

Thermolyse des liaisons interne et externe
du cyclopropane en série homofurannique.

J. WOLFHUGEL, A. MAUJEAN et J. CHUCHE.

Laboratoire de Chimie Organique Physique

B.P. -Faculté des Sciences-51062.-REIMS CEDEX (France).

(Received in France 21 March 1973; received in UK for publication 26 March 1973)

DOERING (1) (2) et ses collaborateurs ont observé le réarrangement dégénéré de bicyclo (3-1-0) hexènes (Schéma I). Pour interpréter cette réaction, ils ont proposé la formation intermédiaire d'un biradical et écarté la possibilité d'un processus concerté (2). A notre

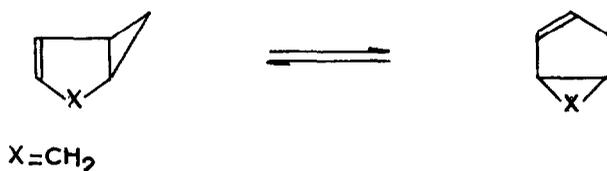
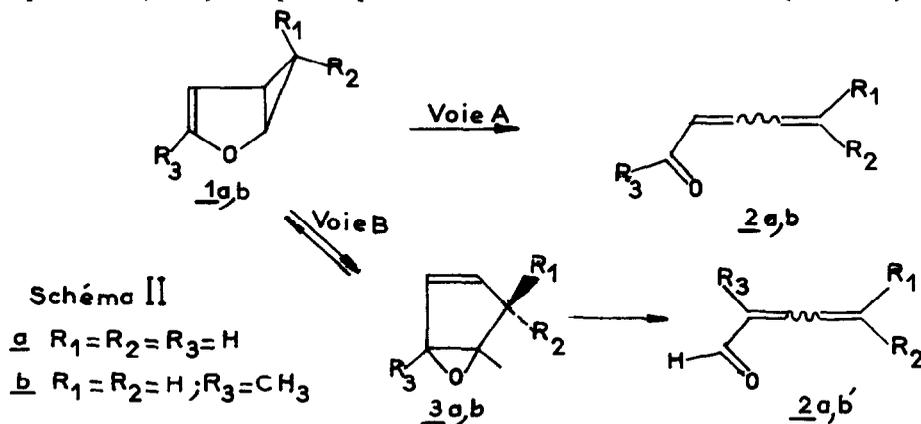


Schéma I

connaissance, il n'existe pas d'exemple de tautomérie de valence de ce type en série hétérocyclique ($X = O; S; N-R$, etc...).

La pyrolyse des homofurannes conduit à des diénals (3) (4) (5) : à priori il n'est pas possible, dans ce cas, d'exclure l'existence d'une tautomérie valencielle puisque nous avons observé la formation du diénal 2a (6) à partir de 1a et que SCHIESS et CHIA ont obtenu ce même diénal mais à partir de l'oxyde de cyclopentadiène 3a (7).

Tous les exemples décrits dans la littérature concernent des homofurannes substitués en position 6, ce qui ne permet pas de différencier les voies A et B (Schéma II). Pour résoudre



ce problème, nous avons synthétisé et étudié la pyrolyse de l'homofuranne 1b substitué en position 3. Par ailleurs, nous avons cherché à préciser le caractère concerté de ces réactions en étudiant le comportement thermique de méthyl-6 oxa-2 bicyclo (3-1-0) hexènes endo et exo (Schéma III).

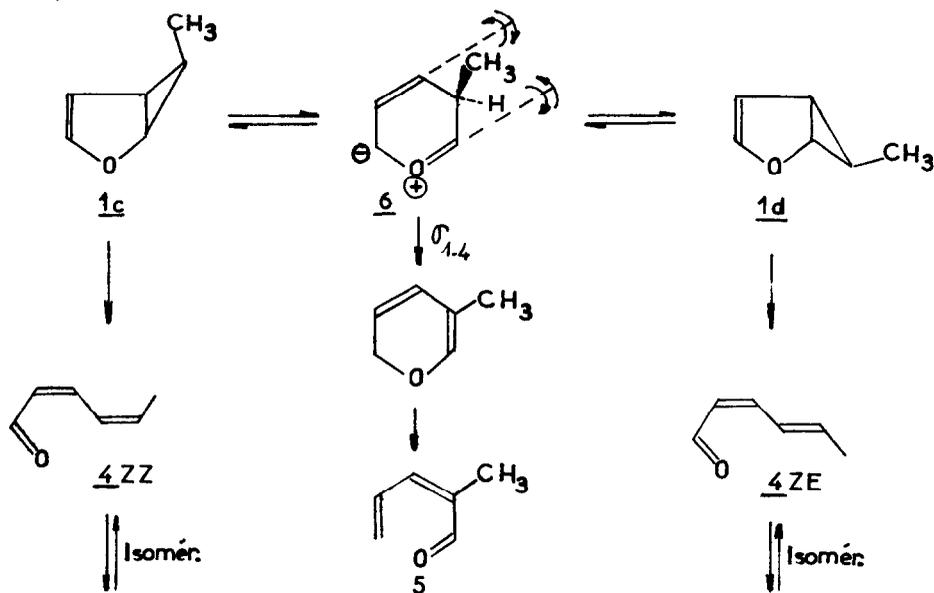


Schéma III

Les composés 1b, 1c et 1d préparés par condensation de diazoalcanes sur les dérivés furanniques en présence de chlorure cuivreux ⁽⁸⁾, seront décrits ultérieurement. Les diastéréoisomères 1c et 1d ont été séparés par chromatographie en phase gazeuse (R.M.N. de CH_3 -6 : 1c : 0,73 p.p.m. et 1d : 0,99 p.p.m.). Les thermolyses en phase vapeur sont effectuées en régime dynamique et sous pression réduite. A 410°C, l'homofuranne 1b donne l'hexadiène-3,5 one-2 (Z) 2b ⁽¹⁵⁾. L'existence d'une tautomérie valencielle semble donc exclue car elle aurait conduit au composé 2b' que nous n'avons pas détecté.

Ce résultat acquis, deux mécanismes pouvaient être envisagés à priori pour expliquer la formation de l'hexadiénone 2b :

- une coupure radicalaire de la liaison externe C_5 - C_6 du cyclopropane
- un mécanisme concerté de type 2a + 2a + 2s permis d'après les règles de

WOODWARD et HOFFMANN ⁽⁹⁾.

La différenciation de ces deux mécanismes devait être possible en étudiant la stéréospécificité de la réaction et en particulier la stéréochimie des liaisons éthyléniques du composé carbonylé. Les résultats obtenus avec 1c et 1d sont rassemblés dans le tableau I. Les structures des diénals 4 ⁽¹⁰⁾ et 5 ont été déterminées par R.M.N. (diénal 5 : δ_{CH_3} = 1,86 p.p.m. ; δ_{H_1} = 10,25 p.p.m. (s) ; δ_{H_3} = 6,70 p.p.m. ; $J_{\text{H}_3\text{H}_4}$ = 11,6 c.p.s., δ_{H_4} = 7,2 p.p.m. ; $J_{\text{H}_4\text{H}_5}$ = 16,2 c.p.s. ; $J_{\text{H}_4\text{H}_5}$ = 9,5 c.p.s.). Nous avons constaté que la stéréochimie de la réaction est indépendante

TABLEAU I.

	Taux d'avancement	Température de pyrolyse	Diénals 4 ^(α) %				Diénal 5	Aldéhyde ^(δ)
			Z-Z	Z-E	E-Z	E-E		
$\frac{1c+1d}{1c+1d}^{(β)}$	40 % ^(γ)	380°C	17	48	3	4	15	13
$\frac{1c+1d}{1c+1d}$	100 %	400°C	15	44	10	5	17	9
$\frac{1c+1d}{1c+1d}$	100 %	420°C	11	39	13	6	19	12

(α) : Dosages effectués par R.M.N. sur les protons aldéhydiques ; (β) : Composition du mélange thermolysé (1c/1d = 60/40) ; (γ) : Composition du mélange récupéré (1c/1d = 33/67) ; (δ) : Aldéhyde de structure non déterminée.

de la configuration du carbone-6⁽¹¹⁾ et qu'une isomérisation endo \rightleftharpoons exo précède la formation des diénals. L'étude cinétique a permis de mesurer l'enthalpie d'activation de ces réactions d'équilibration (endo \rightarrow exo : $\Delta H^\ddagger = 28,4 \text{ kcal.mole}^{-1}$; $\Delta S^\ddagger = 2,8 \text{ cal.d}^{-1}.\text{mole}^{-1}$; exo \rightarrow endo : $\Delta H^\ddagger = 28,9 \text{ kcal.mole}^{-1}$; $\Delta S^\ddagger = 2,3 \text{ cal.d}^{-1}.\text{mole}^{-1}$).

Ainsi, la présence de l'atome d'oxygène modifie considérablement le comportement thermique des systèmes bicyclo (3-1-0) hexéniques. Elle se traduit en particulier par un abaissement d'environ $16 \text{ kcal.mole}^{-1}$ de l'énergie d'activation de la réaction de coupure de la liaison interne C₁-C₅ ($45 \text{ kcal.mole}^{-1}$ pour un dérivé du bicyclo (3-1-0) hexène ⁽²⁾). Ce résultat nous incite à proposer un mécanisme d'ouverture concerté disrotatoire des homofurannes 1c et 1d conduisant au même ylure de carbonyle intermédiaire 6 (Schéma III). La fermeture de 6 selon le même processus permet de rationaliser l'épimérisation observée. L'hypothèse d'un intermédiaire dipolaire de type 6 est étayée d'une part par les résultats obtenus au laboratoire en série vinyl époxyde ⁽¹²⁾, d'autre part par les travaux récemment décrits en série aza-2 bicyclo (3-1-0) hexène ⁽¹³⁾ ⁽¹⁴⁾. En outre on peut rationaliser la formation du diénal 5 par une transposition sigmatropique-1,4 d'hydrogène opérée à partir de l'intermédiaire dipolaire 6. Enfin cet ylure permet d'expliquer pourquoi nous n'observons pas d'équilibre de tautomérie de valence : la formation de l'oxyde de cyclopentadiène suppose une fermeture conrotatoire de l'ylure 6. Ce processus est exclu puisqu'il conduirait à un époxyde trans.

En ce qui concerne la formation des diénals 4, une réaction concertée avec coupure de la liaison externe C₅-C₆ devait conduire aux diénals de configuration ZE et ZZ dans un rapport identique à celui de l'équilibre des épimères 1c et 1d soit ZZ/ZE = 0,49 à 380°C (cf. Tableau I). Nous constatons que les diénals cinétiques sont effectivement prépondérants (rapport : 0,35 à 380°C), mais qu'il se forme également les isomères EZ et EE dont les pourcentages augmentent avec la température. Il est vraisemblable que les isomères ZZ et ZE subissent une isomérisation ultérieure

- soit par l'intermédiaire d'un 2H-pyranne (ZE \rightleftharpoons ZZ) ⁽¹⁶⁾
- soit par l'intermédiaire d'un formylcyclobutène (ZE \rightleftharpoons EZ et ZZ \rightleftharpoons EE) ⁽¹⁷⁾.

Une étude en cours doit nous permettre de préciser le mécanisme de cette isomérisation.

REFERENCES

1. a) W. Von E. DOERING et W.R. ROTH, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1963, 2, 115.
b) W.E. DOERING, J.B. LAMBERT, *Tetrahedron*, 1963, 19, 1989.
2. W. Von E. DOERING et E.K.G. SCHMIDT, *Tetrahedron*, 1971, 27, 2005.
3. G.O. SCHENK et R. STEINMETZ, *Ann. der chem.*, 1963, 668, 19.
4. G. CAUQUIS, B. DIVISIA, M. RASTOLDO, G. REVERDY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, 3022.
5. J. NOVAK et F. SORM, *Chem. Listy*, 1957, 51, 1693.
6. Résultats à paraître.
7. a) P. SCHIESS et H.L. CHIA, *Helv. chim. Acta*, 1970, 53, 485.
b) P. SCHIESS et P. RADIMERSKI, *Angew. chem. Inter. Ed.*, 1972, 288.
8. E. MÜLLER, H. KESSLER, H. FRICKE et H. SUHR, *Tetrahedron Letters*, 1963, 1047.
9. R.B. WOODWARD et R. HOFFMANN, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1967, 5, 385.
10. A. VIOLA et J.H. Mc MILLAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, 92, 2404.
11. On obtient les mêmes résultats en partant de 1c ou de 1d ⁽⁶⁾.
12. a) J.C. PALADINI et J. CHUCHE, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 4383.
b) J.C. POMMELET, N. MANISSE et J. CHUCHE, *Tetrahedron*, 1972, 28, 3929.
13. J.P. BIELLMANN et M.P. GOELDNER, *Tetrahedron*, 1971, 27, 1957.
14. S.R. TANNY, J. GROSSMANN et F.W. FOWLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, 94, 6495.
15. R.M.N. δ_{CH_3} : 2,16 ppm (s) ; δ_{H_3} : 5,96 ppm (d) ; δ_{H_4} : 6,32 ppm (t) ; δ_{H_5} : 7,6 ppm (m) ;
 $\delta_{\text{H}_6} = \delta_{\text{H}_6'}$: 5,48 ppm (m) ; $J_{\text{H}_3\text{H}_4}$: 10,5 cps ; $J_{\text{H}_4\text{H}_5}$: 10 cps ; $J_{\text{H}_5\text{H}_6}$: 9,25 cps. Isomère
trans : R.F. HECK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1963, 85, 3383.
16. a) A.T. BALABAN, G. MIHAI et C.D. NENITZESCU, *Tetrahedron*, 1962, 18, 257.
b) A. SAFIEDDINE, J. ROYER et J. DREUX, *Bull. Soc. chim.*, 1972, 2510.
17. G.A. DOORAKIAN, H.H. FREEDMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, 90, 5310.