

TRANSPOSITION PHOTOCHIMIQUE DES DERIVES
ALCOYLES DU VINYL-2 DIHYDRO-2,3 FURANNE

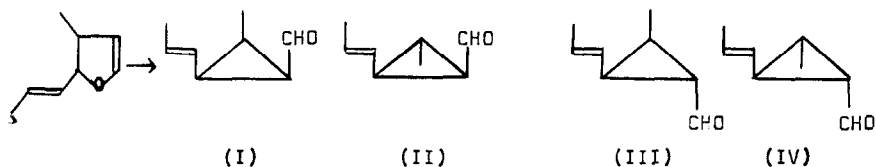
J. Wiemann, Nguyen Thoai et F. Weisbuch

Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie Organique Structurale
8, Rue Cuvier, Paris 5e

(Received 9 June 1965; in revised form 8 July 1965)

Les isomérisations des composés dihydrofuranniques, effectuées en présence d'acides ou de supports polaires, conduisent dans le cas d'un composé dihydrofurannique monosubstitué en 2 à un ion secondaire donnant des dérivés cyclopropaniques; un dérivé disubstitué fournit par l'intermédiaire d'un ion tertiaire un composé carbonylé diéthylénique aliphatique (1), (2), (3) conformément aux prévisions théoriques (4).

Ainsi le méthyl-3 propényl-2 dihydro-2,3 furanne à 270° sur une colonne d'oxyde de zinc donne les méthyl-3 propényl-2 cyclopropane formaldéhyde-1 cis et trans (I), (II), (III), (IV).



Cette non-stéréospécificité de la réaction est une preuve supplémentaire en faveur du mécanisme ionique proposé.

Les dérivés cyclopropaniques sont obtenus aussi par simple passage du produit dihydrofurannique sur des billes de verre chauffées vers 300° (5); il serait difficile d'invoquer un mécanisme ionique dans de tels cas. Nous avons donc cherché à étudier le comportement de la réaction vis à vis d'un agent radicalique.

Le méthyl-3 propényl-2 dihydro-2,3 furanne absorbe à 225 m μ $\epsilon = 1500$ (éthanol).

Nous l'avons irradié en solution dans le cyclohexane dans un récipient en Pyrex en utilisant comme sensibilisateur la benzoprénone à la concentration de 10 %, le Pyrex étant opaque jusqu'à 280 m μ . Après trois jours d'irradiation, nous n'avons obtenu aucune transformation du produit de départ.

Mais dans un récipient en quartz transparent à partir de 190 m μ , nous obtenons, au bout de 90 minutes d'irradiation, 15 % de produit cyclopropanique (dérivés II et IV) attendu et 25 % de produits lourds, dont la structure est encore à l'étude. Nous sommes obligés de conserver ces conditions (rendement faible en cyclopropanique) afin d'éviter une polycondensation ultérieure.

Un exemple de passage d'un tétraphényl dihydrofuranne en dérivé cyclopropanique correspondant par irradiation dans l'ultra-violet a été signalé récemment (7).

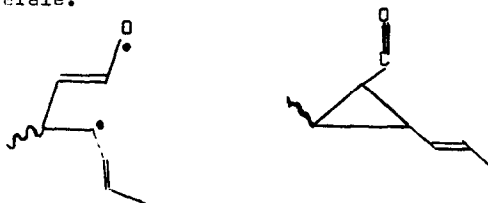
Les dérivés cyclopropaniques III et IV ont été identifiés par chromatographie en phase vapeur comparé aux produits obtenus antérieurement dans la transposition dihydrofurannique sur ZnO(4). Leurs spectres IR et de RMN sont absolument superposables.

Les produits (de départ) dihydrofuranniques étant un mélange où le méthyl et le propényl sont en cis ou en trans par rapport au cycle (8), il est normal que nous obtenions les deux isomères de position du méthyl sur le cycle cyclopropanique. Par contre, nous n'obtenons pas de dérivé trans ou cis méthyl cis propényl cyclopropane formaldéhyde (I), (II), ce qui fait penser à une stéréospécificité de la réaction.

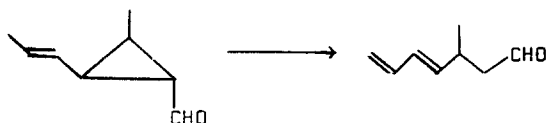
Néanmoins, des isomérisations photochimiques de dérivés cis cyclopropaniques en trans ont été observées (9) (10).

Si on suppose que la réaction débute par une rupture homolytique du C - O avec formation d'un biradical, il ne devrait pas y avoir de véritable différence avec le mécanisme ionique préconisé dans nos précédents mémoires, car ici le radical remplace l'ion, ils sont tous les deux plans.

Une stéréospécificité implique un mécanisme concerté où la position trans du CHO/C=C proviendrait d'un relèvement du pont oxydique sur le cycle fixé par les 4 carbonés par suite de la répulsion des électrons radicalaires et de ceux du système π éthylénique de la chaîne latérale.



Nous obtenons également des traces de produit linéaire, le méthyl-3 heptadiène-4,6 al-1, déjà obtenu lors des isomérisations sur ZnO (4), mis en évidence par C.P.V. dans les premières fractions de distillation du dérivé cyclopropanique. Celui-ci pourrait provenir d'une isomérisation secondaire du dérivé cyclopropanique sous l'influence des U.V.



De telles isomérisations photochimiques avec ouverture du cycle cyclopropanique ont déjà été observées (7).

* La lumière ultraviolette est fournie par une lampe à vapeur de mercure (lampe Hanovia de 450 W, type L 679 A - 36) qui plonge dans la partie interne de l'appareil qui est à double paroi, permettant une circulation d'eau pour le refroidissement de cette lampe.

Références.

- (1) J. Wismann, Sa Le Thi Thuan, Bull.Soc.Chim. 199 (1958)
- (2) J. Wismann, P. Casals et N. Lefebvre, Bull.Soc.Chim. 32 (1962)
- (3) Nguyen Thoai, Thèse Paris (1962) et Bull.Soc.Chim. 225 (1964)
- (4) J. Wismann, Nguyen Thoai et F. Weisbuch, Bull.Soc.Chim. 2187(1964)
- (5) C. Wilson, J.Amer.Chem.Soc. 69, 3052 (1947)
- (6) B.A. Ammitage et C. Wilson, J.Amer.Chem.Soc. 81, 2437 (1959)
- (7) D.W. Boykin et R.B. Lutz, J.Amer.Chem.Soc. 86, 5046 (1964)
- (8) Ch. Elucet, Ann.Chim. 2, 293 (1947)
- (9) G.D. Leonard, P. Wyatt, C.D. DeBoer et N.J. Turro, J.Amer.Chem.Soc. 86, 2432 (1964)
- (10) W. von E. Doering et N. Jones Jr., Tetrahedron Letters 791(1963)