

## EPOXYDES $\alpha,\alpha$ -DISUBSTITUES PAR DES GROUPEMENTS ELECTROATTRACTEURS—VI

### CYCLOADDITIONS DIPOLAIRES-1,3 DES YLURES DE CARBONYLE AVEC L'ACETYLENE DICARBOXYLATE, LE FUMARATE ET LE MALEATE DE METHYLE. ETUDE DE LA STEREOCHIMIE DES PRODUITS OBTENUS

J. J. POMMERET et A. ROBERT

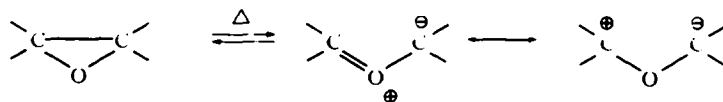
Groupe de recherches de physicochimie structurale, Faculté des Sciences de Rennes, France

(Received in France 16 March 1971; Received in the UK for publication 22 March 1971)

**Résumé**—Les *gem*-dicyano époxydes peuvent être obtenus par action de l'hypochlorite de sodium sur les dinitriles  $\alpha$ -éthyléniques. La thermolyse de ces époxydes donne des ylures de carbonyle qui réagissent selon une réaction de cycloaddition dipolaire-1,3 avec l'acétylène dicarboxylate de méthyle, le maléate ou le fumarate de méthyle. Chaque dipolarophile, maléate ou fumarate, réagit de façon supra-faciale avec l'ylure de carbonyle et donne deux tétrahydrofuranes, dont la stéréochimie est déterminée par RMN. Les interactions secondaires d'orbitales des réactifs rendent compte de la stéréochimie du tétrahydrofurane obtenu de façon prépondérante.

**Abstract**—*gem*-Dicyano epoxides were prepared by the reaction of sodium hypochlorite on the corresponding dicyano-olefins. Thermolysis of these epoxides yields carbonyl-ylids which give 1,3-dipolar cycloaddition with methyl-acetylene dicarboxylate, methyl fumarate, or methyl maleate. Each dipolarophile, maleate or fumarate, reacts in a supra-facial manner with the carbonyl ylid, and gives rise to two tetrahydrofurans the stereochemistry of which is established by NMR. Secondary orbital interactions of reactants explain the stereochemistry of the preponderant tetrahydrofuran.

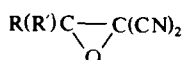
LA PHOTOLYSE ou la thermolyse des époxydes peut théoriquement donner des ylures de carbonyles, dipôles-1,3 stabilisés par octet, susceptibles de réagir avec des dipolarophiles en donnant des réactions de cycloaddition dipolaire-1,3.<sup>1</sup>



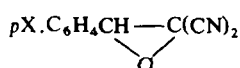
L'oxyde de tétracyano éthylène<sup>2-4</sup> et quelques époxydes bicycliques symétriquement substitués<sup>5,6</sup> ont été jusqu'ici, les seuls époxydes utilisés pour réaliser des réactions de cyclo-additions dipolaires-1,3.

Nous avons pensé que la présence de deux groupements électroattracteurs sur le carbone  $\alpha$  des époxydes est de nature à favoriser la formation d'ylures de carbonyle. Ces ylures de carbonyle offrent un intérêt particulier, puisqu'ils sont dissymétriquement substitués, ce qui permet d'étudier la stéréochimie de leur addition aux dipolarophiles.

Le présent mémoire est consacré à l'addition de l'acétylène dicarboxylate de méthyle, du maléate et du fumarate de méthyle aux époxydes **1** et **2**.



**1**: R, R' = alcoyle ou aryle



**2**: X = H, Cl, CH<sub>3</sub>O, NO<sub>2</sub>

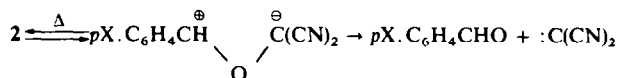
### I, Synthèse et stabilité thermique des époxydes **1** et **2**

Nous avons déjà montré que l'hypochlorite de sodium réagit sur les  $\alpha$ -cyanoacrylates d'éthyle substitués, en donnant de façon stéréospécifique, les époxydes correspondants.<sup>7, 8</sup>

L'action de l'hypochlorite de sodium sur les  $\alpha$ -cyanoacrylonitriles substitués, donne de façon analogue, les époxydes **1** ou **2** dont la structure est en accord avec l'analyse centésimale, les spectres IR et RMN (Expérimentale).

Les époxydes **1** résistent bien à l'action de la chaleur. Ainsi, après 40 h d'ébullition dans le toluène le spectre de RMN du produit obtenu ne permet pas de mettre en évidence de produits de fragmentation, sauf pour le composé (**1**, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = CH<sub>3</sub>), qui, dans ces conditions, donne 7% d'acétophénone.

Les époxydes **2** se fragmentent plus aisément que les époxydes **1** et conduisent aux aldéhydes benzoïques parasubstitués, vraisemblablement selon un mécanisme analogue à celui décrit par Griffin.<sup>9, 10</sup>

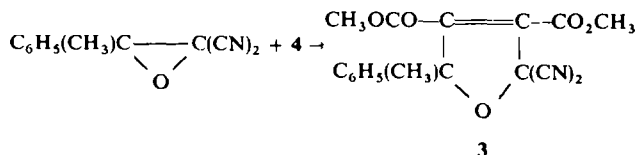


Cependant, l'addition de cyclohexène ou de styrène au milieu réactionnel n'a pas permis de mettre en évidence la formation de dicyano carbène. Il est vrai qu'une telle fragmentation reste en général peu importante (Tableau 1).

Il est intéressant de noter que l'on observe aucune réaction des époxydes **1** ou **2** avec le toluène, alors que ce dernier donne une réaction de cycloaddition dipolaire-1,3 avec l'oxyde de tétracyano-éthylène.<sup>3</sup>

### II. Réaction des époxydes **1** et **2** avec l'acétylène dicarboxylate de méthyle

Les ylures de carbonyle qui dérivent des époxydes sont tétrasubstitués. On pouvait donc prévoir qu'ils donneraient difficilement des réactions de cycloaddition dipolaire-1,3. Seul le dihydrofuranne **3** a pu être préparé à 165° après 12 h de réaction, de l'époxyde (**1**, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = CH<sub>3</sub>) avec l'acétylène dicarboxylate de méthyle **4**



Nous n'avons pas observé de réaction de l'acétylénique **4** avec les époxydes (**1**, R = R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ou C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>) et (**1**, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>, R' = CH<sub>3</sub>). Si on augmente la

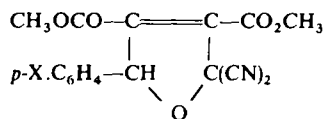
TABLEAU 1. DOSAGE PAR RMN DES PRODUITS DE THERMOLYSE DES ÉPOXYDES 2 (40 h à l'ébullition dans le toluène)

Epoxydes 2	% époxyde non transformé	% aldéhyde formé
H	95	5
Cl	90	10
CH <sub>3</sub> O	55*	45
NO <sub>2</sub>	97	3

\* Le pourcentage d'époxyde 2 (X = CH<sub>3</sub>O) non transformé, est nettement inférieur à 55%. Cette valeur représente le pourcentage d'époxyde restant par rapport à l'aldéhyde présent dans les produits de thermolyse; or, dans ce cas des signaux relativement intenses et correspondant à d'autres produits de thermolyse, non identifiés, sont présents dans le spectre de RMN. La fragmentation plus aisée de l'époxyde 2 (X = CH<sub>3</sub>O) comparée aux autres époxydes 2 peut résulter d'une formation plus facile de l'ylure correspondant (le groupement méthoxy stabilisant une charge positive sur le carbone en  $\alpha$  du groupe phényle).

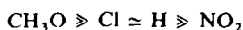
température et le temps de réaction, on observe une polymérisation de l'acétylène dicarboxylate de méthyle.<sup>12</sup>

Les époxydes 2 réagissent plus facilement que les époxydes 1, avec l'acétylénique 4; on obtient avec de bons rendements (Expérimentale) les dihydrofurannes 5



5: X = H, Cl, CH<sub>3</sub>O

Dans les conditions de réaction indiquées au Tableau 2, nous avons déterminé, par RMN, les pourcentages relatifs en époxydes 2 et en dihydrofurannes 5 présents en fin de réaction. On constate que la réactivité décroît avec X, selon la séquence pour X:



La vitesse de formation de 5 peut dépendre à la fois de la réactivité de l'ylure et de sa concentration dans le milieu réactionnel.

Un groupement électrodonneur comme CH<sub>3</sub>O est de nature à faciliter la formation de l'ylure de carbonyle, en stabilisant une charge positive sur le carbone en  $\alpha$  du groupe phényle. Il est intéressant de noter à ce propos que l'époxyde (2, X = CH<sub>3</sub>O) qui

TABLEAU 2. ADDITION DES ÉPOXYDES 2 À L'ACÉTYLÉNIQUE 4 À 110°

Epoxydes 2 X	durée de la réaction	dihydrofurannes 5	époxydes 2
CH <sub>3</sub> O	10 h	100%	0%
Cl	36 h	95%	5%
H	36 h	95%	5%
NO <sub>2</sub>	36 h	0%	100%

subit une fragmentation importante en l'absence de dipolarophile (Tableau 1) est également le plus réactif vis à vis de l'acétylénique 4.

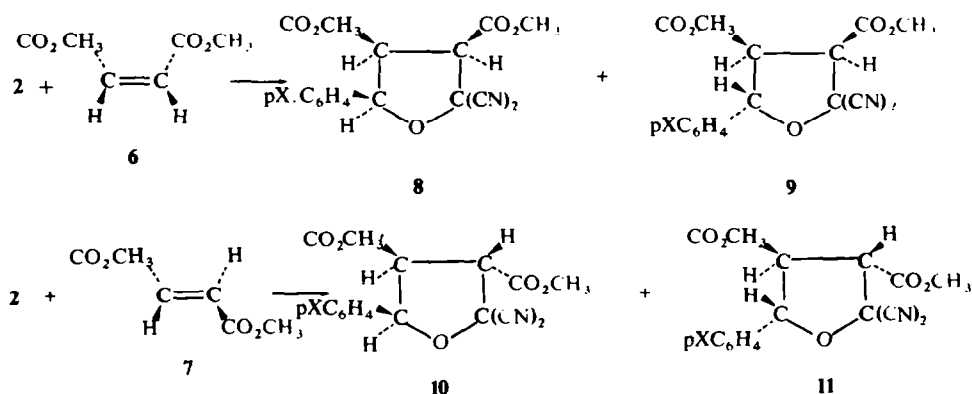
La nature du substituant X peut également influencer sur la réactivité de l'ylure de carbonyle intermédiaire. On connaît, en effet, d'autres dipoles-1,3 dont la réactivité dépend de la polarité des substituants.<sup>11, 13, 14</sup>

### III. Addition des époxydes 2 au maléate et au fumarate de méthyle

Les ylures de carbonyle, obtenus par ouverture thermique des époxydes 2 sont relativement polaires, et il n'est pas évident, *a priori*, que leur addition aux dipolarophiles soit une réaction concertée.<sup>19</sup>

Si la réaction est concertée, elle doit se dérouler selon un processus supra-facial,<sup>19</sup> dont les conséquences stéréochimiques sont prévisibles. Afin de préciser le caractère concerté, ou non, de la réaction des époxydes 2 avec le maléate ou le fumarate de méthyle, nous avons étudié la stéréochimie des produits d'addition.

Les époxydes 2, réagissent vers 110° avec le maléate 6, en donnant un mélange des deux tétrahydrofurannes 8 et 9. Dans les mêmes conditions, les époxydes 2 donnent avec le fumarate 7, un mélange de deux autres tétrahydrofurannes 10 et 11. Par recristallisations du mélange des composés 8 et 9, on purifie l'isomère 8 le plus abondant. De même, le mélange 10 + 11 peut être fractionné par recristallisations et le tétrahydrofuranne 10 le plus abondant est purifié. Lorsqu'un mélange 8 + 9 (X = H ou X = Cl) enrichi en tétrahydrofuranne 9, est chromatographié en couche mince, sur gel de silice, on isole un tétrahydrofuranne pur qui n'est pas le composé 9 comme nous l'avons indiqué dans une note préliminaire,<sup>15</sup> mais le tétrahydrofuranne 11 (X = H ou X = Cl) résultant d'une épimérisation au niveau du carbone 3. Nous avons vérifié que, de la même façon, les tétrahydrofurannes 8 (X = H ou X = Cl) en solution dans l'éther, et en présence de gel de silice, sont épimérisés en tétrahydrofurannes 10. Par contre, dans ces conditions, les tétrahydrofurannes 10 ne subissent aucune épimérisation,



Il est intéressant de noter que le fumarate de méthyle 7 réagit plus vite que le maléate 6 avec les époxydes 2 (Tableau 3). Selon Huisgen, la réactivité plus grande de l'éthylénique trans comparée à celle de son isomère cis caractérise une réaction concertée conduisant à des cycles à 5 ou 6 chaînons.<sup>11</sup> Une réactivité inverse a

cependant été observée lorsque le dipôle est la triphényl nitronne, fortement stabilisée par résonance.<sup>2-</sup>

TABLEAU 3. POURCENTAGE RELATIF EN ÉPOXYDE 2 RESTANT ET EN PRODUITS DE CYCLOADDITION FORMÉS, APRÈS 5 H DANS LE TOLUÈNE À ÉBULLITION

Dipolarophile 6 ou 7	Epoxyde 2 X	Composition du mélange %		
		époxyde	THF 8 + 9	THF 10 + 11
6	H	88	12	—
	Cl	74	26	—
	OCH <sub>3</sub>	34	66	—
7	H	48	—	52
	Cl	48	—	52
	OCH <sub>3</sub>	0	—	100

La structure des tétrahydrofurannes 8, 9, 10 et 11 est établie par RMN (Tableaux 5 et 6).

On attribue aisément le signal qui correspond au proton H<sub>5</sub>, puisqu'il se situe en  $\alpha$  d'un atome d'oxygène, et par suite, est plus déblindé que les protons H<sub>3</sub> et H<sub>4</sub>.

Nous avons montré plus haut que le gel de silice transforme les tétrahydrofurannes 8 et 9 en leurs épimères respectifs 10 et 11. Il est logique de penser que les composés 10 et 11, thermodynamiquement plus stables que 8 et 9, possèdent les deux groupes esters en position trans l'un par rapport à l'autre. Les spectres de RMN sont en accord avec une telle structure; en effet, les protons H<sub>3</sub> et H<sub>4</sub> dans les THF 10 et 11 sont en cis d'un groupement ester tandis que, dans les THF 8 et 9, les protons H<sub>3</sub> et H<sub>4</sub> sont en cis l'un par rapport à l'autre; on remarque que les protons H<sub>3</sub> et H<sub>4</sub> sont plus déblindés dans les composés 10 et 11 que dans les composés 8 et 9. Le déblindage de protons en cis d'un groupe ester est également noté par Texier dans le cas de pyrrolidines semblablement substituées.<sup>16</sup> Pour que les attributions de structure soient complètes, il restait à préciser la configuration relative des carbones 4 et 5 des THF 8, 9, 10 et 11. Notons que le carbone 2 est toujours substitué par deux groupements nitriles et par suite, on peut s'attendre à ce que les protons du groupe ester, portés par le carbone 3, aient un déplacement chimique voisin dans les tétrahydrofurannes 8, 9, 10 et 11. On observe, en effet, un signal situé à 3.90 ppm quelle que soit la structure 8, 9, 10 ou 11 du tétrahydrofuranne; nous l'avons attribué aux protons du groupe ester porté par le carbone 3.

Si on compare les spectres de RMN des THF 8 et 9, on note une différence de blindage de l'ordre de 0.4 ppm, entre les déplacements chimiques des protons du groupe ester porté par le carbone 4. Le blindage des protons d'un groupement ester, en cis d'un groupement phényle, a été observé avec de nombreux composés cycliques (7 et réf. citées) et a récemment été utilisé pour attribuer la structure de pyrrolidine.<sup>24</sup> Nous attribuons la structure 8 aux THF pour lesquels le signal correspondant aux protons du groupe ester porté par le carbone 4, se situe à 3.30 ppm et la structure 9 aux THF pour lesquels ce signal se situe à 3.70 ppm. La configuration relative des carbones 4 et 5 est fixée de façon analogue dans le cas des THF 10 et 11 (Tableau 4).

TABLEAU 4. SPECTRES RMN DES TÉTRAHYDROFURANNES 8 ET 9

THF	X	F (°C)	$\delta(\text{CO}_2\text{CH}_3)$		$\delta(\text{H}_3)$	$\delta(\text{H}_4)$	$\delta(\text{H}_5)$	$J(\text{Hz})$		rapport 8/9
			C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>				$J_{\text{H}_3\text{H}_4}$	$J_{\text{H}_4\text{H}_5}$	
8	H	164-5	3.89	3.32	4.24	3.78	5.60	7.2	6.2	1.5
9	H	*	3.85	3.74	4.08	†	5.75	8	7.5	
8	Cl	155-6	3.87	3.35	4.32	3.73	5.62	7.0	5.6	1.32
9	Cl	*	3.90	3.78	4.11	†	5.73	8.3	6.7	
8	CH <sub>3</sub> O	137	3.83	3.38	4.24	3.74	5.36	6.7	5.5	2.12
9	CH <sub>3</sub> O	*	3.90	†	4.10	†	5.69	8.6	7.9	

\* Composé incomplètement purifié.

† Signaux noyés dans un massif.

TABLEAU 5. SPECTRES DE RMN DES TÉTRAHYDROFURANNES 10 ET 11

THF	X	F (°C)	$\delta(\text{CO}_2\text{CH}_3)$		$\delta(\text{H}_3)$	$\delta(\text{H}_4)$	$\delta(\text{H}_5)$	$J(\text{Hz})$		rapport 10/11
			C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>				$J_{\text{H}_3\text{H}_4}$	$J_{\text{H}_4\text{H}_5}$	
10	H	114-5	3.91	3.25	4.48	4.03	5.66	8.7	8.6	1.63
11	H	101-2	3.90	3.74	4.41	3.70	5.34	10	10	
10	Cl	115-6	3.90	3.30	4.46	4.03	5.64	9.37	8.75	1.7
11	Cl	96-7	3.90	3.74	4.40	3.65	5.31	10	10	
10	CH <sub>3</sub> O	92-3	3.90	3.28	4.47	3.99	5.62	8.3	9	1.7
11	CH <sub>3</sub> O	*	3.87	3.68	4.42	†	5.30	10.5	10	

\* Composé incomplètement purifié.

† Signaux noyés dans un massif.

Nous avons également reporté dans les Tableaux 4 et 5, les valeurs des constantes de couplage  $J_{H_3H_4}$  et  $J_{H_4H_5}$ . Les valeurs observées sont inhabituelles et mettent en évidence des conformations privilégiées pour ces hétérocycles. On note en particulier la valeur élevée de  $J_{H_3H_4}$  dans le cas des tétrahydrofurannes **10** et **11**, où les protons  $H_3$  et  $H_4$  sont en position *trans*. Des valeurs élevées de  $J_{trans}$  sont également signalées pour les diméthoxy-2,5 tétrahydrofurannes<sup>18</sup> ou pour diverses pyrrolidines substituées.<sup>16, 17</sup> On remarque, par ailleurs, que  $J_{H_4H_5, cis} < J_{H_4H_5, trans}$ ; il apparaît donc clairement qu'en l'absence de données précises concernant la conformation de ces tétrahydrofurannes, on ne peut pas utiliser la valeur des constantes de couplage pour déterminer la stéréochimie de ces composés.

TABLEAU 6. SPECTRES RMN ET IR DES ÉPOXYDES 1 ET 2

	RMN (CDCl <sub>3</sub> )			IR (CCl <sub>4</sub> )	
	$\delta C_6H_5$	$\delta CH_2$	$\delta CH_3$	$\nu_{C=N}$ (cm <sup>-1</sup> )	
<b>Epoxydes 1</b>					
R = R' = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	7.45 (s)	—	—	2253 (f)	2247 (é)
R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , R' = CH <sub>3</sub>	7.35 (s)	—	1.90 (s)	2248 (f)	2245 (é)
R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , R' = CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	7.45 (s)	2.20 (m)	0.96 (t)	2255 (f)	2247 (é)
R = R' = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	7.20 (m)	2.98 (s)	—	2253 (f)	2247 (é)
R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> , R' = CH <sub>3</sub>	7.33 (m)	3.13 (s)	1.52 (s)	2253 (f)	2248 (é)
<b>Epoxydes 2</b>					
	$\delta C_6H_5$	$\delta H$		$\nu_{C=N}$ (cm <sup>-1</sup> )	
X = H	7.38 (s)	4.57 (s)		2254 (f)	
X = NO <sub>2</sub> *	8.25 (q)	5.48 (s)		2255 (f)	
X = CH <sub>3</sub> O	7.15 (q)	4.64 (s)		2252 (f)	
		3.82 (s)†			
X = Cl	7.40 (q)	4.67 (s)		2255 (f)	

\* RMN: solvant CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>†  $\delta CH_3O$ 

Si on considère le rapport en composés **8** et **9** (Tableau 4) ou **10** et **11** (Tableau 5) obtenus au cours de la réaction, on constate que l'isomère le plus abondant est celui qui possède un groupement phényle en *cis* du groupe ester porté par le carbone 4. Nous avons montré que la configuration des carbones éthyléniques du maléate ou du fumarate de méthyle est conservée. Il est, par suite, très probable que la réaction est concertée. Nous savons aussi que les tétrahydrofurannes **8**, **9**, **10** et **11** ne s'épimérisent pas dans les conditions de la réaction, la formation des deux isomères **8** et **9** ou **10** et **11**, ne peut donc résulter que d'une approche différente du dipolarophile par le dipôle. Selon Woodward,<sup>19</sup> une cycloaddition dipolaire-1,3 est une réaction  $[4\pi s + 2\pi s]$  c'est-à-dire une réaction du même type que celle de Diels et Alder, pour laquelle il est bien connu que des interactions secondaires d'orbitales, favorisent la formation de produits endo. La formation prépondérante des tétrahydrofurannes **8** (comparée à **9**) ou de **10** (comparée à **11**) pourrait s'expliquer de façon analogue en invoquant des interactions entre les orbitales  $\pi$  du groupement phényle et celles du carbonyle de l'ester porté par le carbone 4. De telles interactions ont également été discutées, à propos de réactions de cycloaddition dipolaires-1,3 d'ylures d'azométhine.<sup>24, 25</sup>

TABLEAU 7. ANALYSES DES ÉPOXYDES 1 ET 2

Epoxydes 1	F(°C)	Rdt %	C%		H%		O%		N%	
			Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
R = R' = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	163-4	82	78.05	78.14	4.06	3.94	6.50	6.68	11.38	11.46
R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , R' = CH <sub>3</sub>	55-6	75	71.74	71.65	4.35	4.54	8.70	8.63	15.21	15.03
R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , R' = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	46-7	75	72.72	72.97	5.05	5.07	—	—	14.14	13.94
R = R' = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	64-5	75	78.82	78.69	5.11	5.27	5.83	6.06	10.24	10.31
R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> ; R' = CH <sub>3</sub>	62-3	80	72.72	72.47	5.05	4.99	8.08	8.31	14.14	14.01
Epoxydes 2										
X = H	52-3	68	70.58	70.25	3.53	3.54	9.41	9.22	16.47	16.43
X = NO <sub>2</sub>	183-4	82	55.81	55.89	2.32	2.41	22.32	22.33	19.53	19.85
X = CH <sub>3</sub> O	86-7	64	66.00	66.08	4.00	4.14	16.00	16.17	14.00	13.79
X = Cl	128-9	80	58.68	58.88	2.44	2.40	13.69	13.73	7.82	7.91



## PARTIE EXPERIMENTALE

*Epoxydes 1 et 2.* 1 g de dinitrile éthylénique (environ  $5 \cdot 10^{-3}$  mole),  $R(R')C=C(CN)_2$ , préparé selon la littérature<sup>21</sup> est dissous dans 15 à 20 cm<sup>3</sup> de dioxane contenant 16% d'eau. Le milieu est acidifié par 3 à 4 gouttes de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 N, puis 8 cm<sup>3</sup> d'une solution d'hypochlorite de sodium 1.5 N ( $1.2 \cdot 10^{-2}$  mole) sont ajoutés en 1 h tandis que le pH est maintenu très légèrement inférieur à 7, par addition de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 N (on évite ainsi l'hydrolyse d'un ou des deux groupements nitriles).

On maintient l'agitation durant 30 mn puis le milieu réactionnel est repris par 50 cm<sup>3</sup> d'eau et épuisé avec de l'éther. La solution étherée est lavée à l'eau, séchée sur sulfate de sodium puis évaporée. L'huile résiduelle précipite lorsqu'elle est reprise par de l'éther, les époxydes 1 et 2 sont recristallisés dans un mélange éther-éther de pétrole.

La méthode que nous venons de décrire ne permet pas de préparer de façon satisfaisante les époxydes 2, X = H et 2, X = CH<sub>3</sub>O. Dans ce cas, nous utilisons de l'hypochlorite de sodium 2.25 N ( $5.6 \cdot 10^{-2}$  mole) et le dioxane est remplacé par de l'acétonitrile. L'addition de NaClO est réalisée en 45 mn à un pH légèrement inférieur à 7. Au cours de cette addition, une quantité suffisante d'eau est ajoutée pour que le milieu reste homogène. L'agitation est maintenue 15 mn lorsque X = H et 2 h lorsque X = CH<sub>3</sub>O. Le milieu réactionnel est ensuite traité comme précédemment. Dans le cas où X = H un produit secondaire est obtenu, il est peu soluble dans l'éther et peut ainsi être éliminé.

Les caractéristiques IR et RMN des époxydes 1 et 2 sont reportées dans le Tableau 6. Les spectres IR des époxydes 1 et 2 se caractérisent par une bande nitrile, vers 2250 cm<sup>-1</sup>, très peu intense, ce qui a déjà été signalé pour divers nitriles époxydes.<sup>8, 22</sup> La nature du substituant X n'a pas d'influence notable quant à la position de cette bande nitrile. Les points de fusion rendements et analyses des époxydes 1 et 2 sont donnés dans le Tableau 7.

*Dihydrofurannes 3 et 5.* Dans un ballon, surmonté d'un réfrigérant, on introduit 1 g d'époxyde ( $5 \cdot 10^{-3}$  mole) et 1 g d'acétylénique 4 ( $7 \cdot 10^{-3}$  mole), sous atmosphère d'azote. Ce mélange est maintenu à 165°, au bain d'huile, pendant 12 h.

On prépare ainsi le dihydrofuranne 3 à partir de l'époxyde 1 (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = CH<sub>3</sub>). Les produits de polymérisation de l'acétylénique 4 rendent difficile la purification de 3. Dihydrofuranne 3, F = 117° (éthanol), Rdt. 20%. (Analyse Calc.: C, 62.57; H, 4.29; O, 24.54; N, 8.59. Tr.: C, 62.64; H, 4.48; O, 24.34; N, 8.37%); IR (CCl<sub>4</sub>)  $\nu_{C\equiv N}$ : 2245 cm<sup>-1</sup> (f);  $\nu_{C=O}$ : 1747 cm<sup>-1</sup> (F); RMN (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta_{CH_3}$ : 2.06 (s),  $\delta_{OCH_3}$ : 3.76 (s); 3.94 (s).

TABLEAU 8. DIHYDROFURANNES 5

X	H	Cl	CH <sub>3</sub> O
F (°C)	82-3	92-3	95-6
Rdt. %	72	76	64
<b>RMN (CDCl<sub>3</sub>)</b>			
$\delta_H$	6.36 (s)	6.32 (s)	6.29 (s)
$\delta_{O-CH_3}$	3.71 (s)	3.75 (s)	3.73 (s)
	3.91 (s)	3.91 (s)	3.93 (s)
<b>IR (CCl<sub>4</sub>)</b>			
$\nu_{C\equiv N}$ (cm <sup>-1</sup> )	2245 (f)	2246 (f)	2245 (f)
$\nu_{C=O}$ (cm <sup>-1</sup> )	1767 (F)	1748 (F)	1750 (F)
	1762 (F)		
<b>Analyses</b>			
C %	Calc.	61.54	55.41
	Tr.	61.31	55.67
H %	Calc.	3.87	3.17
	Tr.	3.86	3.32
O %	Calc.	25.61	23.09
	Tr.	25.74	23.15
N %	Calc.	8.97	8.08
	Tr.	8.74	8.07

TABLEAU 9. TÉTRAHYDROFURANNES 8, 10 ET 11

Composés X	F (°C)	Rdt. %	IR (CCl <sub>4</sub> )		Analyse							
			$\nu_{C=O}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu_{C=N}$ (cm <sup>-1</sup> )	C%		H%		N%		O%	
					Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
8, X = H	164-5	35	1762 (F) 1750 (F)	2245 (f)	61.15	61.37	4.47	4.46	8.92	8.63	25.45	25.45
8, X = Cl	155-6	41	1763 (F) 1748 (F)	2246 (f)	55.09	55.10	3.73	3.71	8.04	7.84	22.96	22.75
8, X = CH <sub>3</sub> O	137-8	47	1760 (F) 1748 (F)	2248 (f)	59.30	59.05	4.66	4.78	8.13	8.28	27.91	27.88
10, X = H	114-5	33	1752 (F) 1748 (F)	2240 (f)	61.15	61.21	4.47	4.49	8.92	8.92	25.45	25.43
10, X = Cl	115-6	36	1758 (F) 1752 (F)	2242 (f)	55.09	54.79	3.73	3.64	8.04	7.99	22.96	22.80
10, X = CH <sub>3</sub> O	92-3	30	1755 (F) 1749 (F)	2241 (f)	59.30	58.99	4.66	4.60	8.13	8.14	27.91	27.93
11, X = H	101.2	*	1758 (F) 1745 (F)	2240 (f)	61.15	60.89	4.47	4.42	8.92	8.90	25.45	25.65
11, X = Cl	96-7	*	1758 (F) 1746 (F)	2244 (f)								

\* Composés purifiés par chromatographie. Lorsque X = Cl le composé 11, obtenu en faible quantité, n'a pas été analysé.

Les réactions de cycloaddition à partir des époxydes **2** sont réalisées, sous atmosphère d'azote, au bain d'huile à 110° ou à ébullition dans du toluène. Le temps de réaction varie avec la nature du substituant X (36 h si X = H ou X = Cl; 10 h si X = OCH<sub>3</sub>). Les tétrahydrofurannes **5** sont recristallisés dans le méthanol (Tableau 8).

*Tétrahydrofurannes 8, 9, 10 et 11.* Dans les conditions de réaction décrites précédemment, les époxydes **2** réagissent avec le maléate de méthyle et le fumarate de méthyle, en donnant respectivement les tétrahydrofurannes substitués **8, 9** et **10, 11**. Les composés **8** et **10** sont purifiés par recristallisations fractionnées dans le méthanol. Les tétrahydrofurannes **11** (X = H, ou X = Cl) sont obtenues par chromatographie, en couche mince, sur gel de silice G selon Stahl, d'un mélange des tétrahydrofurannes **8** et **9** (X = H ou X = Cl) enrichi en composé **9**; l'éluant étant un mélange de 75% d'éther et 25% d'éther de pétrole.

Les rendements en tétrahydrofurannes purifiés **8, 10** ou **11**, ainsi que leurs analyses centésimales et spectres IR, sont rassemblés dans le Tableau 9.

On note en particulier, la faible intensité de la vibration de valence du groupement nitrile, en  $\alpha$  de l'oxygène de l'hétérocycle.<sup>23</sup>

Les spectres de RMN sont enregistrés à 100 MHz à l'aide d'un appareil JEOLCO 4H 100; le tétraméthylsilane est utilisé comme référence interne et le chloroforme deutérié comme solvant.

Les spectres IR et UV sont enregistrés avec les spectrophotomètres Perkin-Elmer n° 225 et UNICAM SP 700.

Les points de fusion sont déterminés au banc Kofler ou sur une platine chauffante équipée d'un microscope.

## BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup> R. Huisgen, *Angew. Chem., Inter. Edit*, **2**, 565 (1963)
- <sup>2</sup> W. J. Linn, O. W. Webster et R. E. Benson, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 3651 (1965)
- <sup>3</sup> W. J. Linn et R. E. Benson, *Ibid.* **87**, 3657 (1965)
- <sup>4</sup> W. J. Linn, *Ibid.* **87**, 3665 (1965)
- <sup>5</sup> E. F. Ullman et J. E. Milks, *Ibid.* **84**, 1315 (1962)
- <sup>6</sup> D. R. Arnold et L. A. Karnischky, *Ibid.* **92**, 1404 (1970)
- <sup>7</sup> A. Robert, *C.R. Acad. Sci., Paris* **263C**, 1439 (1966)
- <sup>9</sup> A. Robert et A. Foucaud, *Bull. Soc. Chim.* 2531 (1969)
- <sup>9</sup> P. C. Petrellis et G. W. Griffin, *Chem. Comm.* **14**, 691 (1967)
- <sup>10</sup> R. S. Becker, R. O. Bost, J. Kolc, N. R. Bertonniere, R. L. Smith et G. W. Griffin, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1302 (1970)
- <sup>11</sup> R. Huisgen, *Angew. Chem., Inter. Edit*, **2**, 633 (1963)
- <sup>12</sup> E. Le Goff et R. B. La Count, *Tetrahedron Letters* 2333 (1967)
- <sup>13</sup> R. Huisgen, G. Szeimies et L. Mobius, *Chem. Ber.* **100**, 2494 (1967)
- <sup>14</sup> J. L. Le Coent, Thèse 3ème cycle, Rennes (1968)
- <sup>15</sup> A. Robert, J. J. Pommeret et A. Foucaud, *C.R. Acad. Sci., Paris* **270C**, 1739 (1970)
- <sup>16</sup> F. Texier, J. Jaz et R. Carrie, *Ibid.* **269C**, 646 (1969)
- <sup>17</sup> P. B. Woller et N. H. Cromwell, *J. Org. Chem.* **35**, 888 (1970)
- <sup>18</sup> D. Gagnaire et P. Vottero, *Bull. Soc. Chim.* 164 (1970)
- <sup>19</sup> R. B. Woodward et R. Hoffmann, *The conservation of orbital symmetry*, Verlag Chemie (1970)
- <sup>20</sup> R. Huisgen, H. Hauck, R. Grashey et H. Seidl, *Chem. Ber.* **102**, 736 (1969)
- <sup>21</sup> A. C. Cope, C. M. Hoffmann, C. Wykoff et E. Hardenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 3453 (1941); H. G. Struz et C. R. Noller, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 294 (1949)
- <sup>22</sup> J. Cantacuzene et D. Ricard, *Bull. Soc. Chim.* 1587 (1967)
- <sup>23</sup> M. O. Bagby, C. R. Smith, J. R. Wolff et I. A. Wolff, *J. Org. Chem.* **34**, 2732 (1969)
- <sup>24</sup> P. B. Woller et N. H. Cromwell, *Ibid.* **35**, 888 (1970)
- <sup>25</sup> F. Texier, Thèse, Rennes (1970)