

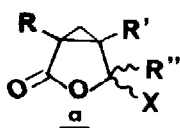
NOUVELLES TRANSPPOSITIONS DE CYCLOPROPYLCARBOCATIONS :  
NOUVELLES VOIES DE SYNTHÈSES DE FURANONES - 2.

S. Benayache, C. Fréjaville, R. Jullien\*  
et M. Wanat

Laboratoire de Chimie structurale Organique. Université Paris-Sud  
Centre Scientifique d'Orsay - 91405 Orsay - France

(Received in France 16 July 1976; received in UK for publication 7 October 1976)

L'intérêt du cyclopropane pour induire des réactions de transpositions (cas des cyclopropylcarbonylcarbocations notamment <sup>2</sup>) nous a incités à effectuer une étude des propriétés de dérivés de type a.



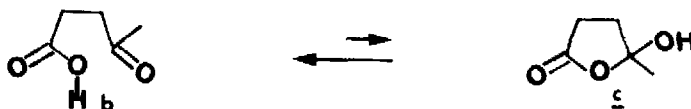
dans ce travail :

R = R' = CH<sub>3</sub>

R'' = CH<sub>3</sub> ou ψ

X = OH, Cl, F, OAc, S-φ.

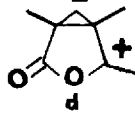
Pour ce faire les dérivés de l'acide diméthyl-1,2 cyclopropanedicarboxylique-1,2, (1 a cis voir schéma) ont été retenus. Les méthyles en 1 et 2 sont en effet susceptibles de favoriser la forme c dans l'équilibre forme ouverte (b) ⇌ pseudodérivé (c) <sup>3a</sup> dont l'exemple le plus simple est donné par l'acide lévulinique <sup>4</sup>.



Effectivement la fréquence IR  $\nu_{\text{CO}} = 1769 \text{ cm}^{-1}$  du pseudo-acide 3a montre qu'il existe pratiquement sous la seule forme cyclique <sup>1a</sup>. Par contre 3f (R'' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> et X = OH dans a) correspond à un équilibre nettement déplacé vers la forme ouverte <sup>1a</sup>. Nous avons donc étudié en milieu acide ces cétoacides ou pseudo acides 3a et 3f aisément obtenus <sup>5a, b et c</sup> par l'action des phényl et méthyl-lithium sur le diacide 1 a cis.

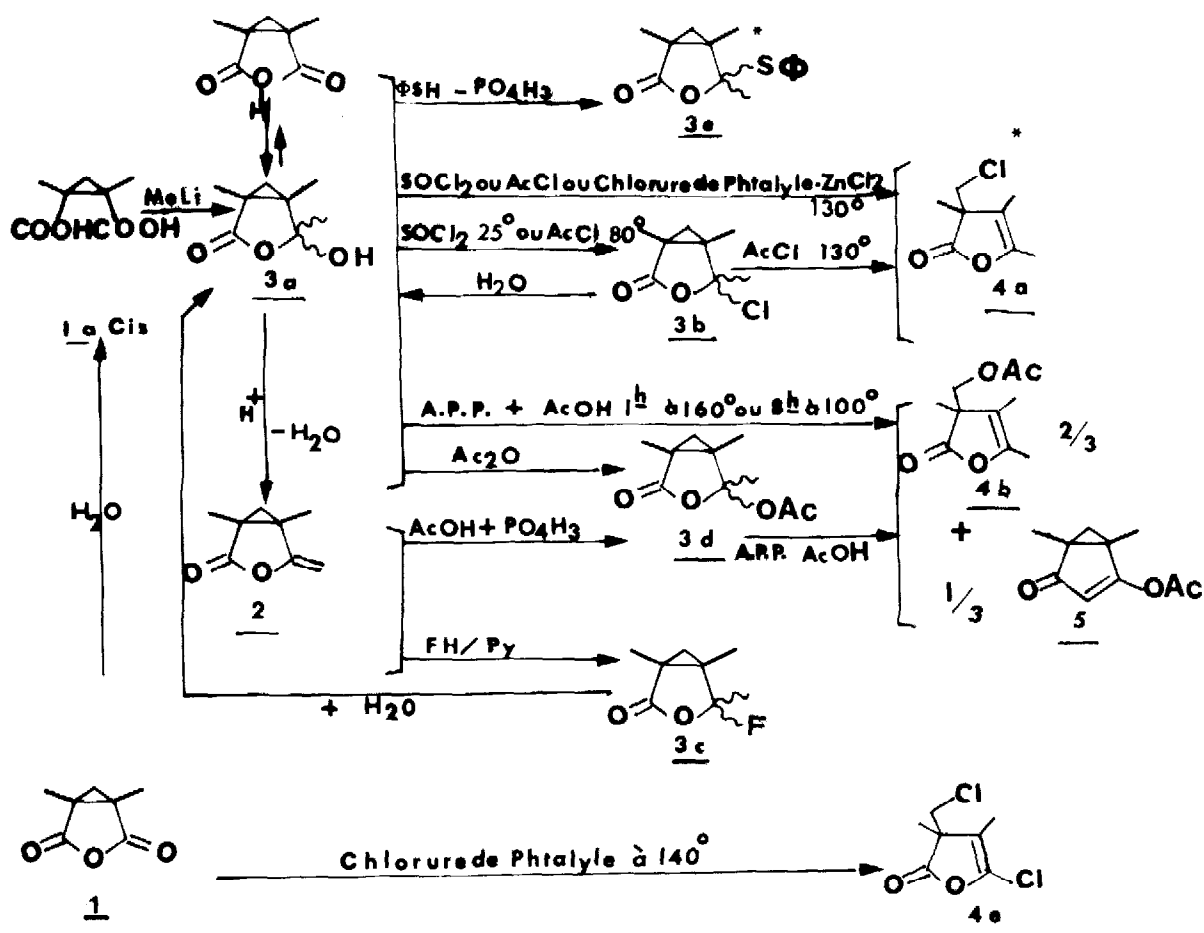
Les résultats sont schématisés page suivante pour 3a et commentés succinctement ci-dessous.

La déshydratation de 3a (dans les conditions d'acidité décrites pour la formation de l' $\alpha$ -angélica-lactone <sup>7</sup>) qui conduit au produit 2 non transposé suggère l'intervention du carbocation intermédiaire d :



Cette indication est confirmée par le passage de 2 à 3d et 3c. La substitution du OH de 3a par un Cl entraîne quelques commentaires : 3a traité soit par le chlorure de thionyle à 80°, soit par le chlorure d'acétyle (en présence de traces de Cl<sub>2</sub>, Zn) conduit à 3b à 80°, mais au dérivé

transposé 4a à 130°. Les résultats de la distillation de 3b sous vide avec déshydrohalogénéation prédominante en 2 et absence de 4a, comparés à ceux qui conduisent au dérivé transposé 4a ci-dessus, suggèrent également un mécanisme ionique de cette transposition : l'élévation de température suffit à ioniser la liaison C-Cl de 3b (produit stériquement gêné) en conduisant au cation d, qui, en présence d'agent de chloration, donne le produit le plus stable 4a. De même les essais d'obtention du dichlorure d'acide diméthyl-1,2 cyclopropanedicarboxylique -1,2, encore plus encombré sous la forme pseudo, ont abouti à 140° à partir de 1 en présence de chlorure de phtalyle à la seule formation de 4e.



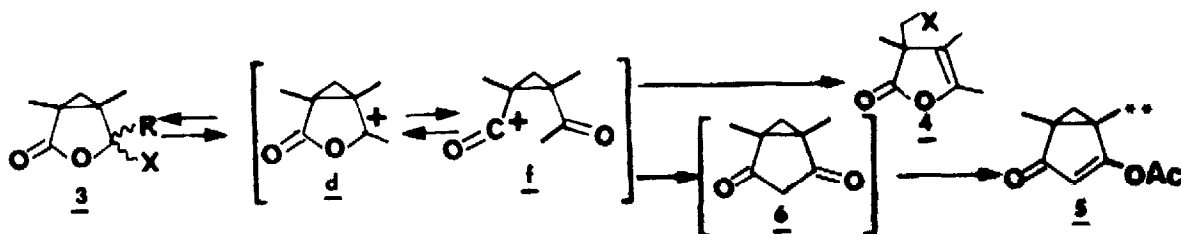
\* Les fréquences infra-rouges ( $\nu_{\text{C=O}}$ ) des dérivés 3b à 3c indiquent la présence des formes décrites sinon exclusivement du moins très largement prédominantes  $1^a$ . Pour 3c seulement, 2 isomères ont été isolés dont l'un a été obtenu pur sur chromatoplaque.

\*\* Les propriétés spectroscopiques condensées dans  $1^b$  sont en faveur des structures proposées.

Par contre des dérivés moins encombrés et vraisemblablement plus stables se transposent moins facilement : l'acétate 3d chauffé à 200° dans l'anhydride acétique en présence d'acide paratoluènesulfonique ne conduit pas à 4b : dans ces conditions, on voit seulement apparaître des traces de 5. Cependant 3d ou 3a traités par l'acide polyphosphorique dans l'acide acétique conduisent à un mélange de produits transposés 4b (~ 2/3) et d'acétate d'énol 5 (~ 1/3). Des prélèvements au cours de cette réaction indiquent que l'acétate 3d est l'intermédiaire qui disparaît au profit des produits 4b et 5.

La transposition décrite ici se rattache aux propriétés des cyclopropylcarbinyl-carbocations<sup>2</sup> : on peut la rapprocher de transpositions connues<sup>2, 8a</sup>, notamment de celles des bicyclo (0,1,3)hexanols-2<sup>8b</sup> et c. En effet, dans des conditions proches de conditions cinétiques (température relativement douce, acidité moindre), on isole les produits 3 non transposés mais les moins stables ; ils sont susceptibles dans le cas de contrôle thermodynamique (présence de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> qui favorise la rupture de la liaison C - O pour les acétates, élévation de température pour les dérivés chlorés) de redonner d et de conduire aux dérivés transposés 4 les plus stables. Notons que la formation de 5 à côté de 4b est une indication que le cation d ou pseudo-cation doit exister en équilibre avec une forme ouverte f. Cette dernière est en effet susceptible de conduire à 5 par acylation intramoléculaire de la forme énol en dione 6, suivie d'acétylation.

Le dérivé phénylé 3f conduit également à des résultats semblables. L'ensemble se résume finalement dans le schéma ci-dessous :



\*\* Pour 3a ou 3d en milieu A.P.P. + AcOH.

En conclusion les dérivés cyclopropaniques difonctionnels de structure cis envisagés ici ont permis en favorisant des formes cycliques de mettre en évidence un type nouveau de transpositions de cyclopropylcarbinylcarbocations. Ces transpositions aboutissent à la synthèse spécifique de furanones-2, diversement substituées.

Nous remercions le Professeur J. JULLIEN pour d'utiles discussions, J. CABARET et F. PEREZ pour les spectres de R.M.N. et de Masse.

## Bibliographie et Notes

1. Caractérisation des produits : par spectres de masse - non décrits ici -, RMN et IR. Sauf précision, les spectres IR ont été effectués en solution dans  $\text{CCl}_4$  et les fréquences données à  $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ . Sauf précision la RMN a été faite en solution dans  $\text{CCl}_4$ , les glissements chimiques donnés en p.p.m. après extrapolation à dilution infinie, avec le TMS comme référence interne, et les constantes de couplage en Hz et en valeurs absolues.
- a) voir 3a pour équilibre lactol  $\rightleftharpoons$  céto acide. 3a  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  : 1764 ;  $\delta \text{CH}_3$  : 1,50, 1,29, 1,29 ;  $\delta \text{CH}_A\text{H}_B$  : 1,05, 0,63 ;  $J_{AB}$  : 4,5 3b  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  : 1802 ;  $\delta \text{CH}_3$  : 1,89, 1,47, 1,36 ;  $\delta \text{CH}_A\text{H}_B$  : 1,17, 0,85 ;  $J_{AB}$  : 4,5. 3c  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  : 1806 ;  $\delta \text{CH}_3$  : 1,61 ( $^3J_{\text{HF}}$  : 17,5), 1,33, 1,33 ;  $\delta \text{CH}_A\text{H}_B$  : 0,97 ( $^4J_{\text{HF}}$  : 2,5), 0,7 ( $^4J_{\text{HF}}$  : 1,5) ;  $J_{AB}$  : 5. 3d  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  : 1806-1757 ;  $\delta \text{CH}_3$  : 2,02, 1,54, 1,3, 1,16 ;  $\delta \text{CH}_A\text{H}_B$  : 1,02, 0,7 ;  $J_{AB}$  : 5. 3e 2 isomères,  $\alpha$  et  $\beta$  ;  $\alpha$  :  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  : 1784 ;  $\delta \text{C}_6\text{H}_5$  : mult. centré à 7,39 ;  $\delta \text{CH}_3$  : 1,58, 1,41, 0,85 ;  $\delta \text{CH}_A\text{H}_B$  : 0,94, 0,5 ;  $J_{AB}$  : 4,5 ;  $\beta$   $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  : 1784 ;  $\delta \text{CH}_3$  : 1,32, 1,36, 1,41 ;  $\delta \text{CH}_A\text{H}_B$  : 0,77, 1,45 ;  $J_{AB}$  : 4,5. 3f  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  : 1770-1686 ; RMN : solvant  $\text{CHCl}_3$  ;  $\delta \text{C}_6\text{H}_5$  : massif vers 7 ;  $\delta \text{CH}_3$  : 1,44, 1,44 ;  $\delta \text{CH}_A\text{H}_B$  : 2,01, 0,89 ;  $J_{AB}$  : 4,5.
- b)  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  de l' $\alpha$  angélicolactone : 1806 3b. 4a  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  : 1799 ;  $\delta \text{CH}_3$  : 1,98 ( $^4J_{\text{HH}}$  : 1), 1,64 ( $^4J_{\text{HH}}$  : 1), 1,25 ;  $\delta \text{CH}_A\text{H}_B$  : 3,66, 3,36 ;  $J_{AB}$  : 11. 4b  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  : 1802-1751 ;  $\delta \text{CH}_3$  : 1,95, 1,95 ( $^4J_{\text{HH}}$  : 1), 1,60 ( $^4J_{\text{HH}}$  : 1), 1,18 ;  $\delta \text{CH}_A\text{H}_B$  : 4,31, 3,83 ;  $J_{AB}$  : 11. 4c  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  : 1819 ;  $\delta \text{CH}_3$  : 1,74, 1,36 ;  $\delta \text{CH}_A\text{H}_B$  : 3,73, 3,41 ;  $J_{AB}$  : 11.
- c) 5  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  : 1819 et 1662 (bande large) ;  $\delta \text{CH}_3$  : 2,31, 1,44, 1,44 ;  $\delta \text{CH}_A\text{H}_B$  : 1,44, 1,04 ;  $J_{AB}$  : 5 ;  $\delta \text{C}=\text{CH}$  : 5,18. 2  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  : 1805 ;  $\delta \text{C}=\text{CH}_2$  : 1695 f (faible intensité) ; 1662 F (forte intensité).  $\nu_{\text{C}=\text{CH}_2}^{\text{CS}_2}$  : 1681 F ; 1646 F ; associée à  $\nu_{\text{C}=\text{CH}_2}$  hors du plan : 832 F (voir 3b pour indication de résonance de Fermi) ;  $\delta \text{CH}_3$  : 1,4, 1,35 ;  $\delta \text{CH}_A\text{H}_B$  : 1,21, 0,88 ;  $J_{AB}$  : 4,5 ;  $\delta \text{C}=\text{CH}_A\text{H}_B$  : 4,55, 4,2 ;  $J_{AB}$  : 2,5.
2. G.A. Olah, P. von R. Schleyer, Carbonium ions Ed. Wiley. Interscience, 3, 1972, H.G. Richey Jr, p. 1235 à 1245 et réf. incluses.
- 3.a) : J. Grove et H.A. Willis, J. Chem. Soc. 877 (1951) ; b) : R.N. Jones, C.L. Angell, T. Ito et R.J.D. Smith, Can. J. Chem. 37, 2007 (1959).
4. K. Auwers et A. Heinze, Ber. 52, 584 (1919).
- 5.a) : G. Maier et T Sayrac, Chem. Ber. 101, 1355 (1968) ; b) G. Maier, Chem. Ber. 98, 2439 (1965) ; c) : L. McCoy, J. Org. Chem., 25, 2078 (1960).
6. G. Bonnavent, M. Causse, M. Guitard, et R. Fraisse-Jullien, Bull. Soc. Chim. Fr., 2468 et 2470 (1964).
7. J.H. Helberger, S. Hulubay et H. Civelekoglu, Ann. Chem., 561, 219 (1949).
- 8.a) : Ralph G. Pearson et Stanley H. Langer, J. Amer. Chem. Soc., 75, 1065 (1953) ; b) : P.K. Freeman, M.F. Grostic et P.A. Raymond, J. Org. Chem., 30, 771 (1965) ; c) : G. Cueille et R. Jullien, Bull. Soc. Chim. Fr., 322 (1972).