

192. Le mécanisme de la réduction polarographique des dérivés ditosyloxylés et son implication en électrochimie préparative

par **Raymond Gerdil**

Département de Chimie Organique, Université de Genève,
30, quai de l'Ecole-de-Médecine, 1211 Genève 4

(23. V. 73)

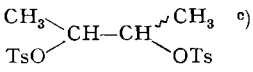
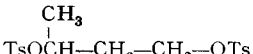
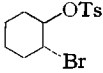
Summary. The cleavage of a single $\text{SO}_2\text{—O}$ bond occurs during the polarographic reduction of a tosyloxy group ($p\text{—CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{O} = \text{TsO}$) in aprotic medium and intramolecular cyclisation may ensue when a second TsO group is present on the same molecule. The polarographic behaviour of aliphatic ditosyloxy derivatives is discussed on the assumption that *oriented vicinal derivatives* at the interface assume a conformation which resembles the geometry of the transition state for an intramolecular elimination with anchimeric assistance of one of the tosyloxy groups. This situation favours the electron transfer, whereas the same geometric requirements hinder the intramolecular interaction of the TsO groups of the *oriented* non-vicinal derivatives. This interpretation agrees well with the fact that the large scale electrolysis of vicinal ditosyloxy derivatives give much higher yield of cyclic ethers than the higher homologues. It is also shown that intramolecular interaction between TsO groups can occur through an intervening double bond in a non-vicinal derivative.

Dans un récent mémoire [1] nous avons étudié la réduction polarographique de dérivés mono-tosyloxylés tant du point de vue structural que mécanistique. Le présent travail a pour but de préciser le mécanisme de la réduction polarographique lorsqu'un second groupe tosyloxy ($\text{TsO} = p\text{—CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{O—}$) est présent sur la même molécule, et d'examiner quelques applications en électrochimie préparative.

Résultats polarographiques et électrochimiques généraux. – Dans le N,N -diméthylformamide anhydre, la réduction polarographique des dérivés ditosyloxylés se traduit en général par une seule vague bien définie dont la hauteur est contrôlée par la diffusion du dépolarisant. La valeur de la constante du courant de diffusion I_d et le potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ dépendent de la position relative des deux fonctions tosyloxy dans la molécule (voir Tableau 1). L'analyse logarithmique des vagues polarographiques (Fig. 1) confirme l'irréversibilité de la réaction à l'électrode; les pentes des segments rectilignes de la portion inférieure des courbes suggèrent des valeurs de αn comprises entre 0,69 et 0,72. En faisant varier le temps de goutte t de 0,2 à 1,2 s (stillation contrôlée), la fonction $E_{1/2} = f(\log t)$ du composé **1b** se traduit par une droite dont la pente permet de calculer $\alpha n = 0,62$. L'allure de la courbe **d** (Fig. 1) associée à la réduction de **1c** suggère un mécanisme complexe à l'électrode, et le potentiel mesuré à mi-hauteur de la vague n'est donc représentatif que du processus global et non pas d'une étape particulière. Cette remarque est valable pour tous les dérivés du Tableau 1 dont la valeur de I_d implique le transfert d'un nombre d'électrons compris entre 2 et 4 (voir plus bas).

Lorsque les groupes TsO sont liés au même atome (**1a**) ou à deux atomes de carbone vicinaux (**1b**) la constante I_d est pratiquement égale à la constante observée pour la réduction d'une seule fonction tosyloxy (voir Fig. 2), à savoir: $I_d \simeq 3,0\text{--}3,3$ pour un

Tableau 1. Potentiels de réduction polarographique^{a)} dans le milieu diméthylformamide – $Bu_4NClO_4(0,1M)$ ^{b)}

Dérivés	$-E_{1/2}^{(1)}$	$I_d^{(1)}$	$-E_{1/2}^{(2)}$	$I_d^{(2)}$
TsO(CH₂)_nOTs (1)				
a n = 1	1,927	2,97	2,45	~0,5
b 2	2,055	3,10	2,51	~0,5
c 3	2,139	4,56	–	–
d 4	2,143	4,35	–	–
e 5	2,166	4,95	–	–
f 6	2,162	4,90	–	–
g 10	2,169	4,73	–	–
(2) 	2,068	3,15	–	–
(3) 	2,145	5,04	–	–
(4) TsOCH ₂ CH=CHCH ₂ OTs ^{d)}	2,094	3,38	2,58	0,9
(5) 	2,068	3,16	–	–

a) $E_{1/2}$ en [V] ($\pm 0,004$ V) par rapport au couple Ag/Ag⁺, KCl sat.; I_d en [mA · l · mol⁻¹ · mg^{-2/3} s^{-1/6}].

b) La réduction polarographique des dérivés *mono*-tosyloxylés a également été effectuée en présence de Bu_4NClO_4 (0,1M) et non de Bu_4NI (0,15M) comme indiqué par erreur dans le Tableau 2 de [1b].

c) Mélange du *racémate* et de la forme *méso*.

d) Isomère *trans*; voir Partie expérimentale.

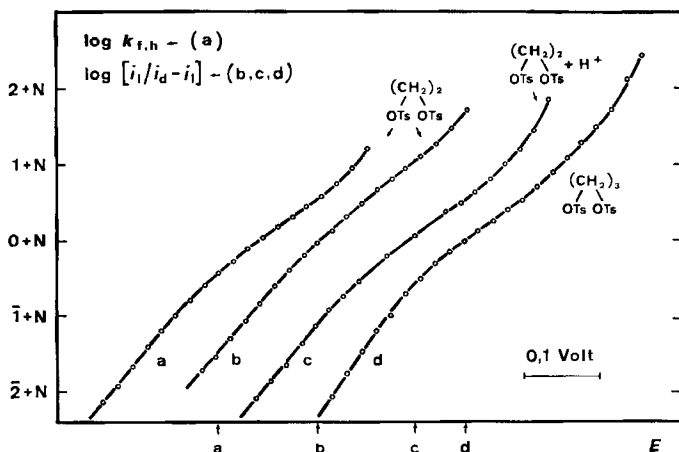
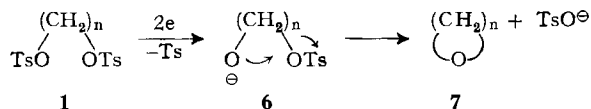


Fig. 1. $\log k_{f,h}$ vs $E(V)$ (courbe a) et analyse logarithmique des vagues polarographiques (courbes b, c, d). La position relative des courbes par rapport aux ordonnées est définie par la valeur du terme N ($a: N = 2$; $b, c, d: N = 0$). La courbe c est associée à la réduction de **1b** en présence de phénol dans le rapport molaire [phénol]/[dépolarisant] = 2. Les repères sont distribués arbitrairement le long de l'échelle des potentiels et indiquent la position des $E_{1/2}$ par rapport aux courbes respectives.

transfert de 2e. Un seul groupe tosyloxy étant réduit on peut postuler la formation d'un anion alkoxy (**6**) suivie de l'élimination du second groupe par l'intervention d'une réaction chimique consécutive, selon le schéma général:



L'existence de ce mécanisme a été vérifiée par électrolyse préparative à potentiel constant (EPC.) de plusieurs homologues du Tableau 1. Les EPC. ont été effectuées dans l'acétonitrile anhydre sans recherche particulière des conditions expérimentales favorables au meilleur rendement en éther cyclique **7** (Tableau 2).

Tableau 2. *Electrolyses à potentiel constant dans l'acétonitrile anhydre – Et₄NOTs^a)*

Dérivés	n ^{b)}	éther cyclique identifié (rdt. %) ^{c)}
1b	1,9	oxyde d'éthylène (85%)
2	1,9	diméthyl-1,2-oxirane (60%)
1c	1,9	d)
3	1,96	d)
1d	1,9	tétrahydrofuranne (46%)
1e	1,9	tétrahydropyranne (14%) ^{e)}
1f	2 ^{f)}	–
4	1,7	–

a) Les raisons pratiques qui ont présidé au choix du milieu sont mentionnées dans la Partie expérimentale. En tant que solvants aprotiques le diméthylformamide et l'acétonitrile ont des comportements polarographiques assez semblables. Nous pensons donc que le passage du milieu Bu₄NClO₄/diméthylformamide au milieu Et₄NOTs/acétonitrile n'invalide pas une confrontation entre les résultats polarographiques et ceux fournis par les électrolyses.

b) Les électrolyses ont été interrompues lorsque le courant cathodique est tombé à 5–8% de sa valeur initiale. Les mesures coulométriques sont effectuées à partir des diagrammes courant-temps, et donc relativement imprécises (n ± 8% Faraday).

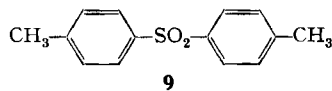
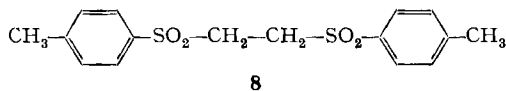
c) Le rendement est calculé à partir du corps de départ mis en jeu.

d) Seules des traces de produits plus volatils que le solvant ont été détectées.

e) Dans le diméthylformamide le rendement a été de 30% (n = 1,9).

f) Dans le méthanol anhydre (~0,05% H₂O) on a mesuré n = 3,7 en accord avec I_d = 6,04 observé polarographiquement dans le même solvant.

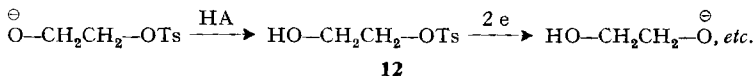
Le ditosyloxy-1,2-éthane (**1b**) a produit de l'oxyde d'éthylène avec un rendement de 85%. A côté de l'acide *p*-toluènesulfonique et d'une faible quantité de toluène(1–2%), deux composés ont été identifiés en quantités équivalentes dans le mélange réactionnel, soit:



La quantité totale de **8** et **9** représente environ 3% de la quantité de **1b** mise en jeu. La réduction d'un mélange des stéréoisomères du ditosyloxy-2,3-butane (**2**) a conduit à un mélange des époxydes correspondants avec un rendement global de 60%.

mation à la surface de l'électrode devrait être suivie de sa réduction immédiate au potentiel de l'EPC.

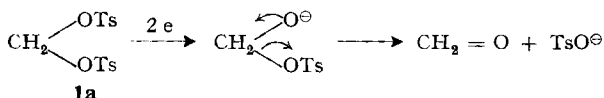
L'accroissement de la vague de **1b** avec la disponibilité protonique H_{eq} (Fig. 4) est vraisemblablement liée à la protonation²⁾ rapide et irréversible de l'ion alkoxy (**6**, $n = 2$) pour donner une molécule de glycol monotosyloxylé (**12**) réductible³⁾:



La vague de **12** est trop proche de celle du corps de départ pour s'en distinguer (voir Fig. 1) et n'entraîne qu'une variation de la hauteur totale.

La présence sur **2** d'un groupe CH_3 en positions 1 et 2 multiplie la vitesse de cyclisation de l'anion *en milieu homogène* par un facteur 10^3 environ [3]. Cet effet est probablement en cause dans la croissance beaucoup moins rapide par rapport à **1b**, du courant de diffusion de **2** en fonction de H_{eq} (Fig. 4): la cyclisation entrant ici en compétition avec la protonation. Toutes choses égales d'ailleurs, le facteur 10^3 pourrait donner un ordre de grandeur du rapport de la vitesse de protonation à la vitesse de cyclisation de l'anion $\text{TsOCH}_2\text{CH}_2\text{O}^\ominus$ dans le voisinage de l'électrode.

Avec le ditosyloxyméthane (**1a**) on assiste également à une élimination concertée d'un groupe TsO^\ominus selon le schéma.



L'apparition d'une seconde vague à $E_{1/2} = -2,45 \text{ V}$ est en accord avec la présence d'aldéhyde formique qui dans le même milieu produit une vague de faible intensité ? $E_{1/2} = -2,41 \text{ V}$. L'addition de phénol ne modifie pas la première vague, ce qui permet de conclure à une vitesse d'élimination rapide du ion tosyloxylate; par contre l'intensité de la seconde vague augmente jusqu'à la valeur $I_d \simeq 2,5$ avec $H_{eq} \geq 2$. La faible valeur initiale $I_d^{(2)}$ et son évolution en présence de phénol est conforme au comportement polarographique des aldéhydes aliphatiques dans le diméthylformamide anhydre [4]. Le polarogramme de **1b** présente également une deuxième vague peu intense, mais qui disparaît rapidement en présence de quantités croissantes de phénol ($H_{eq} \geq 0,5$). On pourrait tenter d'attribuer cette vague à la réduction à un potentiel plus négatif ($E_{1/2} = -2,51 \text{ V}$) de l'anion alkoxyde (**6**, $n = 2$) formé initialement.

Les dérivés du Tableau 1 peuvent être divisés en deux groupes (voir Fig. 2): A) ceux pour lesquels la valeur de I_d est compatible avec un transfert de $2e$, et dont le potentiel de demi-vague accuse un déplacement vers les valeurs positives par rapport au tosyloxylate d'éthyle (**1a, 1b, 2, 4, 5**); B) ceux pour lesquels I_d suggère l'intervention d'un

²⁾ La protonation est ultérieure à la réduction de la fonction TsO car la vague reste caractérisée par un régime de diffusion, indépendamment de la valeur de H_{eq} .

³⁾ A l'aide de la relation $E_{1/2} \sim \rho^* \sigma_R^\ddagger$ donnée dans [1b] et avec $\sigma_{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}}^\ddagger = \sigma_{\text{CH}_2\text{OH}}^\ddagger \cdot 0,36 = 0,20$ on calcule $E_{1/2} = -2,11 \text{ V}$ pour **12**; le facteur 0,36 traduit «l'atténuation» produite par un groupe CH_2 additionnel. La rupture réductrice au niveau de la liaison $\text{Ph}-\text{SO}_2$ telle qu'elle a lieu en milieu aqueux tamponné (voir Discussion dans [1b]) est ici improbable puisque c'est le phénol non dissocié plutôt qu'un proton solvaté qui intervient dans la réaction de protonation.

nombre d'électrons compris entre 2 et 4, et dont les $E_{1/2}$ sont très proches de celui du tosylate d'éthyle. Par exemple, la constante $I_d = 4,56$ du ditosyloxy-1,3-propane (**1c**) indique le transfert de plus de 2e mais reste toutefois en deça de la valeur $I_d \simeq 6$ attendue pour la réduction «simultanée» des deux groupes TsO (voir ci-dessus le comportement de **1e** dans le méthanol). On peut donc considérer le courant moyen observé comme la résultante de plusieurs mécanismes parallèles dont l'importance relative est liée à la structure du dépolarisant.

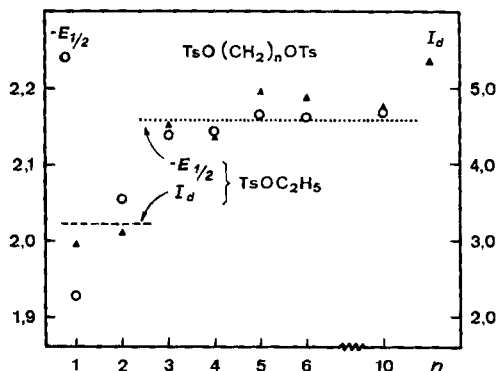


Fig. 2. Distribution des potentiels de demi-vague ($E_{1/2}$) et des constantes du courant de diffusion (I_d) des ditosyloxy- α,ω -alkanes par rapport aux paramètres du tosylate d'éthyle et en fonction du nombre n de groupes méthylènes. Les unités utilisées sont celles du Tableau 1. $n = 1, 2 \rightarrow$ classe A; $n = 3-10 \rightarrow$ classe B (voir Texte).

Les conditions expérimentales de l'EPC. sont très différentes de celles de la polarographie (agitation, concentration des réactifs, ...) et l'absence d'un composé dans les produits finals de l'électrolyse n'implique pas forcément l'absence de sa formation à l'électrode à goutte. A cet égard l'accroissement de la vague de **1c** en présence de phénol (Fig. 4) semble indiquer qu'une fraction au moins des molécules réduites polarographiquement a le temps de cycliser alors qu'on n'identifie pas d'éther cyclique après l'EPC.

L'intervention d'une réaction chimique rapide consécutive à une réduction polarographique réversible se manifeste par un déplacement des $E_{1/2}$ vers les valeurs positives [5], alors qu'une réaction chimique couplée à un transfert électronique totalement irréversible serait sans effet sur la courbe de polarisation [6]. L'analyse des vagues polarographiques d'une part, et l'aspect des voltammogrammes cycliques [2] d'autre part, suggèrent, dans ce travail, la présence d'un système «électrochimique-chimique» totalement irréversible et donc, formellement du moins, indépendant de la vitesse de la réaction chimique couplée (cyclisation).

Au regard du Tableau 1 il n'y a pas de relation simple entre l'évolution des $E_{1/2}$ et la vitesse de cyclisation de l'ion alkoxyde **6** correspondant telle qu'elle est mesurée en milieu homogène⁴); mais il existe une interdépendance évidente avec le nombre d'atomes de carbone séparant les deux fonctions tosyloxy (Fig. 2). Afin de rendre

⁴) Brown & Fletcher [7] ont estimé, par exemple, que la vitesse de formation du tétrahydrofurane est environ 10^3 fois plus rapide que celle de l'oxyde d'éthylène.

compte qualitativement de cette corrélation nous postulons que dans l'étape initiale le corps de départ est adsorbé à la surface de l'électrode (état **a**, Fig. 3) et en examinons les conséquences. Si on attribue un caractère pseudo-cristallin bidimensionnel à la

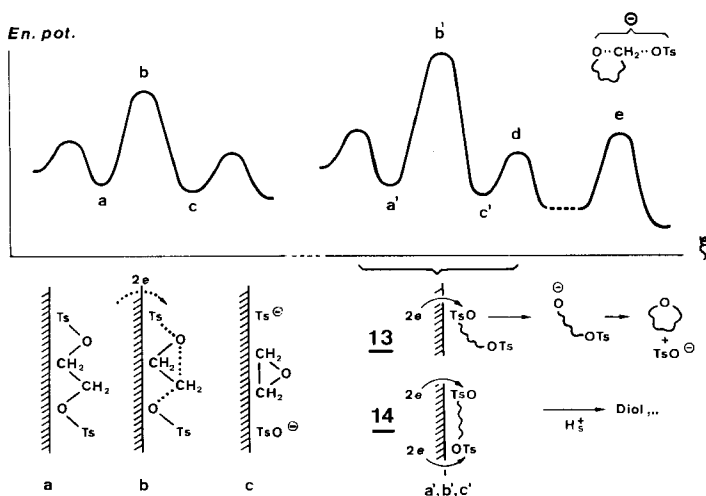


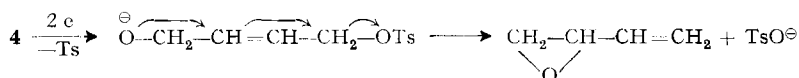
Fig. 3. Représentation schématique du profil des barrières de potentiel le long du « chemin de la réaction » ξ à l'interface électrode-solution. Les hauteurs relatives des barrières sont arbitraires. Les points *a* et *c* représentent resp. des états adsorbés antérieurs et postérieurs au transfert électronique. Le point *b* situe l'état de transition. Dito pour *a'*, *b'*, *c'*; mais sans interaction intramoléculaire entre les groupes TsO.

couche adsorbée [8] on doit imaginer que les chaînes aliphatiques sont déployées « linéairement » en groupes parallèles, ce qui impose une *distance intramoléculaire moyenne entre les groupes TsO plus grande dans la phase adsorbée qu'en solution*. D'un point de vue général cet arrangement (**14**; Fig. 3) est défavorable à une cyclisation des corps adsorbés à l'exception des dérivés ditosyloxylés vicinaux et géminaux pour lesquels la géométrie de l'état initial adsorbé⁵⁾ ressemble à la géométrie de l'état transitionnel d'une réaction d'élimination intramoléculaire (resp. états **a** et **b**; Fig. 3). Dans ces conditions: 1) la cyclisation est facilitée par rapport aux homologues supérieures; 2) la réaction chimique assiste le transfert électronique en abaissant la barrière de potentiel **b** (délocalisation des charges), ce qui en vertu de la relation existant entre $k_{f,h}$ et le $E_{1/2}$ d'un système irréversible entraîne un déplacement du potentiel vers les valeurs positives. Cette approche permet de saisir les conséquences mécanistiques associées au nombre d'atomes de carbone séparant les deux groupes TsO: dès que ce nombre excède 2 la similitude fondamentale entre la géométrie de la phase adsorbée et celle de l'état de transition disparaît. Avec les dérivés non-vicinaux l'éloignement intramoléculaire des fonctions réactives dans la phase adsorbée est propice à la réduction indépendante des fonctions tosyloxy (**14**; Fig. 3) et aux déplacements nucléophiles intermoléculaires. La hauteur de la barrière de potentiel **b'** est dans ce cas proche de celle rencontrée par les

⁵⁾ Si on admet que le plan du noyau aromatique est orienté parallèlement à la surface de l'électrode, la liaison polarisable $\text{SO}_2\text{—O}$ sera probablement dirigée du côté opposé afin de faciliter la localisation de la charge négative sur l'oxygène engagé dans la cyclisation.

dérivés mono-fonctionnels. La valeur des I_d du groupe B (Fig. 2) laisse supposer qu'une fraction des molécules adsorbées n'a en moyenne (agitation thermique) qu'un seul groupe TsO en position adéquate pour un transfert électronique (**13**; Fig. 3). L'ion alkoxyde formé dans ces conditions ne se trouve généralement pas dans une conformation favorable à la cyclisation et: soit se réoriente à l'électrode, soit passe par une étape de désorption avant d'assumer la conformation de l'état de transition en dehors de l'interface électrode-solution (resp. **d** et **e**; Fig. 3). Dans cette circonstance les rendements en produit cyclique iront de pair avec les vitesses relatives de cyclisation en milieu homogène.

Le déplacement intramoléculaire d'une fonction tosyloxy par l'oxygène négatif de l'ion alkoxy peut avoir lieu par l'intermédiaire d'une liaison oléfinique comme le démontrent les paramètres polarographiques de **4**. L'élimination de l'ion *p*-toluène-sulfonate est subordonnée à la migration des électrons π de la double liaison selon:



En présence de concentrations croissantes de phénol l'intensité de la première des deux vagues de **4** varie dans les mêmes rapports que celle de **2** (Fig. 4), ce qui confirme

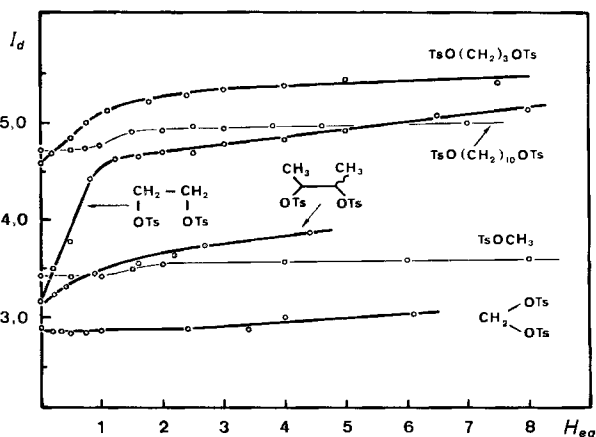


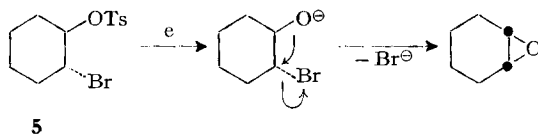
Fig. 4. Variations de la constante du courant de diffusion causées par l'addition d'un donneur de protons. Les valeurs de I_d sont portées en fonction du rapport molaire phénol/dépolarisant (H_{eq}). La courbe du tosylate de méthyle offre un élément de comparaison avec les dérivés mono-tosyloxylés.

la nature du processus à l'électrode; la seconde vague croît plus rapidement que la première et pourrait être associée à la réduction d'un aldéhyde (voir réduction de **1a** et [4]) formé par le réarrangement de l'époxy-1,2-butène⁶⁾, en accord avec les propriétés de ce type de composé [9].

La vague polarographique du *trans*-bromo-1-tosyloxy-2-cyclohexane (**5**) est de même nature que celle des dérivés ditosyloxylés vicinaux. Le potentiel de réduction

⁶⁾ L'époxy-1,2-butène peut être considéré comme irréductible à l'électrode à gouttes puisque dans le diméthylformamide/ Bu_4NClO_4 (0,1 M) l'époxy-1,2-styrène a produit une vague à $E_{1/2} = -2,79$ ($I_d \sim 4,5$), qui est l'extrême limite négative observable.

de la liaison C-Br étant plus négatif⁷⁾ que celui de la fonction TsO d'une part, et le $E_{1/2}$ de **5** étant égal au $E_{1/2}$ de **2** d'autre part, on peut raisonnablement admettre que le transfert électronique se fait sur la fonction TsO avec élimination concertée d'un bromure anionique:



5

En raison de la configuration *trans* favorable⁸⁾, la cyclisation est plus rapide que la protonation et on n'enregistre pas de modification de la vague polarographique en présence de phénol.

Partie expérimentale

Préparation des dérivés. Les tosylates ont été préparés par l'action soit du toluènesulfochlorure-4 sur un alcool en présence de pyridine [11], soit d'un halogénure d'alkyle sur le *p*-toluènesulfonate d'argent dans l'acétonitrile [12].

Dérivés du Tableau 1 préparés selon [11]: **1b**, F. 126°; **1c**, F. 94,5°; **1d**, F. 83°; **1e**, F. 79°; **1f**, F. 77°; **2**, F. 65,5–70° (mélange du *racémate* et de la forme *méso*); **3**, F. 47–52° (obtenu tout d'abord sous forme d'un liquide de haute viscosité cristallisant difficilement); selon [12]: **1a**, F. 121°; **1g**, F. 108–109°; **4**, F. 94–95° (isomère *trans*, identifié par spectroscopie IR.); **5**, F. 41–42° (isomère *trans* préparé à partir du dibromo-1,2 cyclohexane «*Fluka*», identifié par RMN). Les analyses ont été effectuées par le Dr. K. Eder au laboratoire microchimique de la Section de Chimie.

Polarographie. Les polarogrammes ont été enregistrés à 25° sur un appareil *Polarocord Metrohm E261R* avec un temps de goutte de 0,27 s (stillation contrôlée). La caractéristique du capillaire était de 1,644 mg^{2/3} s^{1/6}. Toutes les mesures ont été effectuées dans le N,N-diméthylformamide anhydre (< 0,05% H₂O) en présence de tétra-*n*-butylammonium-perchlorate (0,1M). L'écart-type des potentiels de demi-vague est estimé à ± 0,004 V. La concentration du dépolarisant était comprise entre 0,8 · 10⁻³ et 10⁻³M.

Electrolyses à potentiel constant. Les électrolyses ont été effectuées à 20–25° dans une cuve divisée en deux compartiments par un disque en céramique «*Diapor*» imprégné de gel de silice. La cathode était une surface de mercure et l'anode une plaque de platine; l'électrolyte se composait d'une solution 0,8M de tétraéthylammonium *p*-toluènesulfonate [13] dans l'acétonitrile sec⁹⁾. L'ensemble présentait une résistance d'environ 30 Ohms. Le potentiel cathodique, contrôlé par un potentiostat, était fixé à une valeur correspondant au début du plateau de la vague polarographique. La progression de l'électrolyse était suivie par enregistrement graphique continu de l'intensité du courant en fonction du temps. Le compartiment cathodique était maintenu sous bonne agitation et sous un courant permanent d'azote sec. Des échantillons du gaz ayant traversé la cellule étaient prélevés périodiquement et analysés afin de déceler la production éventuelle de composés gazeux pendant l'électrolyse. Les examens se sont révélés négatifs. La quantité de produit n'ayant pas réagi était déterminée polarographiquement.

La fraction volatile des mélanges réactionnels finals a été examinée par chromatographie en phase gazeuse et la présence de l'éther cyclique attendu vérifiée par comparaison avec un échantillon authentique. La présence de la fonction époxy a également été confirmée par le test de l'oxydation avec l'acide periodique [14]. Seul le résidu solide de l'électrolyse de **1b** a été analysé.

⁷⁾ On estime le $E_{1/2}$ du bromure de cyclohexyle à env. – 2,23 V vs. Ag/Ag⁺ [10].

⁸⁾ Le spectre RMN. de **5** montre que la conformation *trans* est bloquée avec les substituants en positions *équatoriales*.

⁹⁾ Nous avons remplacé le diméthylformamide du milieu polarographique par l'acétonitrile, qui par sa plus grande volatilité facilite le traitement des mélanges réactionnels. Les propriétés intéressantes de Et₄NOTs font que ce composé est largement utilisé en électrochimie appliquée; d'autre part aux concentrations nécessaires il est moins onéreux que le Bu₄NClO₄.

Par recristallisation fractionnée de la phase hydrophobe dans l'éthanol on a isolé les sulfones **8** et **9** (resp. F. 203° et F. 150°), identifiées par l'analyse élémentaire, leur spectre RMN. et leurs propriétés polarographiques.

Nous remercions le Dr. *U. Burger* qui a enregistré et interprété les spectres RMN.

RÉFÉRENCES

- [1] a) *R. Gerdil*, *Helv.* **53**, 2097 (1970); b) *R. Gerdil*, *Helv.* **56**, 196 (1973).
 [2] *P. Yousefzadeh & C. K. Mann*, *J. org. Chemistry* **33**, 2716 (1968).
 [3] *G. Forsberg*, *Acta chem. scand.* **8**, 135 (1954).
 [4] *A. Kirmann, J. M. Savéant & N. Moe*, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* **253**, 1106 (1961).
 [5] *D. M. H. Kern*, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 1011 (1954); *J. Heyrovsky & J. Kuta*, *Grundlagen der Polarographie*, Akademie-Verlag, Berlin, 1965.
 [6] *J. M. Savéant*, Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris, 1966; *J. M. Savéant*, *Bull. Soc. chim. France* **1967**, 471.
 [7] *H. C. Brown & R. S. Fletcher*, *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 1845 (1949).
 [8] *C. N. Reilley & W. Stumm*, dans «*Progress in Polarography*», Vol. 1, éd. P. Zuman, Interscience Publ. New York 1962.
 [9] *Y. Deux*, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* **205**, 285 (1937); *ibid.*, **206**, 1017 (1938).
 [10] *J. Zavada, J. Krupicka & J. Sicher*, *Coll. czechoslov. chem. Commun.* **28**, 1664 (1963); *F. L. Lambert*, *J. org. Chemistry* **31**, 4184 (1966).
 [11] *F. Drahowzal & D. Klamann*, *Mh. Chem.* **82**, 460 (1951).
 [12] *W. D. Emmons & F. Ferris*, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 2257 (1953).
 [13] *M. M. Baizer*, *J. electrochem. Soc.* **111**, 218 (1964).
 [14] *R. Fuchs, R. C. Waters & C. A. Vanderwerf*, *Analyt. Chemistry* **24**, 1514 (1952).

193. Thermal and Photochemical Rearrangements of Divinylcyclopropanes to Cycloheptadienes. – A Model for the Biosynthesis of the Cycloheptadiene Derivatives found in a Seaweed (*Dictyopteris*)

Preliminary Communication

by **Wilhelm Pickenhagen, Ferdinand Näf** and **Günther Ohloff**

Firmenich SA, Research Laboratory, 1211 Geneva 8

Paul Müller and **Jean-Claude Perlberger**

University of Geneva, Department of Organic Chemistry

Dedicated to Professor *Edgar Lederer* on the occasion of his 65th birthday

(20. V. 73)

Summary. The activation parameters of the thermal rearrangements of the *trans*-divinylcyclopropanes **1** and **2**, and of *cis*-divinylcyclopropane **3** to give cycloheptadiene **5** have been determined. In addition it has been shown that *trans*-divinylcyclopropane-cycloheptadiene rearrangements also occur under irradiation by a mercury lamp in benzene at 40°. These low-temperature *in vitro* rearrangements suggest that the biosynthesis of the cycloheptadienes in *Dictyopteris* (dictyopterenes C' and D') may proceed by the same reaction(s).

Introduction. – In the course of a project [1] for the synthesis of unsaturated hydrocarbons isolated from the essential oil of *Dictyopteris* [2], an odoriferous seaweed, the interesting question arose as to whether the presence of 1,4-cyclohepta-