

OUVERTURE CONCERTÉE DES ADDUITS DU BIS-BENZYLIDÈNE-1,2 (*E,E*) DIPHÉNYL-3,4 CYCLOBUTANE CIS.  
RECTIFICATION DES STRUCTURES DES PRODUITS DÉRIVÉS.

Jean Rigaudy, Patrice Capdevielle, Suzanne Combrisson et Michel Maumy.

Laboratoire de Recherches Organiques de l'E.S.P.C.I.

(E.R.A. N°170)- 10, rue Vauquelin, 75231 PARIS CEDEX 05.

(Received in France 10 June 1974; received in UK for publication 24 June 1974)

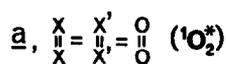
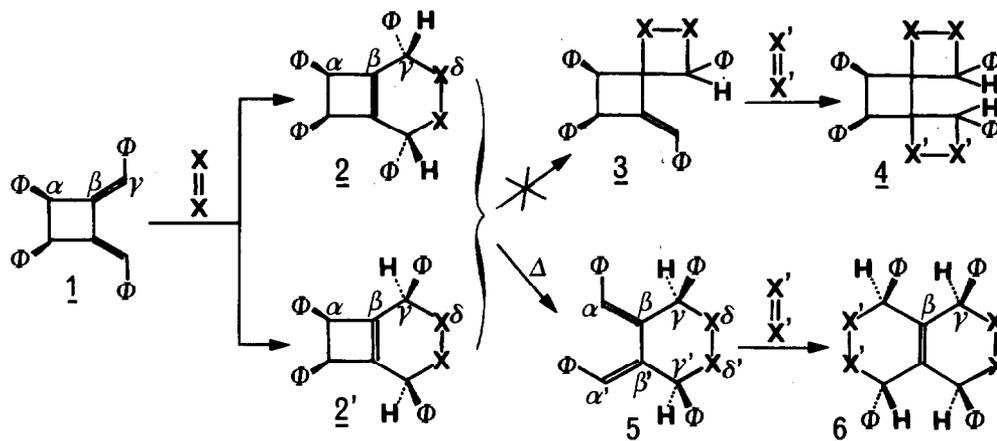
Nous avons montré récemment que le bis-benzylidène-1,2 (*E,E*) diphényl-3,4 cyclobutane cis 1 était susceptible de fixer l'oxygène singulet, ou le tétracyanoéthylène, pour fournir des adduits de type 1-4, 2 ou 2', qui s'isomérisent dès la température ambiante (1). Sur la base des spectres de RMN ( $^1\text{H}$ ) nous avons, ainsi que l'avait fait DEHMLÖW (2) dans le cas de 3b, attribué à l'isomère du photooxyde la constitution d'un dioxétanne spirannique 3a, sa formation paraissant résulter d'une transposition allylique proto-catalysée de 2a. De plus, ce peroxyde stable additionnant très lentement par photooxygénation une seconde molécule d'oxygène, nous avons attribué au diperoxyde formé la constitution d'un bis-dioxétanne 4a.

L'examen des spectres de RMN ( $^{13}\text{C}$ ) de ces divers composés et de nouvelles observations sur leur comportement chimique nous amènent maintenant à réviser notre interprétation du cours de l'isomérisation et par suite à rectifier les constitutions des produits qui en résultent. Il est clair que les adduits 2 ou 2' (a ou b) conduisent en fait, par une ouverture thermique concertée conrotatoire du cyclobutène, à des isomères diéniques (*Z,E*) uniques, 5a et 5b, qui peuvent additionner une seconde fois les philodiènes en donnant les di-adduits de type 1-4 6. En particulier, le diperoxyde précédemment obtenu n'est pas un bis-dioxétanne 4a, mais le diendoperoxyde 6a.

A l'appui des nouvelles structures, on a figuré au Tableau I les positions des signaux ( $^{13}\text{C}$ ) des carbones significatifs. Ces positions ont été attribuées, sauf pour ce qui est des  $^{13}\text{C}$  éthyléniques quaternaires, à l'aide de la technique dite "off resonance", d'après la multiplicité des signaux et la grandeur des couplages résiduels  $^{13}\text{C}$ -H. Les structures spiranniques des types 3 et 4 se trouvent exclues, notamment : par l'absence du nombre prévu de  $^{13}\text{C}$  tertiaires benzyliques, par la présence en surnombre de  $^{13}\text{C}$  éthyléniques tertiaires ou quaternaires et par l'absence des  $^{13}\text{C}$  quaternaires saturés qu'impliquent les jonctions spiranniques.

Le dédoublement du spectre du photooxyde primaire ( $F_{\text{inst.}} 110^\circ\text{C}$ ), qui dénote la présence en proportions voisines des deux stéréo-isomères 2a et 2'a, montre en outre que  $^{16}\text{O}_2^*$ , philodiène peu volumineux, se fixe indifféremment sur les deux faces du diène 1, alors que le TCNE, plus encombrant, conduit à un adduit unique, 2b.

Une confirmation de la nature diénique de l'endoperoxyde 5a, ( $F_{\text{inst.}} 180^\circ\text{C}$ ) isomère commun de 2a et 2'a, est apportée par l'addition de divers philodiènes, et en particulier de la *N*-méthyl-maléimide, dans  $\text{CHCl}_3$  à  $60^\circ\text{C}$ , qui fournit l'adduit unique 6c,  $\text{C}_{35}\text{H}_{29}\text{O}_4\text{N}$ ,



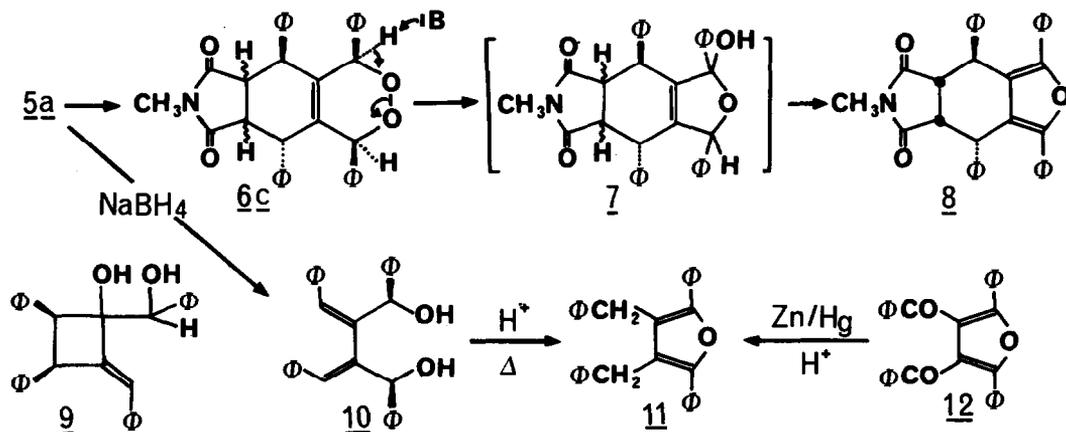
	150 ppm	100	50	$\delta/\text{TMS}$ 0
<u>1</u> [ $\text{CDCl}_3$ , $27^\circ\text{C}$ ]	$\beta+q$	$\gamma$	$\alpha$	
<u>2a</u> + <u>2'a</u> [toluène $d_8$ , $-70^\circ\text{C}$ ]	$\beta+q$ SOLVANT	$\gamma$	$\alpha$	
<u>2b</u> [ $\text{CDCl}_3$ , $27^\circ\text{C}$ ]	$\beta+q$	CN	$\alpha$ $\gamma$ $\delta$	
<u>5a</u> - -	$\beta+q$ $\alpha'$ $\alpha$	$\gamma$ $\gamma'$		
<u>5b</u> - -	$\alpha'$ $\alpha$ $\beta+q$	CN	$\gamma$ $\gamma'$ $\delta$	
<u>6a</u> - -	$\beta+q$	$\gamma$		

TABLEAU I

q = carbones quaternaires benzéniques.

Les signaux des carbones tertiaires benzéniques ne sont pas représentés.

$F_{inst.}$  : 236-237°C (MeOH). Cet adduit comporte manifestement un motif épidoxy-1,4 bisécondaire car l'action successive de  $Et_3N$  et d'un acide le transforme en dérivé furannique 8,  $C_{35}H_{27}O_3N$ ,  $F_{inst.}$  : 227°C (MeOH), du fait de la rupture baso-catalysée du pont peroxyde qui doit conduire au lactol intermédiaire 7 apte à subir ensuite une déshydratation.



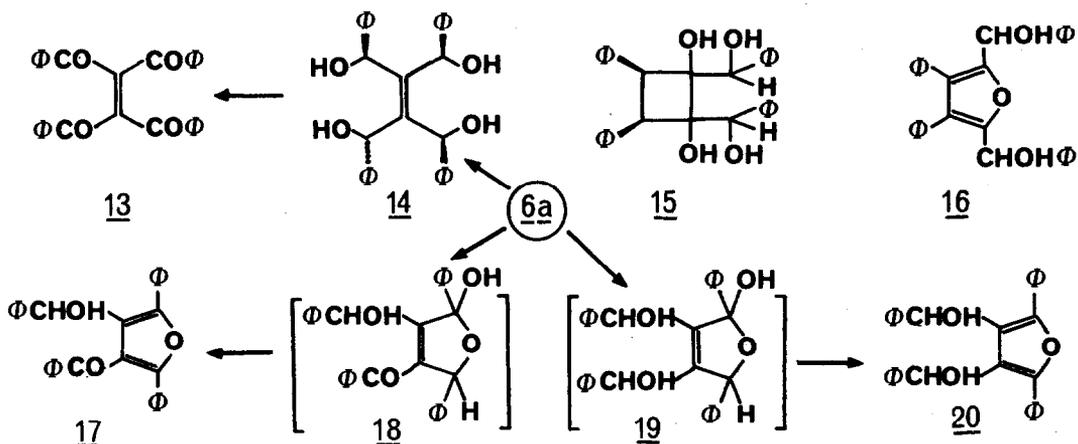
Le diol issu de la réduction de l'endoperoxyde 5a doit posséder la constitution 10. C'est ce que confirment son spectre de RMN ( $^{13}C$ ) et sa transformation sous l'effet de  $HCl/AcOH$  en dibenzyl-3,4 diphenyl-2,5 furanne 11,  $C_{30}H_{24}O$ ,  $F_{inst.}$  142°C (MeOH), qu'on a identifié au produit de réduction selon Clemmensen de la dicétone correspondante 12 qui était connue (3). Le spectre UV de ce diol [dans  $EtOH$ ,  $\lambda_{max.nm}(log\epsilon)$  : 250(4,29)] traduit une absence complète de conjugaison entre les deux motifs styréniques qui explique que la structure 9 ait pu être avancée (1).

L'absence d'une conjugaison notable se retrouve d'ailleurs chez les composés diéniques 5 et justifie sans doute la lenteur de la photo-oxygénation qui mène de 5a au diperoxyde 6a ( $F_{inst.}$  181°C). Ce diperoxyde fournissait par hydrogénation catalytique un tétrol,  $F_{inst.}$  : 142-145°C ( $Et_2O$ ), auquel on attribue maintenant, avec l'appui des données spectrales, la structure dissymétrique 14, et cette nouvelle constitution s'accorde mieux que l'ancienne, 15, avec le passage au tétrabenzoyl-éthylène 13 (3) par oxydation chromique.

L'action des bases telles que  $Et_3N$  sur le diperoxyde 6a provoque une double ouverture, et un traitement ultérieur par  $HCl$  concentré aboutit au benzoyl-3-( $\alpha$ -hydroxybenzyl)-4 diphenyl-2,5 furanne 17,  $C_{30}H_{22}O_3$ ,  $F_{inst.}$  : 164-166°C, probablement par déshydratation d'un lactol intermédiaire du type 18.

On comprend par suite qu'un traitement de 6a par  $LiAlH_4$ , réactif à la fois basique et réducteur, suivi d'une légère acidification, aboutisse par l'intermédiaire de 19, à l'un ou l'autre des deux bis-( $\alpha$ -hydroxybenzyl)-3,4 diphenyl-2,5 furannes diastéréo-isomères 20,  $C_{30}H_{24}O_3$ . L'un de ces diols,  $F_{inst.}$  : 196-197°C, celui qu'on avait isolé antérieurement (voir 1), est très fugace, il se transforme très aisément en l'autre,  $F_{inst.}$  : 162-163°C, en particulier sous l'influence de traces d'acide. Ce dernier diol est d'ailleurs celui qu'on obtient par réduction aux hydrures des dérivés carbonylés 12, 13 et 17. Quant au diol instable,

il s'était vu primitivement attribuer (1) la constitution isomère 16 car un processus vraisemblable justifiait sa formation à partir de 4a et il fondait au même point qu'un diol décrit comme étant 16 (4).



L'ouverture concertée du cycle cyclobuténique chez les photooxydes 2a et 2'a est particulièrement facile, ce qui impose d'opérer à  $-70^{\circ}\text{C}$  lorsqu'on veut les étudier. Elle est par contre moins rapide pour l'adduit du TCNE 2b, et on a vérifié, en UV, à diverses températures comprises entre 334 et  $348,4^{\circ}\text{K}$ , que la cinétique d'apparition de 5b est strictement du premier ordre. Le traitement de ces résultats par la méthode des moindres carrés conduit à l'équation d'Arrhénus  $\log k = 12,1 - 24,4/2,303 \text{ RT}$  avec un coefficient de corrélation supérieur à 0,9999. L'ensemble de ces résultats nous amène à vérifier la facilité d'ouverture que Brauman et Archie avaient déjà constatée pour le diphenyl-3,4 cyclobutène cis (5) en trouvant des valeurs tout à fait comparables aux précédentes ( $\log k = 13,1 - 24,5 / 2,303 \text{ RT}$ ).

#### REFERENCES

- (1) J. RIGAUDY, P. CAPDEVIELLE et M. MAUMY, *Tetrahedron Letters* 1972, p. 4997.
- (2) E.V. DEHLOW, *Chem. Ber.*, 100, 3260 (1967).
- (3) décrits par H. KELLER et H.V. HALBAN, *Helv. Chim. Acta.*, 27, 1253 (1944).
- (4) J. CYMERMAN-CRAIG, M. MOYLE, P. ROWE-SMITH et P.C. WAILES, *Australian J.Chem.*, 9, 391 (1956).
- (5) J.I. BRAUMAN et W.C. ARCHIE, Jr., *Tetrahedron*, 1971, p. 1275.