsi, le diphenyl-1,2 dicarboéthoxy-3,3 cyclopropène-1 et le diphenyl-1,2 carbéthoxy-3 éthoxy-3

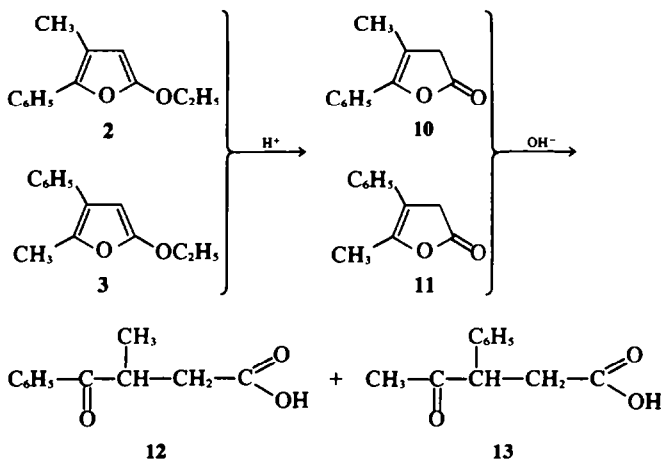


cyclopropène-1 ne donnent plus la réaction d'isomérisation thermocatalytique.

Les résultats obtenus nous mènent à la conclusion que la formation du complexe intermédiaire entre l'ion cuivreux et la double liaison cyclopropénique devance l'isomérisation thermocatalytique.

La structure des éthoxyfurannes isomères a été confirmée par spectroscopies IR et RMN et par réaction de Diels-Alder avec l'anhydride maléique. Pour établir la structure de l'éthoxyfuranne isomère principal le mélange d'éthoxyfurannes 2 et 3 a subi une hydrolyse acide jusqu'à obtention du mélange des α,β -buténolides 10 et 11.

Ces derniers ont été ensuite hydrolysés en mélange d'acides β -benzoylbutyrique 12 et β -acétylhydrocinnamique 13, identifiés par comparaison avec des échantillons authentiques.⁴



Le processus d'isomérisation est énergétiquement dû au passage de la forme cyclopropénique à une structure aromatique. Pour expliquer cette isomérisation on peut proposer deux mécanismes: (a) déplacement-1,3 concerté sigmatropique et (b) processus nonconcerté biradicalaire. Le rôle du catalyseur (ions cuivreux) s'il s'agit du mécanisme (a) consiste en l'élimination de l'interdiction, imposée au processus par la symétrie des orbitales.⁵ S'il

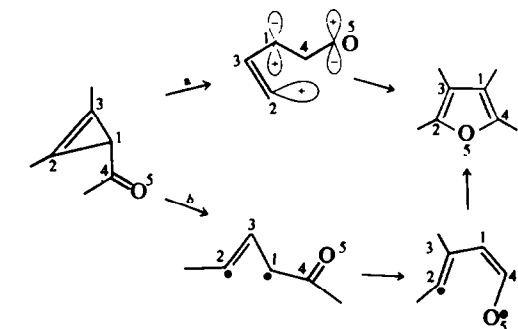
cyclopropéniques.⁸ L'isomérisation de l'hydrazone et de l'azine cyclopropénique donnent des pyrroles substitués.⁷

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un appareil Varian HA-100, fonctionnant à 100 MHz et les spectres IR sur un appareil UR-10. L'étude UV a été réalisée à l'aide de l'appareil Perkin-Elmer M-402. Les CPV-analytiques ont été effectuées sur un appareil Tsvet-101 à ionisation de flamme en utilisant les colonnes suivantes: colonne A—capillaire en laiton longue de 80 m; phase stationnaire Apiezon L; colonne B—3000 \times 3 mm, de phase tricyanéthoxypropane-15% sur Chromosorb W. Pour tous les composés définis par leur formule moléculaire les analyses ont donné des résultats correspondant, pour les éléments indiqués, à la théorie à $\pm 0.3\%$ au maximum.

Méthyl-3 phényl-2 éthoxy-5 furanne 2 et méthyl-2 phényl-3 éthoxy-5 furanne 3. *Procédé A.* A une solution de 0.2 g (0.32 mmole) du sel cuivrique dans 15 ml de cyclohexane chauffé à 80° on ajoute en agitant sous atmosphère d'argon 0.3 g de diazoacétate d'éthyle dans 2 ml de cyclohexane. A la solution obtenue on ajoute 2.5 g (12 mmole) de l'ester 1 dans 5 ml de cyclohexane. Le chauffage du mélange réactionnel est poursuivi pendant 1 h à 80° sous atmosphère d'argon. L'analyse par CPV montre que le mélange réactionnel contient 95% d'éthoxyfuranne 2 et 5% d'éthoxyfuranne 3 (colonne A, 205°, azote, 42 ml/min). Après évaporation du cyclohexane et distillation, on obtient 2.4 g (96%) de mélange d'éthoxyfurannes 2 et 3, E_D 92–94°/0.3 mm, n_D^{20} 1.5771, IR (cm^{-1}) 1630, 1575 (C=C), 1310, 1055 (C–O–C), RMN (τ , ppm) dans CCl_4 2.3 m (C_6H_5 , 5H), 4.94 s (=C–H, 1H), 5.95 q (O–CH₂, 2H), 7.84 s (CH₃, 3H), 8.73 t (CH₃, 3H).

Procédé B. 12 g diazoacétate d'éthyle sont ajoutés lentement, pendant 2 h et à 80° en agitant à 25 g de phénylpropyne-2 et aux 0.25 g de sulfate cuivrique anhydre. Après que l'azote a cessé de se dégager, le mélange réactionnel a été refroidi sous argon.



s'agit du mécanisme (b), le rôle du catalyseur consiste en l'abaissement de l'énergie d'activation de l'isomérisation, la formation du complexe intermédiaire conduisant à un affaiblissement considérable des liaisons carbone-carbone adjacentes à la double liaison cyclopropénique.

Malheureusement il n'est pas encore possible de faire un choix définitif en faveur d'un mécanisme concerté ou

L'analyse de ce mélange était effectuée par la méthode CPV. Selon cette analyse le mélange contient de petites quantités de maléate et de fumarate d'éthyle et 95% d'éthoxyfuranne 2 et 5% d'éthoxyfuranne 3.* Après distillation sous pression réduite on obtient: phénylpropyne-2, 17.5 g (70%), E_b 74-76°/14 mm, n_D^{20} 1.5640, le mélange d'éthoxyfurannes 2 et 3 (10.5 g; 51%), E_b 93-95°/0.3 mm, n_D^{20} 1.5770.

Méthyl-3 phényl-2 dihydro-4,5 furanone-5 10. 3 g de mélange d'éthoxyfurannes 2 et 3, 25 ml d'alcool et 0.5 ml d'acide sulfurique à 10% sont chauffés pendant 0.5 h. Ensuite le mélange est dilué avec de l'eau et la phase organique est extraite 2 fois à l'éther. Après évaporation de l'éther on obtient une huile visqueuse qu'on a soumise à la chromatographie sur colonne d'alumine (éluant: éther de pétrole-éther 2:1). On élue 2 g (80%) de butenolide 10. n_D^{20} 1.5070.

Acide β -benzoylbutyrique 12. On chauffe 1 g de butenolide 10, 25 ml d'une solution de soude caustique à 5% dans l'alcool pendant 1 h. Après le traitement habituel et l'acidification de la solution par l'acide sulfurique à 10%, on obtient 0.8 g (71%) d'acide 12, F 58-59°, semicarbazone F 177-178°.⁴

Mélange des acides β -benzoylbutyrique 12 et β -acétylhydrocinnamique 13. 1 g de mélange d'éthoxyfurannes 2 et 3, 15 ml d'alcool et 0.25 ml d'acide sulfurique à 10% est chauffé pendant 30 min. Après refroidissement on ajoute à cette solution 25 ml d'une solution à 5% de NaOH et on continue à chauffer le mélange pendant 1 h. Après traitement habituel on obtient 0.76 g (81%) de mélange des acides 12 et 13 sous forme d'huile visqueuse. 0.7 g de mélange des acides 12 et 13 et de 1 g de hydrazine - dinitrophényl - 2,4 donne le mélange d'hydrazones. Ces derniers ont été séparés par cristallisation fractionnée. L'hydrazone de l'acide 12 est recristallisée dans l'alcool; cristaux oranges, F 120°, Rdt 1.2 g (80%) UV λ_{\max}^{EtOH} 365 nm, ϵ 19200. L'hydrazone d'acide 13, recristallisé (alcool), les cristaux jaunes F 122°, Rdt 0.072 g (5%) UV λ_{\max}^{EtOH} 343 nm, ϵ 18600.¹⁰

Méthyl-3 butyl-2 éthoxy-5 furanne 5 et méthyl-2 butyl-3 éthoxy-5 furanne 6. On chauffe 2.25 g (12 mmole) d'ester 4¹¹ et 0.2 g (0.58 mmole) de sel cuivreux pendant 1 h à 80° sous atmosphère d'argon. L'analyse a CPV montre que le mélange réactionnel contient des éthoxy-furannes 5 et 6 dans à peu près la même quantité (colonne A, 156°, azote-50 ml/min) Rdt 2 g (80%),

E_b 87-88°/8 mm, n_D^{20} 1.4572, IR (cm^{-1}) 1645, 1605 (C=C), RMN (τ , ppm) dans CCL 5.11(s) et 5.14(s) (=C-H, 1H et 1H), 6.0 q (O-CH₂, 2H), 7.91 s (=C-CH₃, 3H), 8.13 s (=C-CH₃, 3H), 8.52 t (-CH₃, 3H), 8.72-9.1 m (C₄H₈, 9H). Les éthoxyfurannes 5 et 6 s'oxydent facilement par l'oxygène de l'air et donnent par la réaction de Diels-Alder des adduits avec l'anhydride maléique.

Méthyl-3 t-butyl-2 éthoxy-5 furanne 8 et méthyl-2 t-butyl-3 éthoxy-5 furanne 9. A une solution du sel cuivreux obtenu par réduction de 0.87 g (25 mmole) du sel cuivrique par le diazoacétate d'éthyle on ajoute en agitant à 80° 2.3 g (126 mmole) d'ester 7¹¹ dans 5 ml de cyclohexane. Le chauffage du mélange réactionnel est poursuivi pendant 8 h. L'analyse par CPV (colonne B, 120°, azote, 55 ml/min) montre qu'après ce laps de temps l'ester 7 est totalement isomérisé en mélange d'éthoxyfurannes 8 et 9 dans la proportion 1:2:1. Après le traitement habituel on obtient 2.1 g (91%) du mélange d'éthoxyfurannes 8 et 9, E_b 84-85°/10 mm, n_D^{20} 1.4580, IR (cm^{-1}) 1625, 1595 (C=C), RMN (τ , ppm) 5.14 s et 5.32 s (=C-H, 1H et 1H), 6.05 q (-OCH₂-, 2H), 7.8 s (α -CH₃, 3H), 8.03 s (β -CH₃, 3H), 8.67 t (-CH₃, 3H), 8.75 et 8.83 (α et β C(CH₃), 9H et 9H). Les éthoxyfurannes 8 et 9 s'oxydent facilement par l'oxygène de l'air et donnent la réaction de Diels-Alder avec l'anhydride maléique dans l'alcool.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹R. Huisgen, H. König, G. Binsch et J. Sturm, *Angew. Chem.* 73, 368 (1961).
- ²M. I. Komendantov, I. A. D'ykonov et T. S. Smirnova, *Zhur. Org. Khim. U.S.S.R.* 2, 561 (1966).
- ³I. A. D'yakonov et A. G. Vitenberg, *Ibid.* 3, 1115 (1967).
- ⁴R. A. Rao et R. Rao, *Indian J. Chem.* 4, 280 (1966); F. Mayer et G. Stamm, *Ber.* 56, 1424 (1923).
- ⁵F. D. Mango, *Adv. Catalysis* 20, 311 (1969).
- ⁶M. I. Komendantov et I. N. Domnin, *Zh. Org. Khim. U.S.S.R.* 5, 1319 (1969).
- ⁷M. I. Komendantov, I. K. Kruchkova et I. N. Domnin, *Ibid.* 6, 631 (1970).
- ⁸M. I. Komendantov, T. S. Smirnova, I. N. Domnin et Z. A. Krakhmalnaja, *Ibid.* 7, 2455 (1971).
- ⁹I. A. D'yakonov et M. I. Komendantov, *Zh. Obsch. Khim. U.S.S.R.* 31, 3881 (1961).
- ¹⁰I. N. Nazarov, L. A. Kazitzina et I. I. Zaretskaja, *Ibid.* 31, 3881 (1961).
- ¹¹M. Vidal, M. Vincens et P. Arnaud, *Bull. Soc. Chim.* 657 (1972).

*Autrefois on attribuait par erreur à l'éthoxyfuranne 2 la structure de l'éthoxyfuranne 3.⁹