

CYCLOADDITIONS (4 + 2) METTANT EN JEU LE CYCLOPENTADIENE CARBOXYLATE DE METHYLE

J.P. NALLET, C. ARNAUD et J. HUET

Laboratoire de Chimie Organique IV, Université Claude Bernard Lyon I, Bâtiment 308,
43, Bd du 11 Novembre 1918, 69621 Villeurbanne, France.

Whereas the (4+2)-cycloaddition of cyclopentadiene and 2-chloroacrylonitrile proceeds without any difficulty, the analogous addition of methyl cyclopentadienecarboxylate with 2-chloroacrylonitrile or vinylacetate proceeds in a low yield, only under precisely defined conditions.

La cycloaddition (4 + 2) du cyclopentadiène sur le chloro-2 acrylonitrile fournit sans difficulté et dans des conditions expérimentales douces les chloro-2 cyano-2 bicyclo (2,2,1) heptènes-5 isomères ^{1,2} avec un rendement de 90%. Par contre, dans des conditions similaires (solutions benzéniques à des températures comprises entre 10 et 60°C), les réactions de Diels-Alder du cyclopentadiène carboxylate de méthyle 1 sur le chloro-2 acrylonitrile et sur l'acétate de vinyle ne se font pas, quels que soient les temps de réaction, les proportions relatives diénophile/diène, les emplois de catalyseurs (comme le tétrafluoroborate de cuivre préconisé par Corey ³ pour une réaction voisine) ; dans chacun de nos essais, seuls les produits de dimérisation du diène 1, connus sous le nom d'esters de Thiele ⁴, sont obtenus. Il est par ailleurs possible de confirmer que le cyclopentadiène et le cyclopentadiène carboxylate de méthyle ont une réactivité différente vis à vis d'un même diénophile : le cyclopentadiène réagit dans des conditions douces sur l'anhydride maléique ⁵ pour donner le composé de cycloaddition avec un rendement quantitatif, alors que dans des conditions également douces ^{4,6}, le cyclopentadiène carboxylate de méthyle ne donne le produit de cycloaddition sur l'anhydride maléique qu'avec un rendement de 40%. Il n'en demeure pas moins que la réaction du cyclopentadiène carboxylate de méthyle sur le chloro-2 acrylonitrile ou sur l'acétate de vinyle devrait être possible.

L'orientation de la réaction dans le sens des cycloadditions attendues demande des conditions opératoires ⁷ répertoriées dans le tableau I. La réaction terminée, le mélange obtenu est refroidi et repris à l'acétone. La distillation sous vide permet d'isoler une huile incolore que l'on traite par la diméthylamine ^{8,9}. Le milieu réactionnel est alors repris par un mélange d'éther et d'HCl dilué. On récupère deux huiles, l'une à partir de la phase étherée (fraction A), l'autre à partir de la phase aqueuse (fraction B). La CPV préparative est nécessaire pour purifier les isomères carbométhoxylés en position 1 et carbométhoxylés en position 6, issus respectivement de la fraction A et de la fraction B. En raison de la dimérisation compétitive du diène, les rendements calculés à partir du mélange 1 et 2 sont relativement faibles et varient quelque peu selon les différents essais effectués. Les résultats inscrits dans le tableau I sont ceux que nous avons le plus souvent obtenus.

Les structures proposées sont en accord avec les résultats observés en I.R., R.M.N. et Spectrométrie de Masse.

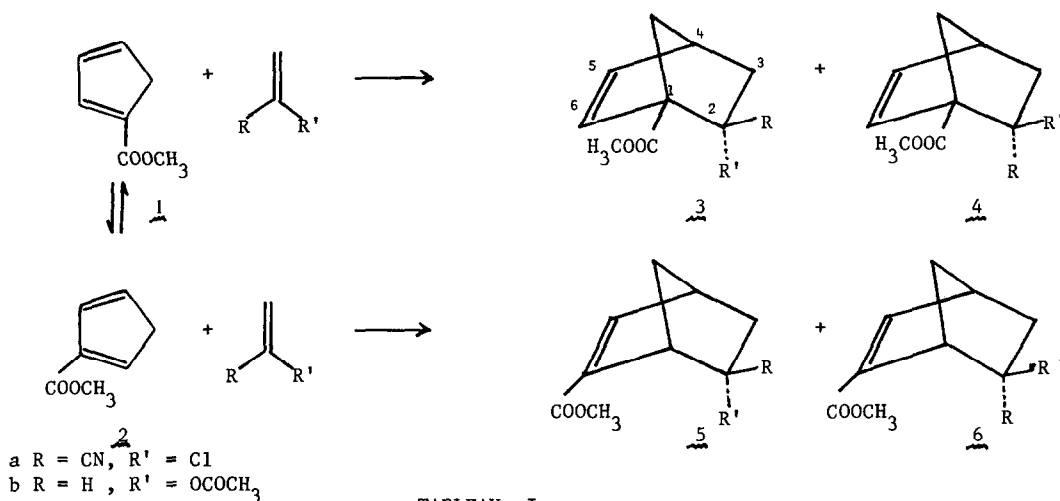


TABLEAU I
Cycloaddition (4 + 2) entre 1, 2 et CH₂ = CRR'

R	R'	diénophile/diène	Temp. (°C)	Temps de réaction	Produits (Rdts globaux)
CN	Cl	4 / 1	130	6 h	<u>3a</u> ou <u>4a</u> ¹⁰ (14%) ; <u>5a</u> ou <u>6a</u> (6%)
H	OCOCH ₃	3,3 / 1	150	6 h	<u>3b</u> (24%) ; <u>4b</u> ¹¹ (8%) <u>5b</u> + <u>6b</u> ¹² (2,5%)

REFERENCES ET NOTES

- H.Krieger, Suomen Kemistilehti, 36, B, 68, (1963) ; Chem.Abstr. 7543 d (1963).
- J.Paasivirta et R.Kuusisto, ibid, 40, B, 291 (1967) ; Chem.Abstr. 95380 q (1968).
- E.J.Corey, H.Koelliker et J.Neuffer, J.Amer.Chem.Soc., 93, 1469, (1971).
- D.Peters, J.Chem.Soc., 1761, (1959).
- O.Diels, K.Alder, Ann., 460, 98 (1928).
- G.L.Grunewald, D.P.Davis, J.Org.Chem., 43, 3074, (1978).
- On ajoute au milieu réactionnel 60 mg d'hydroquinone pour 40 mmol du composé 1.
- A 0°C pendant 14 heures. Méthode utilisée par Peters pour d'autres composés.
- D.Peters, J.Chem.Soc., 1037, (1961).
- Les configurations de ces composés n'ont pu être déterminées.
- Lors du piégeage du pic 4b en CPV préparative, nous n'avons pu récupérer qu'un mélange formé de 62% de 3b et 38% de 4b (en raison de la faible proportion en produit 4b et du recouvrement des pics correspondant à 3b et à 4b).
- Les proportions relatives en 5b et 6b sont déterminées par RMN ¹H, 60 Mhz, CD₃COCD₃ sur les protons H₅, H₂ et OCOCH₃ (75% de 5b et 25% de 6b).
Composé 5b (δ ppm, JHz) : 6,92 (d, J = 3,2 ; H-5) ; 5,45 (ddd, J = 8 ; 4 ; 3 ; H₂ exo).
Composé 6b : 7,23 (d, J = 3,2 ; H-5) ; 4,70 (massif non résolu ; H₂ endo).

(Received in France 8 September 1978)