

PHOTOISOMERISATION D'UN DIHYDRO-2,3 FURANNE : OBTENTION DE L'HEXAMETHYL-2,4,4,6,7,7 OXATRICYCLO [4.1.0.0^{2,5}] HEPTANE

Pierre Scribe, Christian Nouet, Joseph Wiemann

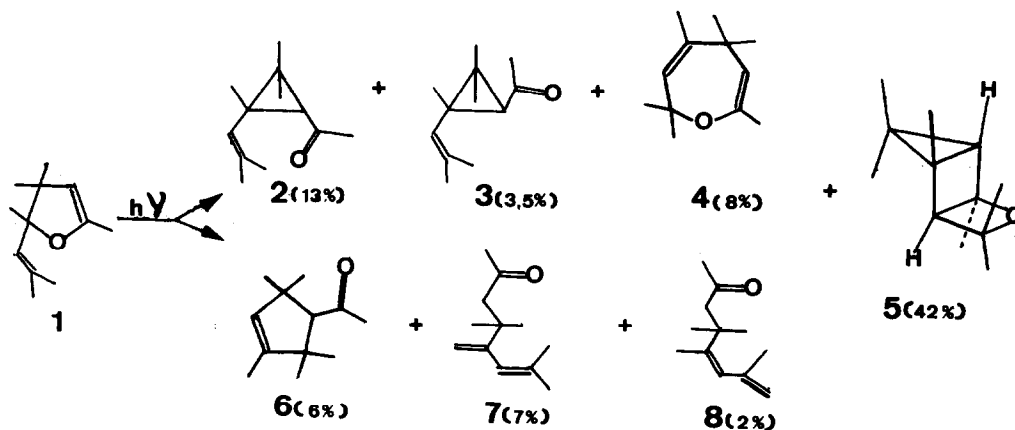
Laboratoire de Chimie Organique Structurale
Faculté des Sciences, Bâtiment F,
9, quai St. Bernard, Paris 5ème.

(Received in France 24 September 1970; received in UK for publication 28 September 1970)

La photoisomérisation des phényl-2 ou vinyl-2 dihydro-2,3 furannes substitués conduit en général aux aldéhydes ou cétones cyclopropaniques qui subissent dès leur formation une photoisomérisation cis - trans (1 à 3).

Dauben et Shaffer ont montré récemment que la photoisomérisation d'aldéhydes isobutényl-cyclopropaniques conduisait de façon réversible aux isobutényl-2 dihydro-2,3 furannes (8). Nous décrivons ici les résultats obtenus dans la photoisomérisation du tétraméthyl-2,3,3,5 isobutényl-2 dihydro-2,3 furanne 1.

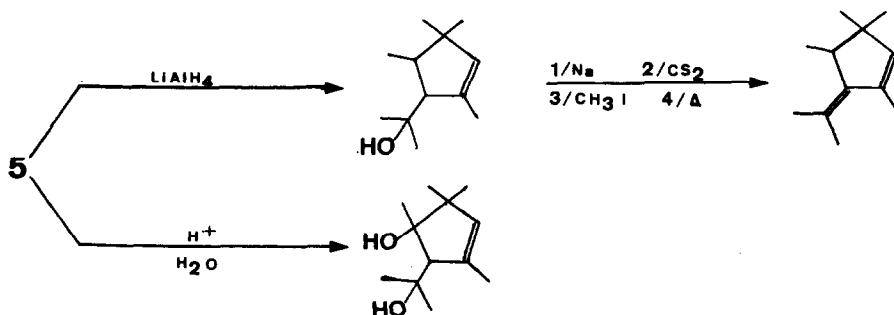
Nous avons isolé sept composés isomères, après irradiation de 1 en solution dans l'éther ($c = 10^{-2}$ Mole), à l'aide d'une lampe Hanovia H.P. Hg 450 W) utilisée sans filtre.



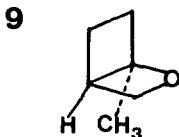
Les spectres de R.M.N. et I.R. de 2 et 3 ont été comparés aux spectres de l'acétyl diméthyl -2,2 isobutényl-3 cyclopropane et leur isomérisie cis ou trans: a été basée sur les critères décrits par Dauben et Shaffer (8). La substance 7 a pu être comparée à un échantillon pur préparé par Wieman, Casals et Lefebvre (9). Les composés 4, 6 et 8 ont les caractéristiques suivantes :

- composé 4 : I.R. : $\nu_{C=C}$ 1690 cm^{-1} - ν_{C-O-C} 987 cm^{-1} - R.M.N. : $\delta = 1,12$, 6H, s ; $\delta = 1,28$, 6H, s ; $\delta = 1,60$, 3H, d, J = 1,2Hz ; $\delta = 1,66$, 3H, d, J = 0,8Hz ; $\delta = 4,5$, 1H, q, J = 0,8Hz ; $\delta = 5,08$, q, J = 1,2 Hz, 1H.
- composé 6 : I.R. : $\nu_{C=O}$ 1709 cm^{-1} - $\nu_{C=C}$ 1660 - R.M.N. : $\delta = 1,02$, 3H, s ; $\delta = 1,06$, 3H, s ; $\delta = 1,24$, 3H, s ; $\delta = 1,28$, 3H, s ; $\delta = 1,57$, 3H, d, J = 1,4 ; $\delta = 2,12$, 3H, s ; $\delta = 2,76$, 1H, s ; $\delta = 4,97$, 1H, q, J = 1,4Hz.
- composé 8 : I.R. : $\nu_{C=O}$ 1710 cm^{-1} - $\nu_{C=C}$ 1630 cm^{-1} - R.M.N. : $\delta = 1,16$, 6H, s ; $\delta = 1,77$, 6H, d, J = 1,3 ; $\delta = 2$, 3H, s ; $\delta = 2,43$, 2H, s ; $\delta = 4,68$, 1H, m ; $\delta = 4,95$, 1H, m ; $\delta = 5,66$, 1H, m.

Le produit majeur est l'oxatricycloheptane 5, dont la structure a été établie par les réactions suivantes :



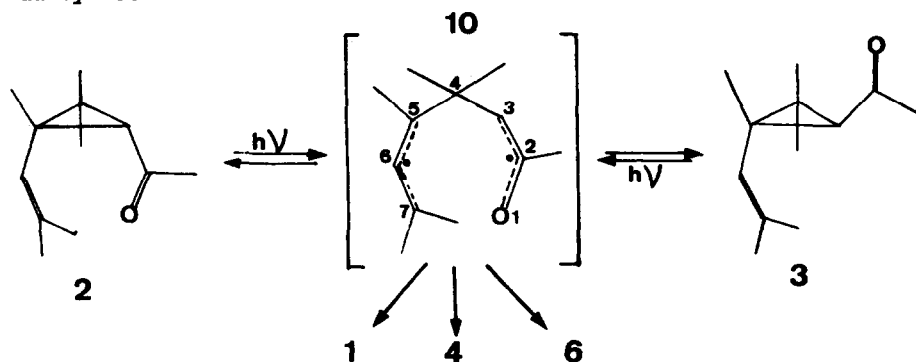
La structure cis-anti-cis a pu être déduite du spectre de R.M.N par comparaison avec les spectres du triméthyl-1,2,2 oxabicyclo [2.2.0] hexane (10) et du méthyl-2 oxabicyclo [2.2.0] hexane, 9, (11).



- composé 5 : R.M.N : $\delta = 0,95$, 3H, s ; $\delta = 1$, 3H, s ; $\delta = 1,23$, 3H, s ;

$\delta = 1,33, 6H, s$; $\delta = 1,42, 3H, s$; $\delta = 1,65, 1H, d, J = 2,5Hz$;
 $\delta = 2,35, 1H, d, J = 2,5Hz$. Le signal du proton en β de l'oxygène sur le cycle oxétanique se situe donc à 2,35 ppm, alors que dans 9 le proton dans la même position résonne à 2,85 ppm. Ce proton subit dans le composé 5 un déplacement de 0,50 ppm vers les champs forts qui ne peut s'interpréter que par un effet d'anisotropie diamagnétique du cycle cyclopropanique.

Compte tenu des résultats antérieurs (1 à 4), il semble bien que la complexité de la photoisomérisation de 1 soit due à des photoréactions secondaires de 2 et 3 d'une part, et de 4 d'autre part. Les composés 2, 3 et 4 ont été isolés et irradiés dans les mêmes conditions expérimentales que le dihydrofuranne de départ. Ils conduisent tous principalement au produit tricyclique 5, mais aussi au mélange des 6 autres composés 1, 2, 3, 4, 6, 7 et 8. La formation du cycle dihydrofurannique par photoisomérisation d'un formyl - ou acétyl - cyclopropane substitué par un groupement insaturé ne semble pas générale. Il n'avait été observé jusqu'alors pour ces composés qu'une seule photoisomérisation cis-trans (2 à 4) pour laquelle l'hypothèse la plus satisfaisante était la formation d'un biradical intermédiaire à partir du triplet $n\pi^*$ du carbonyle (5). Il est donc probable qu'un tel intermédiaire conduise dans le cas présent, soit à l'isomérisation cis-trans, soit aux agrandissements du cycle.



Cette hypothèse permettrait d'expliquer pourquoi Dauben et Shaffer n'ont observé que la formation du dihydro-2,3 furanne correspondant et l'isomérisation cis-trans, après irradiation de l'acétyl diméthyl-2,2 isobutényl-3 cyclopropane. En effet, la présence d'un méthyle sur le site 5 de 10 conduit à deux formes

de radical allylique tertiaire dont les stabilités relatives doivent être très proches, d'où les différentes cyclisations observées en 5-1, 5-3, 7-1 et 7-3. Néanmoins, rien n'indique pour l'instant que la photoisomérisation préliminaire du dihydrofuranne 1 procède par le même intermédiaire, ni même que ce dernier mécanisme ne soit pas concerté (4).

La formation de l'oxatricycloheptane 5 par une photocycloaddition intramoléculaire du carbonyle sur la liaison éthylénique de 2 ne semble pas une hypothèse satisfaisante, car sa structure ne correspond pas à ce que l'on attendrait d'après les règles d'orientation observées dans les réactions de ce type (6). Il est plus probable que 5 résulte d'une photoaddition intramoléculaire de 4 selon un mécanisme qui peut être concerté ou biradicalaire.

Les cétones cyclopropaniques substituées par un méthyle en cis du carbonyle peuvent subir une réaction de Norrish type II (7). Selon ce mécanisme la cétone 3 conduirait à la cétone diéthylénique linéaire 7. L'origine de la cétone 8 n'est pas encore très claire ($7 \xrightleftharpoons{h\nu} 8$); elle pourrait provenir d'une photoélimination d'hydrogène intramoléculaire de la cétone 2, impliquant un état de transition à 8 chaînons.

Références

1. D. W. Boykin et R. E. Lutz, J. Amer. Chem. Soc., **86**, 5046 (1964).
2. J. Wiemann, N. Thoai et F. Weisbuch, Tetrahedron Letters, 2983 (1965).
3. P. Scribe, M.R. Monot et J. Wiemann, Tetrahedron Letters, 5157 (1967).
4. P. Scribe, D. Hourdin et J. Wiemann, Comptes Rendus Ac. Sci. Paris, **268**, C, 178 (1969).
5. G.W. Griffin, J. Covell, R.C. Petterson, R.M. Dodson et G. Klose, J. Amer. Chem. Soc., **87**, 1410 (1965).
6. W.L. Dilling, Chem. Rev., **66**, 373 (1966).
7. W.G. Dauben, L. Schutte et R.E. Wolf, J. Org. Chem., **34**, 1849 (1969).
8. W.G. Dauben et G.W. Shaffer, J. Org. Chem., **34**, 2301 (1969).
9. J. Wiemann, J.F. Casals et N. Lefebvre, Bull. Soc. Chim. Fr., 310 (1962).
10. N.C. Yang, M. Nussim et D.R. Coulson, Tetrahedron Letters, 1525 (1965).
11. R.G. Srinivasan, J. Amer. Chem. Soc., **82**, 775 (1960).