

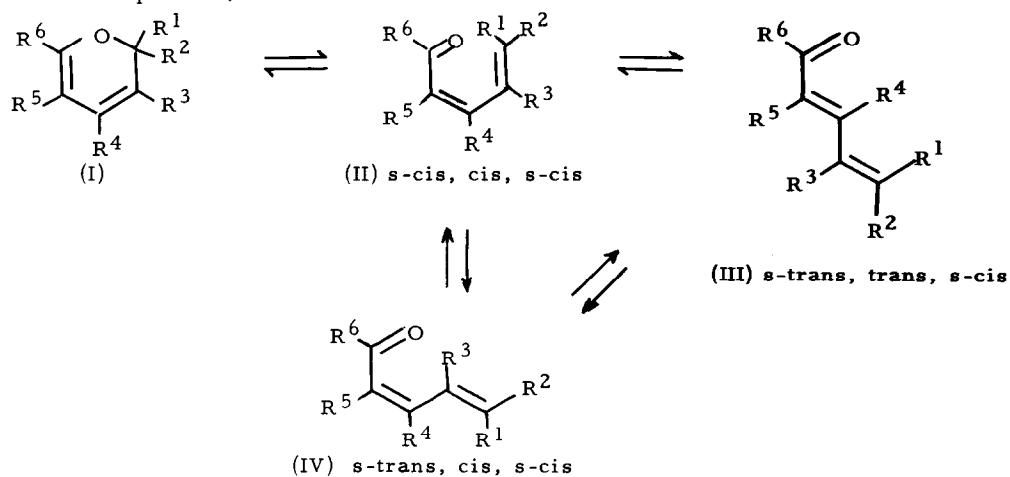
ETUDE DE LA STABILITE RELATIVE DES 2H-PYRANNES ET DES DIENONES CONJUGUEES

MM. André DUPERRIER et Jacques DREUX

Département de Chimie Organique, Laboratoire de Synthèse Organique, E.S.C.I.L.
Faculté des Sciences de Lyon, 43 Bd du 11 Novembre 1918, 69-Villeurbanne- France.

(Received in France 27 June 1970; received in UK for publication 1 July 1970)

A la suite d'une étude sur la préparation des 2H-pyrannes par action des organomagnésiens mixtes sur les sels de trialkoyl-2,4,6 pyrylium (I) ou sur les dialcyl-4,6 pyrones-2 (2,3,4,5), nous avons constaté qu'indépendamment des conditions d'hydrolyse (acide ou neutre) on obtient exclusivement le 2H-pyranne (I). Par contre, dans le cas où les réactifs n'ont pas de substituant en 4, seule la diènone conjuguée (III) est isolée. Si les diènones isolées ont généralement la structure (III) (1,2,3,4), le produit cinétique d'ouverture (II) doit être *cis*, ce qui entraîne son isomérisation en produits présentant un minimum d'interactions:(IV) et surtout (III) (6). Ces équilibres ont été mis en évidence (2,6,7) et étudiés notamment par MARVEL et coll. (7). Ceci nous a conduits à examiner les équilibres entre les isomères (I), (II), (III), et (IV), pour lesquels les interactions des substituants ont été précisées en fonction de leur nature et de leur position.



- a : $R^1, R^3, R^5 = H$; $R^2, R^4, R^6 = CH_3$; b : $R^3, R^4, R^5 = H$; $R^1, R^2, R^6 = CH_3$
 c : $R^3, R^5 = H$; $R^1, R^2, R^4, R^6 = CH_3$; d : $R^1, R^2, R^3, R^6 = CH_3$; $R^4 = H$; $R^5 = C_6H_5$
 e : $R^1, R^4, R^6 = CH_3$; $R^2 = C_6H_5$; $R^3, R^5 = H$; f : $R^1, R^4, R^6 = CH_3$; $R^2 = CN$; $R^3, R^5 = H$

Si par suite des répulsions $R^1 \dots R^4$ les diènones coplanaires (III) et (IV) sont déstabilisées par rapport au 2H-pyranne (I), il n'en est plus de même si R^1 ou $R^4 = H$. Il faut également noter que les interactions $R^1 \dots R^4$ des diènones peuvent diminuer sensiblement par torsion du système conjugué, c'est ce que nous avons observé en examinant les trois diènones (IIIa), (IIIb) et (IIIc). On remarque que la diènone (IIIc) ne peut être obtenue par les méthodes générales signalées précédemment, puisque dans ce cas les réactions donnent directement le 2H-pyranne (Ic). Dans ces conditions, nous avons utilisé la méthode de LACEY (8) qui conduit à un produit cinétique trans (IIIc) par saponification et décarboxylation de l'acétyl-3 triméthyl-4,6,6 dihydro-5,6 pyrone-2.

La non coplanéité de la diènone (IIIc) a été mise en évidence en comparant la valeur de λ_{\max} observée à la valeur calculée. Cette valeur calculée pour (IIIc) a été obtenue en prenant comme référence les λ_{\max} observés de (IIIa) et (IIIb) supposés plans et en les complétant par les incréments de Woodward et Fieser (Tableau I) relatifs aux groupes méthyles qu'il faut rajouter respectivement à (IIIa) et (IIIb) pour obtenir (IIIc).

TABLEAU I

Diènones de référence	$\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ (nm) ϵ valeurs observées	position du méthyle	incrément (nm)	$\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ (nm) calculé pour (IIIc)
(IIIa)	279 (6) 20 000	δ	18	297
(IIIb)	289 (3) 29 000	β	12	301
Moyenne				299

En réalité, on observe (2) pour la diènone (IIIc) : $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}} = 286 \text{ nm}$ (ϵ 16 200), $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}} = 227 \text{ nm}$ (ϵ 6 800). Le déplacement hypsochrome (299-286 = 13 nm) et le dédoublement de la bande indiquent la participation d'une conformation non coplanaire résultant de l'interaction des groupes méthyles (R^1, R^4). Ce gauchissement de la diènone (IIIc) correspond à une diminution de la conjugaison, donc de la valeur de l'énergie de résonance. Cette diminution peut s'évaluer (9, 10) à partir du déplacement hypsochrome observé ($\Delta \nu$), $\Delta E_T = h \cdot \Delta \nu \simeq 4,4 \text{ kcal. mole}^{-1}$. La variation des énergies d'interaction des deux méthyles en 4 et en 6 des formes gauche et coplanaire de la diènone (IIIc) doit être supérieure à la variation de l'énergie de résonance correspondante. On a d'ailleurs observé (11) dans le cas

de la diméthyl-1,8 octaline Δ^{1-9} one-2 pour laquelle les deux groupes méthyles sont coplanaires, une interaction de 5,9 à 6,2 kcal. mole⁻¹.

La répulsion des substituants R¹ et R⁴ doit être à l'origine de l'isomérisation des diènonnes (III) en 2H-tétraalcoyl-2,2,4,6 pyranes (I). En effet, dans les cas où cette interaction a lieu, c'est toujours le 2H-pyrane (I) que l'on isole, cette observation porte sur dix-huit réactions (1,2,3,4,5). Le fait qu'un seul des constituants de l'équilibre (I \rightleftharpoons III) soit isolé dans tous les essais, compte tenu de la précision des méthodes d'analyses et de séparation (5 %) implique une différence d'énergie minimum de l'ordre de 1,7 kcal./mole entre le 2H-pyrane (I) et la diènone (III).

Il est évident que les interactions des substituants en 4 et 6 des diènonnes (III) ne sont à prendre en considération que si le carbone 6 n'est pas substitué par un atome d'hydrogène, ce qui correspond à des 2H-pyranes disubstitués en 2.

Si d'une façon plus générale on examine les autres positions des substituants de la diènone qui peuvent donner lieu à des contraintes du type précédent, on remarque que les interactions des substituants R³ et R⁵ sont également à envisager. C'est ainsi que pour (III_d) (12) on observe $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}} = 301$ nm, alors qu'en prenant la diènone (III_b) comme référence (289 nm) on devrait avoir :

$$\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}} \text{ calculé} = 289 + 10 (\alpha) + 18 (\gamma) = 317 \text{ nm}$$

Le déplacement hypsochrome (317 - 301 = 16 nm) met en évidence un gauchissement de la molécule, ce qui provoque une diminution de l'énergie de résonance (4,3 kcal. mole⁻¹) voisine de celle calculée précédemment. D'autre part, si l'on remarque que l'isomère (IV) présente une interaction alcoyle-carbonyle, on constate que les deux isomères (III) et (IV) sont moins stables que le 2H-pyrane (I) correspondant, effectivement dans cette série les 2H-pyranes (I) sont isolés (12).

Si l'existence d'interactions du type R¹...R⁴ pour la diènone conjuguée interdit son isolement, on connaît des cas où la diènone est plus stable que le 2H-pyrane. C'est ce que l'on observe lorsque l'un des substituants R¹ ou R² participe à la conjugaison dans la diènone et non dans le 2H-pyrane correspondant. Il en résulte une plus grande stabilité des diènonnes, ce qui explique l'isolement de (III_e) (13) et (III_f) (14).

En résumé, l'équilibre ($I \rightleftharpoons III$) est favorable à la formation du 2H-pyranne (I) lorsque la diènone présente des interactions du type $R^1 \dots R^4$ ou $R^3 \dots R^5$. Cependant, dans le cas où R^1 est insaturé, (C_6H_5 , $C \equiv N$) c'est la formation de la diènone qui est favorisée car elle présente le maximum de conjugaison.

REFERENCES

- (1) J. ROYER et J. DREUX, C.R. Acad. Sci. Paris, C, 258, 5895 (1964).
- (2) P. ROULLIER, D. GAGNAIRE et J. DREUX, Bull. Soc. chim. Fr., 689 (1966).
- (3) J.-P. SCHIRMANN et J. DREUX, Bull. Soc. chim. Fr., 3896 (1967).
- (4) J.-P. MONTILLIER et J. DREUX, Bull. Soc. chim. Fr., 3688 (1969).
- (5) A. HINNEN et J. DREUX, Bull. Soc. chim. Fr., 1492 (1964).
- (6) A. DUPERRIER et J. DREUX, à paraître.
- (7) E. N. MARVEL, G. CAPLE, T. A. GOSINK, G. ZIMMER, J. amer. chem. Soc., 619 (1966).
- (8) R. N. LACEY, J. Chem. Soc., 816 (1954).
- (9) E. A. BRAUDE et E. S. WAIGHT, Progress in Stereochemistry, Butterworths Scientific Publications, 1, 126 (1954).
- (10) E. L. ELIEL, N. L. ALLINGER, S. J. ANGYAL, G. A. MORRISON, Conformational Analysis, John Wiley & Sons, 152 et 338 (1965).
- (11) S. K. MALHOTRA et F. JOHNSON, Chem. Comm., 1149 (1968).
- (12) M. TROLLIET et J. DREUX, à paraître.
- (13) G. KÖBRICH et D. WUNDER, Ann. Chem., 654, 131 (1962).
- (14) A. T. BALABAN et C. D. NENITZESCU, J. Chem. Soc., 3566 (1961).