

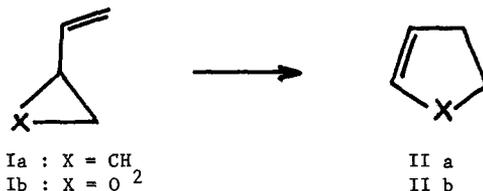
REARRANGEMENT THERMIQUE D'EPOXYDES VINyliQUES

J.C. PALADINI et J. CHUCHE

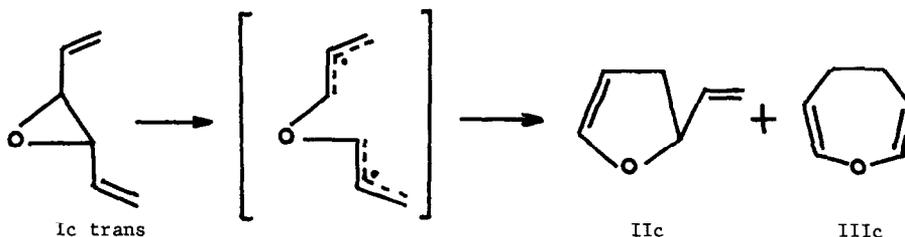
Laboratoire de Chimie Organique Physique
Faculté des Sciences B.P.347- 51.REIMS.

(Received in France 7 October 1971; received in UK for publication 11 October 1971)

Le réarrangement thermique de vinyl cyclopropanes Ia en cyclopentènes IIa a fait l'objet de nombreuses études ces dernières années (1). Bien que les paramètres thermodynamiques soient caractéristiques d'un mécanisme biradicalaire (2), la possibilité d'un mécanisme concerté (3) (sigmatropique-1,3) a été envisagée (3), mais n'a pas encore été démontrée (4).



L'isomérisation du vinyl époxyde Ib en dihydrofuranne IIb est formellement analogue. Les seuls exemples décrits dans la littérature concernant les divinyl-1,2 époxydes (5)(6) ; ainsi le divinyl-1,2 époxyde trans donne le vinyl-2 dihydro-2,3 furanne IIc et la dihydro-oxépine IIIc. Un mécanisme biradicalaire a été proposé pour expliquer ce résultat (5). Nous

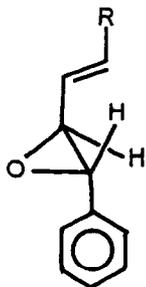


avons montré précédemment que ce mécanisme n'est pas satisfaisant car le dipropényl-1,2 époxyde trans conduit au propényl-2 méthyl-3 dihydrofuranne-2,3 exclusivement cis (6) et à la dihydro-4,5 diméthyl-4,5 oxépine.

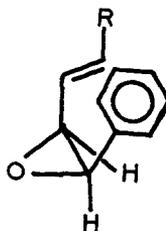
Afin de supprimer la formation compétitive de dihydrooxépine III, nous avons étudié le comportement thermique des composés Id et Ie. Les deux substituants phényl et vinyl abaissent l'énergie de rupture de la liaison C-C époxydique d'environ 26 kilocalories-mole⁻¹ (2 fois 13 kilocalories-mole⁻¹) (7).

Nous avons préparé les époxydes à partir des glycols correspondants. Les isomères cis et trans ont été isolés, soit par distillation fractionnée (Ie), soit par synthèse

stéréospécifique à partir des diastéréoisomères des glycols préalablement séparés (Id)(8). Les spectres de R.M.N. sont en accord avec les structures proposées, l'attribution des configurations cis et trans est basée sur les constantes de couplage entre les protons époxydiques (cis : 4,2 Hz ; trans : 2 Hz) (9).



Id trans : R = H

Ie trans : R = CH₃

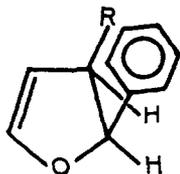
Id cis

Ie cis

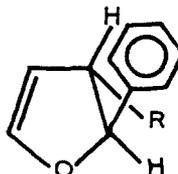
Les réarrangements thermiques sont effectués en phase gazeuse sous une pression de 15 mm de mercure entre 320° et 450°C ; l'époxyde est introduit goutte à goutte au sommet d'un tube de verre rempli de billes de verre.

Nous avons indiqué dans les tableaux I et II les résultats obtenus avec Id cis et Ie trans. Dans tous les cas, à une température inférieure à 450°C, on observe :

- une isomérisation cis-trans des époxydes.
- la formation de composés dihydrofuranniques IIId et IIe (10).

IIe cis : R = CH₃

IIId : R = H



IIe trans

Les isomères IIe cis et trans sont dosés par R.M.N. . A 450°C, il se forme exclusivement les composés dihydrofuranniques.

| T | Id cis | Id trans | IIId |
|-------|--------|----------|------|
| 340°C | 70 | 16 | 14 |
| 380°C | 50 | 28 | 22 |
| 450°C | 0 | 0 | 100 |

TABLEAU I : Isomérisation de Id cis.

| T | Ie trans | Ie cis | IIe trans | IIe cis |
|------|----------|--------|--------------------|----------------------|
| 370° | 16 | 4 | 2 (3) [★] | 78 (97) [★] |
| 450° | 0 | 0 | 4 | 96 |

★ TABLEAU II : Isomérisation de Ie trans.
 ★ Pourcentage relatif de IIe cis et IIe trans.

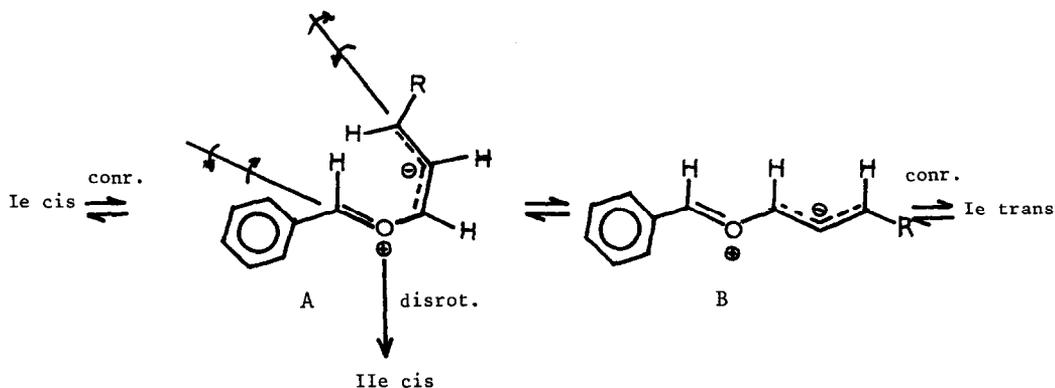
Ainsi Ie trans donne essentiellement (plus de 95%) de composé dihydrofurannique IIe cis, thermodynamiquement le moins stable ; des résultats analogues sont obtenus avec Ie cis (Ie cis à 450°C donne 95,5% de IIe cis, et 4,5% de IIe trans).

Cette grande stéréospécificité ne peut être interprétée ni par un mécanisme biradicalaire, ni par un mécanisme concerté ; le premier processus conduirait soit à un mélange équimoléculaire cis-trans, soit à un mélange enrichi en composé trans, le second mécanisme n'explique pas l'obtention de IIe cis à partir de Ie cis et de Ie trans (6). Nous pensons qu'il est nécessaire d'envisager la formation d'un intermédiaire commun.

Pour expliquer ce résultat, nous proposons le mécanisme suivant :

- ouverture conrotatoire des époxydes et formation des ylures de carbonyle (11)(12) A et B pouvant s'isomériser (14)(15).

- fermeture disrotatoire de l'ylure de carbonyle A conduisant au composé dihydrofurannique cis (système à 6 électrons π)



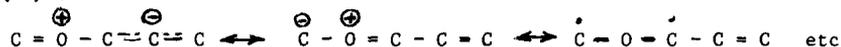
La formation de IIe trans (5% environ) pourrait s'expliquer soit par une isomérisation partielle de la double liaison éthylénique (préalablement trans), isomérisation que nous avons constatée au cours de la distillation fractionnée des époxydes Ie, soit par un mécanisme non concerté.

Des expériences sont actuellement en cours pour tester cette hypothèse : préparation et isomérisation d'époxydes possédant une double liaison éthylénique cis ; par ailleurs, le comportement photochimique de ces époxydes est à l'étude.

REFERENCES

- (1) M.R. Willcott et V.H. Cargle, J. Am. Chem. Soc., 1969, 91, 4.310 (et références citées).
- (2) C.A. Wellington, J. Phys. Chem., 1962, 66, 1671.
- (3) R.B. Woodward et R. Hoffmann, Angew Chem. Ed. Engl., 1969, 8, 781.
- (4) P.H. Mazzochi et H.J. Tamburin, J. Am. Chem. Soc., 1970, 92, 7220.
- (5) E. Vogel et D. Günther, Angew Chem. Int. Ed. Engl., 1967, 5, 385.
- (6) J.C. Pommelet, N. Manisse et J. Chucho, C.R. Acad. Sc., 1970, 270 C, 1894.
- (7) S.W. Benson, "Thermodynamical Kinetics", John Wiley and Sons, 1968.

- (8) J. Chucho, G. Dana et M.R. Monot, Bull. Soc. Chim. Fr., 1967, 3300.
- (9) L.M. Jackman et S. Sternhell "Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry", Pergamon Press, 1969, p. 287.
- (10) P. Scribe et J. Wiemann, Bull. Soc. Chim. Fr., 1971, 2268.
- (11) Thap Do-Minh, A.M. Trozzolo et G.W. Griffin, J. Am. Chem. Soc., 1970, 92, 1402 (et références citées).
- (12) Pour décrire cet ylure, on doit vraisemblablement faire intervenir les formes de résonance suivantes (13) :



- (13) E.F. Hayes et A.K. Siu, J. Am. Chem. Soc., 1971, 93, 2.090.
- (14) A. Robert, J.J. Pommeret et A. Foucaud, C.R. Acad. Sc., 1970, 270 C, 1739.
- (15) Isomérisation analogue d'ylures d'azométhine : R. Huisgen et H. Mäder, J. Amer. Chem. Soc., 1971, 93, 1777.