

FORMATION DE DIOXOLANNES PAR ADDITION D'ALDEHYDES AUX YLURES DE CARBONYLE DERIVANT DE GEM-DICYANO EPOXYDES

Albert ROBERT, Jean-Jacques POMMERET et André FOUCAUD

Groupe de Recherches de Physicochimie Structurale,

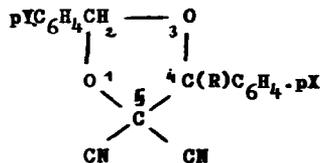
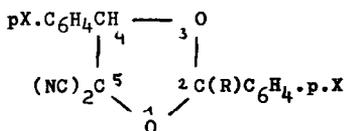
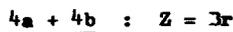
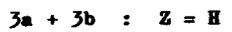
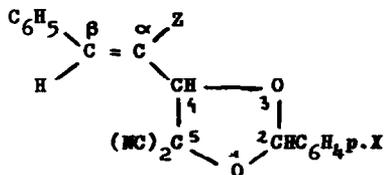
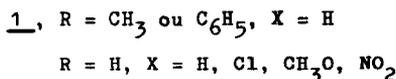
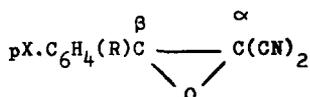
Faculté des Sciences, Avenue du Général Leclerc, Rennes, FRANCE.

(Received in France 6 December 1970; received in UK for publication 11 December 1970)

De nombreux dioxolannes ont été préparés en milieu acide par action d'aldéhydes ou de cétones sur les époxydes (1). Dans tous les cas, le cycle époxyde est ouvert par rupture d'une liaison carbone-oxygène. Ce mode de rupture est également retenu lorsque l'aldéhyde benzotique réagit, en l'absence d'acide, mais à température élevée, sur l'oxyde de tétra-cyanoéthylène (2).

Dans la présente note, nous décrivons un nouveau mode de formation de dioxolannes, par rupture d'une liaison carbone-carbone du cycle époxydique. Nous montrons que la réaction procède par l'intermédiaire d'un ylure de carbonyle.

Par chauffage des époxydes 1 et des aldéhydes benzotiques parasubstitués, cinnamiques ou α -bromocinnamiques, on obtient avec de bons rendements les mélanges de dioxolannes diastéréoisomères, respectivement 2a + 2b, 3a + 3b et 4a + 4b. Dans tous les cas l'isomère le plus abondant a été purifié.



5

L'analyse centésimale, les spectres IR et RMN confirment les structures 2, 3 et 4 et permettent d'exclure des structures telles que 5.

Dioxolannes 2a et 2b : Lorsque R = H, les spectres de RMN montrent que les protons H₂ et H₄ ne sont pas couplés; le proton H₂, en α de deux atomes d'oxygène est plus déblindé que H₄ (2) : δH₂ ≈ 6,3 ppm pour l'isomère le plus abondant et δH₂ ≈ 6,7 ppm pour l'isomère le moins abondant; δH₄ ≈ 5,6 ppm pour l'isomère le plus abondant et δH₄ ≈ 5,45 ppm pour l'isomère le moins abondant.

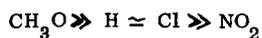
Pour choisir entre les formules 2 et 5, nous avons montré que le proton le plus déblindé (en α de deux atomes d'oxygène) provient de l'époxyde 1, R = H. En effet, lorsque R = CH₃ ou C₆H₅, le signal correspondant au proton le plus déblindé, vers 6,5 ppm, disparaît. En faisant réagir de l'aldéhyde benzoiïque deutérié, sur l'époxyde 1 (R = H, X = Cl), on n'observe plus de singulet vers 5,5 ppm mais seulement deux singulets (d'intensité égale) à 6,20 et 6,62 ppm qui correspondent donc aux protons H₂, des dioxolannes diastéréoisomères 2a et 2b deutériés sur le carbone 4.

Dioxolannes 3a et 3b ou 4a et 4b : L'enchaînement des hétérocycles représenté par les schémas précédents est correct. En effet, en RMN, la multiplicité observée correspond bien à celle attendue : un singulet pour le proton H₂ (δ ≈ 6,20 ppm) un doublet pour le proton H₄ (δ ≈ 5,30 ppm) couplé avec H_α pour Z = H (J_{H₄H_α} ≈ 7,5 Hz) ou avec H_β pour Z = Br (J_{H₄H_β} ≈ 1,2 Hz) un doublet pour le proton éthylénique H_β (δ ≈ 7 ppm) couplé avec le proton H_α en position trans (J_{H_αH_β} ≈ 16 Hz) et enfin un quadruplet pour le proton H_α couplé avec H_β et H₄.

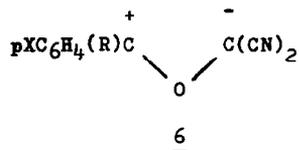
Mécanisme de la formation des dioxolannes 2, 3 et 4

Une attaque électrophile de l'aldéhyde sur l'époxyde se situerait plutôt au niveau de l'oxygène du cycle, qu'au niveau du carbone α, substitué par deux groupes électro-attracteurs. Une telle réaction est exclue puisqu'on observerait alors une rupture carbone-oxygène du cycle et non une rupture carbone-carbone (1).

Une attaque nucléophile de l'aldéhyde sur le carbone β de l'époxyde suivie d'une rupture carbone-carbone est également exclue, d'une part, puisque nous avons montré que les époxydes gem-disubstitués par des groupes électro-attracteurs n'additionnent pas les réactifs nucléophiles en l'absence d'acide (5), d'autre part, puisque l'influence du substituant X sur la vitesse de la réaction est incompatible avec une telle attaque. Ainsi, par exemple, l'aldéhyde para-nitrobenzoïque a totalement réagi avec l'époxyde 1 (R = H, X = CH₃O) après 5 mn à 110° tandis qu'aucune réaction de cet aldéhyde n'est décelée après 72 h à 110° avec l'époxyde 1 (R = H, X = NO₂). La facilité de la réaction suit dans tous les cas la séquence pour X :



Les dioxolannes préparés ne peuvent donc se former que par addition des aldéhydes aux ylures de carbonyles 6.



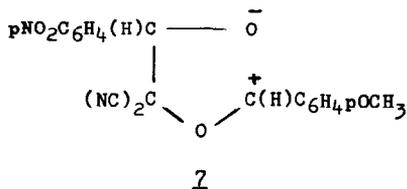
Or, nous savons que, dans les conditions de température où se forment les dioxolannes, les époxydes 1 donnent des réactions de cycloaddition dipolaires-1,3, par exemple avec le maléate ou le fumarate de méthyle (6) et la vitesse de la réaction dépend de la nature du substituant X, selon une séquence identique à celle correspondant à la formation des dioxolannes.

La réaction de cycloaddition conduisant aux dioxolannes est fortement influencée par le caractère polaire des réactifs.

a) L'addition des aldéhydes aux ylures 6 a lieu dans un seul sens : celui qui respecte la polarité des réactifs.

b) Pour un même époxyde 1, le pourcentage de dioxolanne formé par rapport à l'époxyde n'ayant pas réagi après 5 h à ébullition dans le toluène dépend de la nature du substituant Y de l'aldéhyde et diminue selon la séquence : $\text{NO}_2 > \text{H} > \text{CH}_3\text{O}$.

Si la cycloaddition reste concertée, comme c'est le cas avec des dipolarophiles tels que le maléate ou le fumarate de méthyle (6), il faut alors admettre que les nouvelles liaisons formées ne se développent pas de façon synchrone (7). La liaison C - C se développant plus vite que la liaison C - O, on explique une réaction plus facile lorsqu'un substituant Y, électro-attracteur (NO_2) peut stabiliser une charge négative partielle qui se développe sur l'oxygène de l'aldéhyde. A la limite, la réaction pourrait procéder par un intermédiaire ionique. Il est intéressant de noter que les deux diastéréoisomères 2a et 2b sont toujours obtenus, sauf lorsque $\text{X} = \text{CH}_3\text{O}$, $\text{Y} = \text{NO}_2$, et c'est dans ce cas qu'un intermédiaire ionique tel que 7, est le plus stabilisé.



Nous avons vérifié que les dioxolannes 2a et 2b ne s'épimérisent pas dans les conditions de leur formation, mais nous ne pouvons pas actuellement affirmer que l'unique dioxolanne 2

obtenu lorsque $X = \text{CH}_3\text{O}$ et $Y = \text{NO}_2$, soit celui thermodynamiquement le plus stable.

c) Nous avons montré que l'aldéhyde p-nitrobenzoïque est plus réactif que le fumarate de méthyle, alors qu'il est bien connu que les réactions de cycloaddition dipolaire-1,3 sont en général plus faciles avec des composés éthyléniques qu'avec des composés carbonylés (7).

D'ailleurs, en utilisant les aldéhydes cinnamique ou α -bromocinnamique, l'addition a lieu exclusivement sur le carbonyle de la fonction aldéhyde. Cependant, les époxydes 1 s'additionnent à la chalcone uniquement sur la liaison éthylénique (8).

Références

* Les époxydes 1 sont préparés par extension d'une méthode de synthèse stéréospécifique, d'époxydes gem-disubstitués par des groupes électroattracteurs (3), (4).

- (1) A. ROSOWSKY dans " Heterocyclic compounds with three and four membered rings ", A. Weissberger, John Wiley, part one, 1964, New-York.
- (2) W.J. LINN et CIGANEK, J. org. Chem., 1969, 34, 2146.
- (3) A. ROBERT, C.R. Acad. Sci., 1966, 263C, 1439.
- (4) A. ROBERT, et A. FOUCAUD, Bull. soc. Chim., 1969, p. 2531.
- (5) A. ROBERT et A. FOUCAUD, Bull. soc. Chim., 1969, p. 2537 et Bull. soc. Chim., 1970, p. 212.
- (6) A. ROBERT, J.J. POMMERET et A. FOUCAUD, C.R. Acad. Sci., 1970, 270C, 1739.
- (7) R. HUISGEN, Angew. chem. Ed. intern., 1963, 2, 633.
- (8) A. ROBERT, Résultats non publiés.