

REACTIONS RETRODIENIQUES - I
SYNTHESE DU DIOXA-3,7 BICYCLO [3.3.0] OCTENE-1(5)

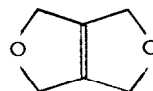
Jean-Louis Ripoll

ERA 391 - Département de Chimie - Université - 14032 Caen Cedex - France

(Received in France 19 March 1974; received in UK for publication 22 March 1974)

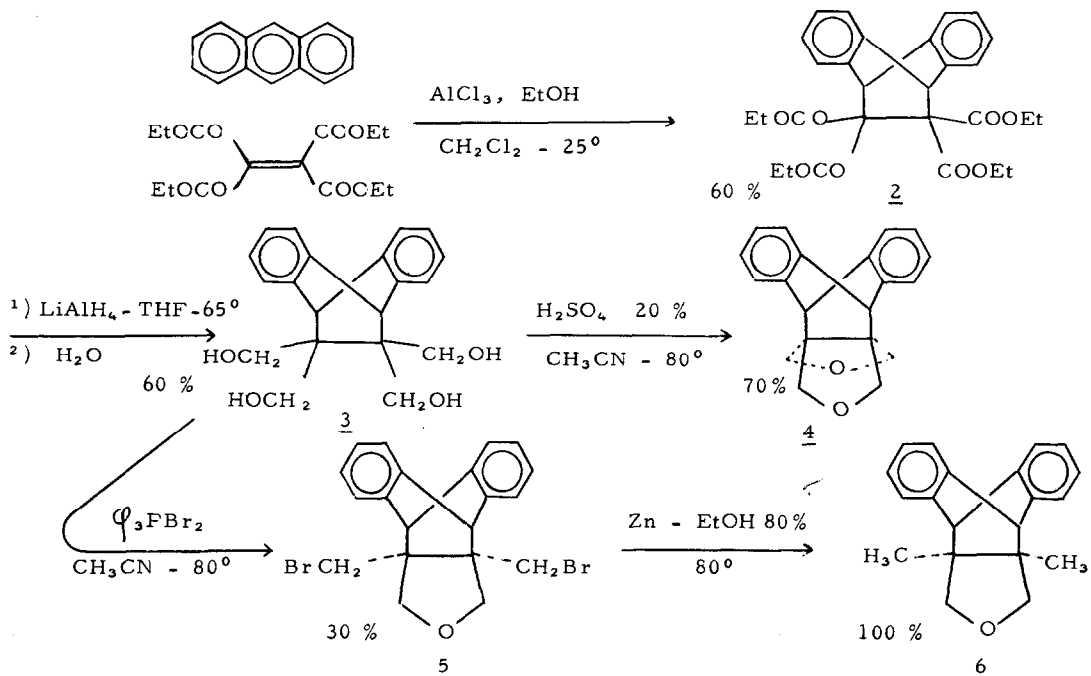
La thermolyse de composés susceptibles de donner lieu à une réaction rétro-diénique (Rétro-Diels et Alder) constitue un moyen d'obtention de molécules insaturées particulièrement intéressant lorsque celles-ci ne peuvent être synthétisées directement (voir 1 à ce sujet). Le domaine d'utilisation de cette réaction a été récemment élargi en opérant sous vide en phase vapeur (2).

Dans le cadre de ce travail, consacré à l'obtention par cette méthode de composés mono-ou polycycliques, nous rapportons la synthèse de dihydro-2,5 furannes symétriquement disubstitués en 3,4 (aucun dialkyl-3,4 dihydro-2,5 furanne non substitué en 2,5 n'est à notre connaissance décrit) et spécialement celle du dioxo-3,7 bicyclo [3.3.0] octène-1(5) (1). La voie thermique utilisée ici permet en particulier d'éviter la migration de la double liaison possible en milieu acide ou alcalin (voir 3 pour les méthodes générales de synthèse des dihydro-2,5 furannes).



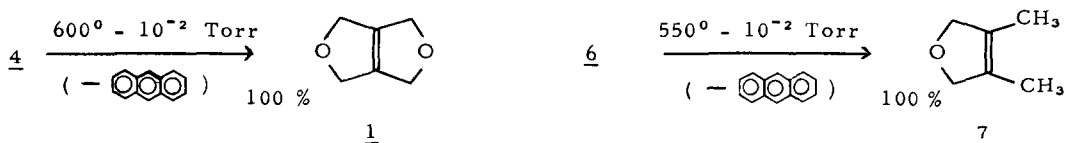
1

La réaction de Diels et Alder de l'antracène sur l'éthylènetétracarboxylate d'éthyle, effectuée à température ordinaire en présence d'éthanolate de chlorure d'aluminium, conduit à l'éthano-9,10 dihydro-9,10 anthracène tétracarboxylate-11,11,12,12 de tétraéthyle (2); F 135°; δ (CDCl₃): 1,19 (t, J 7 Hz, 12H) - 4,02 (quart, J 7 Hz, 8H) - 5,05 (s, 2H) - 7,25 (m sym., 8H). 2, réduit par l'hydruce de lithium aluminium dans le THF, donne l'éthano-9,10 dihydro-9,10 anthracène tétraméthanol-11,11,12,12 (3); F 264°; δ (C₅D₅N): 3,81 et 4,05 (2 d sym., J 11 Hz, 8H) - 4,79 (s, 2H) - 6,2 (4H alcool) - 7,20 et 7,41 (2 m sym., 8H). L'action sur 3 de l'acide sulfurique dilué dans l'acéto-nitrile permet d'isoler le (dihydro-9,10 anthracénylène-9,10)-1,5 dioxo-3,7 bicyclo[3.3.0] octane (4); F 225°; δ (CDCl₃): 3,44 et 3,63 (2 d sym., J 9 Hz, 8H) - 4,05 (s, 2H) - 7,18 (m sym., 8H). D'autre part, 3, traité par le dibromure de triphénylphosphine dans l'acéto-nitrile, donne le bis-bromométhyl-3,4 (dihydro-9,10 anthracénylène-9,10)-3,4 oxa-1 cyclopentane (5); F 303°; δ (CDCl₃): 2,80 et 3,44 (2 d sym, J 10 Hz, 4H) - 3,70 (pic unique, 4H) - 4,66 (s, 2H) - 7,30 (m sym., 8H); la réduction de 5 par le zinc dans l'éthanol aqueux conduit finalement au diméthyl-3,4 (dihydro-9,10 anthracénylène-9,10)-3,4 oxa-1 cyclopentane (6); F 151°; δ (CCl₄): 0,78 (s, 6H) - 3,27 et 3,61 (2 d sym., J 9 Hz, 4H) - 3,78 (s, 2H) - 7,12 (m sym., 8H).



La pyrolyse de **4**, effectuée à 600° sous 10^{-2} Torr selon la technique décrite (2), donne de façon quantitative l'anthracène et le dioxo-3,7 bicyclo [3.3.0] octène-1(5) (**1**) ; F_{114}° ; $\delta(\text{CCl}_4)$: 4,51 (s) ; IR (CCl_4) : bandes principales à 2945, 2875, 2845, 1360, 1055, 990 et 860 cm^{-1} ; spectre de masse (70 ev) : $m/e = 112 (\text{M}^+)$, 83, 81, 55, 53 et 39.

De façon analogue, le composé **6**, pyrolysé à 550° , conduit quantitativement à l'anthracène et au diméthyl-3,4 dihydro-2,5 furanne (**7**) ; $E_{b,50} 122^\circ$; $\delta(\text{CCl}_4)$: 1,61 (s, 6H) - 4,42 (s, 4H) ; IR (film) : bandes principales à 2960, 2905, 2825, 1435, 1250, 1045, 910 et 795 cm^{-1} ; spectre de masse (70 ev) : $m/e = 98 (\text{M}^+)$, 83, 69, 55, 43 et 41.



Nota : tous les composés rapportés ci-dessus ont donné des analyses élémentaires en accord avec leur formule moléculaire. En ce qui concerne les spectres de RMN, les δ sont exprimés en ppm avec SiMe_4 comme référence interne.

Références

- 1/ H. KWART et K. KING ; Chem.Rev. **68**, 415 (1968)
- 2/ J. HASLOUIN et F. ROUESSAC ; C.R.Acad.Sci.(C), **276**, 1691 (1973).
- 3/ H. KRÖPER ; Methoden der Organischen Chemie, Vol. 6/3 ; G. THIEME Ed., Stuttgart 1965 ; p. 592.