

STEREOCHIMIE ET MECANISME DE L'ISOMERISATION THERMIQUE D'EPOXYDES DIETHYLENIQUES*

J. C. POMMELET, N. MANISSE et J. CHUCHE†

Laboratoire de Chimie Organique Physique Faculté des Sciences, B.P. 347-51.- Reims

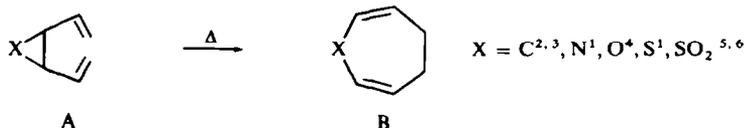
(Received in France 4 February 1972; Received in the UK for publication 13 March 1972)

Résumé—La synthèse stéréospécifique d'époxydes diéthyléniques *cis* et *trans*-5 a-c est réalisée à partir des glycols d-1 et méso 1a-c correspondants. Le réarrangement thermique des isomères *cis* donne les dihydro-4,5 oxépins 6a-c (réaction sigmatropique-3,3 à état de transition bateau); avec les isomères *trans*, il se forme également les dihydro-2,3-furannes 7a-c. La fermeture disrotatoire d'un ylure de carbonyle intermédiaire à six électrons π est proposée pour expliquer la formation stéréospécifique des dihydrofurannes.

Abstract—The stereospecific synthesis of *cis* and *trans* diethylenic epoxides 5a-c is reported. Thermal rearrangement of *cis* epoxides gives 4,5-dihydro-oxepines 6a-c (3,3 sigmatropic reaction with boat transition state); the pyrolysis of the *trans* epoxides produces also 2,3-dihydro-furans 7a-c; the disrotatory ring closure of a carbonyl ylide is proposed to explain the stereospecific formation of dihydrofuranic compounds.

INTRODUCTION

LE RÉARRANGEMENT THERMIQUE des systèmes du type A a fait l'objet de nombreux travaux ces dernières années. Il est connu maintenant que les isomères *cis* se réarrangent plus facilement que les isomères *trans* et que la vitesse de transposition croît dans l'ordre S, O, N, C.



La température de transposition dépend de la nature du cycle A; ainsi la *cis* divinyl-2,3 aziridine se réarrange vers 60°, le *cis* divinyl-2,3 oxirane et le *cis* divinyl-2,3 thiirane vers 100°. Quant au *cis* divinyl-1,2 cyclopropane, il n'a pas été encore isolé: à -40°, il s'isomérisé en cycloheptadiène-1,4.^{2,3,7}

En 1963, Braun⁸ a préparé pour la première fois le divinyl-1,2 époxyde en pyrolysant le carbonate de divinyl-1,2 éthylène oxyde à 200° en présence de LiCl comme catalyseur. Dans ces conditions, il n'isole que l'époxyde *trans* et du dihydro-4,5 oxépine provenant du réarrangement de l'époxyde *cis*.

En 1964, Stogryn *et al.*⁴ ont synthétisé le mélange des isomères *cis* et *trans* du divinyl-1,2 époxyde; ils ont montré que ces deux isomères conduisent au dihydro-oxépine et que l'isomère *cis* se transpose à une température inférieure à 100°.

En reprenant ces travaux, Vogel et Gunther⁹ ont constaté que le divinyl-1,2 époxyde *trans*, entre 170 et 200°, donne non seulement le dihydro-4,5 oxépine, mais également

* Communication préliminaire^{1,2}

† A qui doit être adressé toute correspondance.

le vinyl-2 dihydro-2,3 furanne (Schéma I). Ces auteurs considèrent que le mécanisme de transposition de l'époxyde *cis* est concerté et celui de l'époxyde *trans* radicalaire.

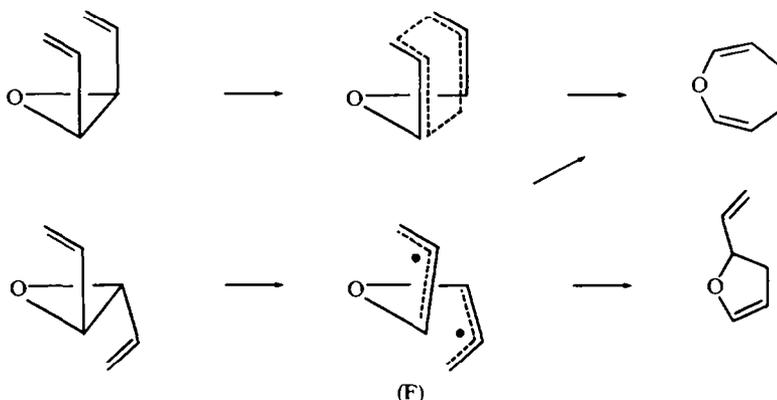
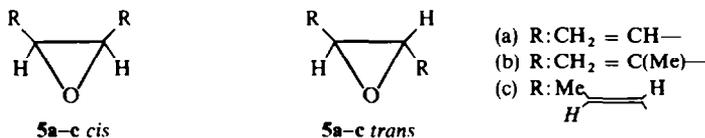


SCHÉMA I

D'autres mécanismes peuvent être envisagés: transposition sigmatropique-1,3 concertée, formation et fermeture électrocycliques d'un ylure de carbonyle. Nous nous sommes proposés d'approcher le mécanisme de ces transpositions en nous appuyant en particulier sur la stéréochimie des réactions. Ainsi, nous avons transposé des époxydes diéthyléniques portant des substituants sur les doubles liaisons. Ces substituants ont une influence sur la vitesse de transposition et conduisent dans certains cas à des produits présentant l'isomérisation *cis-trans*.

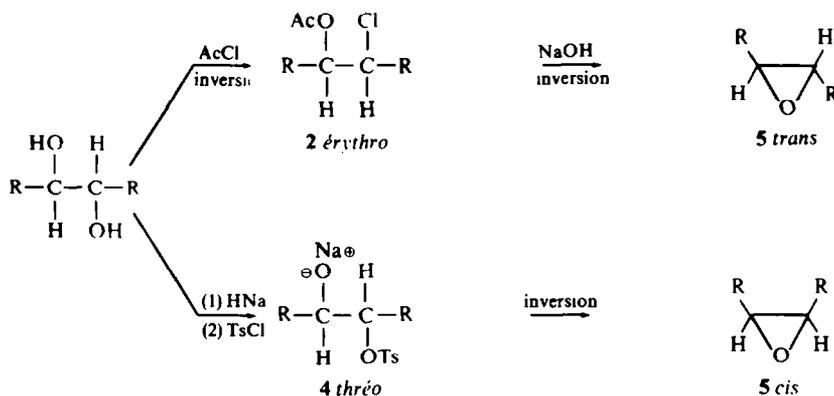
Synthèse stéréospécifique des époxydes. Nous avons été amenés à préparer les isomères *cis* et *trans* des époxydes diéthyléniques **5a-c** suivants:



Seul le mélange des divinyl-1,2 époxydes **5a** *cis* et *trans* avait été préparé; ces isomères ne peuvent être séparés ni par chromatographie préparative en phase vapeur, ni par distillation fractionnée (température de transposition de l'isomère *cis* inférieure à 100°).

Nous avons effectué la synthèse stéréospécifique des isomères *cis* et *trans* **5a-c** à partir des diastéréoisomères *d-1* et *méso* des glycols diéthyléniques **1a-c** correspondants dont la préparation a été décrite précédemment.¹⁰

Nous avons repris tout d'abord la méthode utilisée par Stogryn *et al.*⁴: elle consiste à préparer intermédiairement le chloro-ester **2** par action du AcCl sur le glycol **1**.¹¹ Ce chloro-ester traité par la soude, conduit à l'époxyde **5**. Les résultats obtenus avec le diisopropényl glycol **1b** nous permettent d'affirmer que la réaction est stéréospécifique et que deux étapes de la réaction font intervenir une inversion de configuration (Schéma II). Ainsi, le glycol *d-1* **1b** donne l'époxyde *trans* **5b**.



SCHEMA II

Cette méthode conduit aux isomères **5a cis** et **5a trans** avec un rendement faible.⁴ Appliquée au glycol **1b**, elle nous a permis d'isoler **5b trans** avec un rendement de 12%. Elle ne permet pas de préparer les époxydes **5b cis**, **5c cis** et **5c trans**, car les chloroesters **2b thréo** et **2c** ne se forment pas.

Ces résultats nous ont incités à mettre au point une autre méthode de préparation: les glycols **1a-c** sont traités successivement par NaH et par le TsCl. Expérimentalement, on observe lors de la première étape un dégagement de 1,3 à 1,5 équivalents d'hydrogène; il se forme donc intermédiairement un mélange de mono et de dialcolate. Le dégagement gazeux théorique est atteint après addition du TsCl. Nous avons vérifié que les époxydes se forment au fur et à mesure de cette addition. La dernière étape s'effectue avec une inversion de configuration; les glycols d-1 **1** donnent les époxydes **5 cis**, et les glycols *méso* **1** les époxydes **5 trans** (Schéma II). Cette méthode a été généralisée aux époxydes diacétyléniques¹² et aux phényl-vinyl époxydes.¹³

Dans tous les cas, le rendement en époxyde *cis* est supérieur à celui en époxyde *trans*. Il se produit dans les cas des glycols *méso* **1a** et **1c** une polymérisation partielle. Pour le glycol *méso* **1b**, la polymérisation est totale de sorte qu'il est impossible de préparer par cette méthode l'époxyde **5b trans**.

La séparation des diastéréoisomères d-1 et *méso* du glycol **1c** est très difficile;¹⁰ seul l'isomère *méso* peut être obtenu en quantité importante par cristallisation fractionnée. Nous n'avons préparé que l'isomère **5c trans** pur et un mélange des isomères **5c cis** et **5c trans**. Ces résultats sont consignés dans le Tableau I.

Les structures *cis* et *trans* des époxydes diéthyléniques **5a-c** sont établies par RMN. Le déplacement chimique vers les champs faibles des protons époxydiques de l'isomère *cis* est toujours supérieur à celui des protons époxydiques de l'isomère *trans* (*cis*, compris entre 3,42 et 3,33 p.p.m.; *trans*, compris entre 3,10 et 3,03 p.p.m.). Le réarrangement thermique aisé des isomères *cis* confirme ces attributions de structure.

Par ailleurs, en RMN, la constante de couplage apparente de 16 Hz. pour les époxydes **5c cis** et *trans* permet d'affirmer que les liaisons éthyléniques sont *trans*.

Réarrangement thermique des époxydes. Stéréochimie des transpositions

Epoxydes cis. Le réarrangement thermique des époxydes **5a-c cis** a été réalisé en solution dans le CCl₄ et en tubes scellés à une température de 98°. A cette température,

TABLEAU 1.

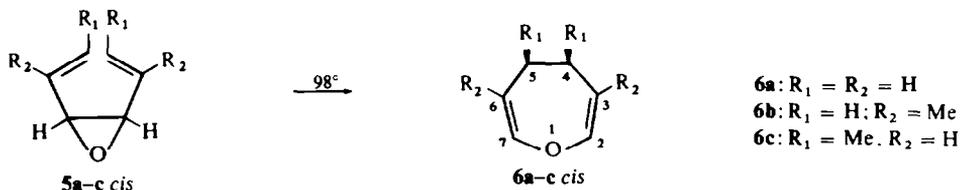
Glycol (1) R—CHOH—CHOH—R		Point d'ébullition de l'époxyde	Rendement en époxyde 5 <i>cis</i>	Rendement en époxyde 5 <i>trans</i>
1a	isomère <i>méso</i>	Eb ₇₅ = 50°	0	8%
R:CH ₂ =CH—	isomère d-1	Eb ₉₅ = 54°	33%	0
1b	isomère <i>méso</i>	Polymérisation totale	0	0
R:CH ₂ =C(Me)—	isomère d-1	Eb ₁₅ = 42°	51%	0
1c	isomère <i>méso</i>	Eb ₁₀₀ = 27°	0	38%
R:Me—CH=CH—	d1 (51%) <i>méso</i> (49%)	Eb ₁₀₀ = 30°	59%*	29%*

* Ces rendements sont calculés à partir du rendement global de la réaction (44%).

le divinyl et le diisopropényl époxyde **5a** et **5b** se réarrangent quantitativement en quelques heures; par contre, le dipropényl époxyde **5c** nécessite un chauffage prolongé de 4 à 5 jours.

Dans tous les cas, nous avons trouvé comme unique produit de transposition les dihydro-4,5 oxépines **6a-c**.

Les dihydro-oxépines **6a-c** ont été caractérisés par spectrographie RMN (Tableau 2) et IR ($\nu_{C=C}$ = 1650 à 1670 cm^{-1}). En RMN, les constantes de couplage $J_{2,3}$ et $J_{6,7}$ de 7.5 Hz. indiquent que les hydrogènes situés sur les doubles liaisons des dihydro-oxépines sont *cis*.

TABLEAU 2. DÉPLACEMENT CHIMIQUE EN P.P.M. DES PROTONS DE L'OXÉPINE **6a-c** PAR RAPPORT AU TMS

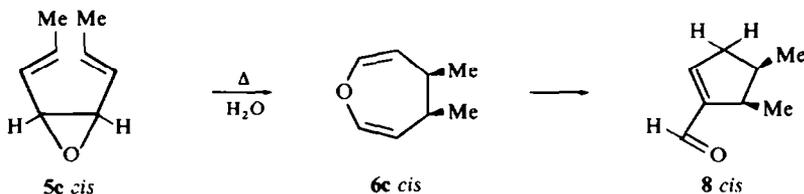
Dihydrooxépine	H ₂ et H ₇	R ₂	R ₁	H ₄ et H ₅	$J_{2,3}$ et $J_{6,7}$ en H ₂
6a	6.03 d	4.70 m	2.22 m	2.22 m	7.5
6b	6.05 m	1.55 d	2.19 s	2.19 s	***
6c	6.03 d	4.62 q ^a	0.98 d ^b	2.59 m	7.5

^a $J_{3,4}$ = 5.8 c.p.s.

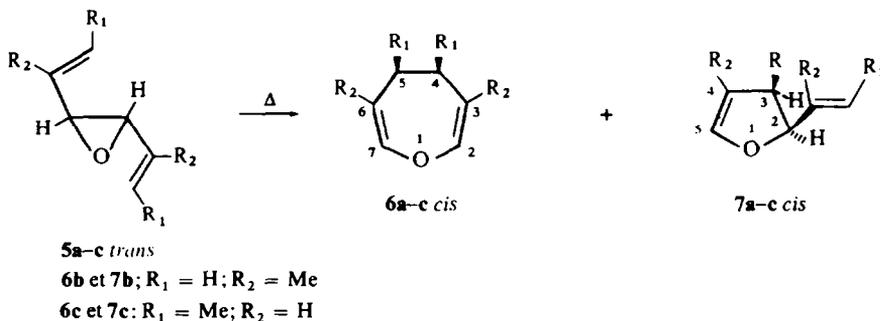
^b $J_{4,Me}$ = 7 c.p.s.

^c $J_{2,Me}$ = 1.4 c.p.s.

Dans le cas du dipropényl époxyde **5c cis**, il ne se forme qu'un isomère **6c**: un pic en chromatographie en phase gazeuse, un seul doublet pour les méthyles en RMN. Par chauffage en tube scellé pendant quatre heures et en présence d'eau, il conduit au diméthyl-4,5 formyl-1 cyclopentène **8 cis**¹⁴ que nous avons comparé à un échantillon authentique, ce qui établit la structure *cis* du composé **6c**. Un réarrangement semblable a déjà été observé dans le cas du dihydro-4,5 azépine.¹



Epoxydes trans. Les époxydes **5b** et **5c trans** ont été transposés en phase vapeur à des températures respectivement de 380° et 330°, en introduisant l'époxyde au sommet d'un tube de verre rempli de billes de verre et chauffé électriquement. Les époxydes **5 trans** s'isomérisent en dihydro-4,5 oxépines **6** et en dihydro-2,3 furannes **7**. Les produits de réarrangement **6** et **7** ont été séparés par chromatographie préparative en phase vapeur.



Les dihydro-oxépines **6b** et **6c** ont été décrits précédemment. La formation du composé **6c** est encore stéréospécifique: on obtient exclusivement l'isomère *cis*.

Le dihydro-furanne **7c** est connu;^{15, 16} il peut présenter l'isomérie *cis-trans*; il ne se forme en fait que l'isomère **7c cis** dont le spectre de RMN a été comparé à un échantillon authentique* (δ_{Me} : 0.86 p.p.m. et δ_{H_2} : 4.66 p.p.m.). Nous possédions d'autre part l'isomère *trans* (δ_{Me} : 1.05 ppm et δ_{H_2} : 4.23 p.p.m.) et nous avons vérifié l'absence totale de ce composé par RMN et par chromatographie en phase gazeuse.

Mécanisme des transpositions

Transpositions des époxydes cis. Ces réarrangements sont des réactions sigmatropiques-3,3¹⁷ concertées intramoléculaires (état de transition cyclique) qui s'effectuent par un processus suprafacial-suprafacial.

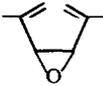
* Nous remercions tout particulièrement MM. G Dana et A. Zysman pour l'échantillon et le spectre de RMN de cet isomère.

Nous avons effectué l'étude cinétique de la transposition des trois époxydes **5a-c** *cis* en phase liquide pur. Nous avons trouvé que le réarrangement est une réaction du premier ordre. D'une façon générale, la courbe $-\ln C = f(t)$ pour une température donnée, est bien une droite à condition que le pourcentage d'époxyde réarrangé soit compris entre 20 et 80%. Nous avons consigné dans le Tableau 3 les valeurs des constantes de vitesse k et celles des paramètres d'activation ΔH^\ddagger , E_a , ΔS^\ddagger et $\log_{10} A$.

Les pentes des courbes $\ln k/T = f(1/T)$ conformément à la théorie des vitesses absolues de réaction sont proportionnelles aux ΔH^\ddagger . (Fig. III). Pour les trois époxydes **5a-c** *cis*, les ΔS^\ddagger ont une valeur fortement négative (-10 à -16 cal. degré $^{-1}$ mole $^{-1}$). Ceci indique qu'il y a diminution du nombre de degrés de liberté dans le complexe activé et que le mécanisme du réarrangement des époxydes *cis* est concerté.

Doering et Roth¹⁸ ont montré dans le cas du diméthyl-3,4 hexadiène-1,5 que le réarrangement de Cope^{19, 20, 21} s'effectue par l'intermédiaire d'un état de transition chaise qui est d'environ 6 Kcal mole $^{-1}$ plus stable que la conformation bateau, résultats confirmés récemment par le calcul.²² Toutefois, il existe un certain nombre d'exemples pour lesquels, dans l'état de transition, les six atomes de carbone adoptent la conformation bateau.^{7, 9, 23, 24}

TABLEAU 3.

Epoxyde	T°	$k \cdot 10^3 (\text{mn}^{-1})$	ΔH^\ddagger et E_a (kcal mole $^{-1}$)	ΔS^\ddagger (cal d° $^{-1}$ mole $^{-1}$) $\log_{10} A$
	80.8	1.91 ± 0.02	*22.7 ± 1.0 23.4	-15.2 ± 2.9 9.99
	84.1	2.67 ± 0.05		
	87.6	3.68 ± 0.05		
	93.8	6.36 ± 0.08		
	96.9	8.22 ± 0.06		
	97.5	14.83 ± 0.34	21.9 ± 1.2 22.6	-16.2 ± 3.4 9.77
	96.2†	13.80 ± 0.13		
	91.4†	9.64 ± 0.57		
	87.2	6.51 ± 0.19		
	85.1†	5.45 ± 0.22		
	82.5	3.80 ± 0.34		
	77.1†	2.60 ± 0.07		
73.2	1.73 ± 0.03			
	138.6	10.85 ± 0.15	27.1 ± 1.6 27.9	-10.6 ± 4.0 11.04
	138.4	10.85 ± 0.02		
	134.9	7.75 ± 0.33		
	132.0	6.33 ± 0.02		
	130.1	5.48 ± 0.09		
	126.9	4.39 ± 0.32		
	120.4	2.14 ± 0.14		

* Vogel et Gunther⁹: cinétique en phase gazeuse: $\Delta H^\ddagger = 24.6$ kcal mole $^{-1}$; $\Delta S^\ddagger = -11.3$ cal d° $^{-1}$ mole $^{-1}$

† Dosages effectués par mesure des aires des pics de RMN

Dans le cas des époxydes diéthyléniques **5a-c** *cis*, seule la conformation bateau E permet de rendre compte de la stéréochimie du réarrangement (Schéma IV): obtention de dihydro-oxépinés à liaisons éthyléniques *cis* et du composé **6c** possédant deux méthyles en position *cis*.

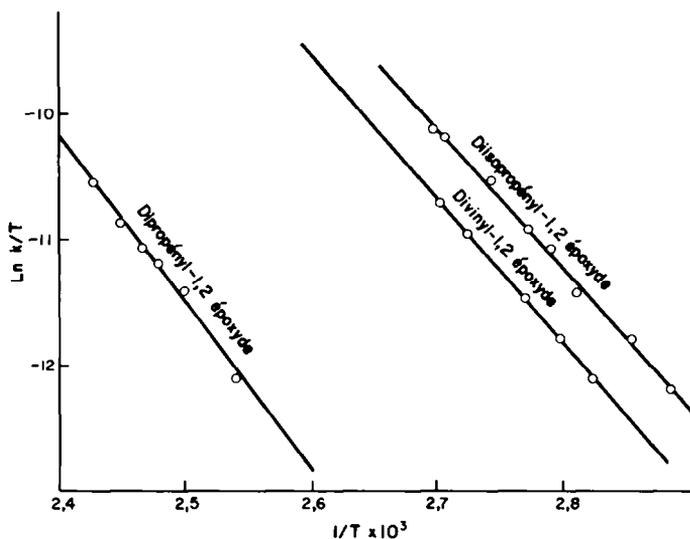


FIG. III

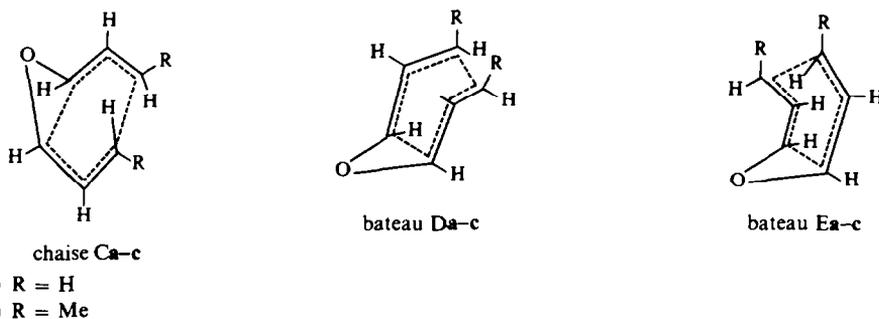


SCHÉMA IV

Pour le divinyl-1,2 époxyde **5a**, on peut estimer grossièrement la différence d'enthalpie de formation des états de transition C et E à 7 kcal mole⁻¹; 13 kcal mole⁻¹ correspondant à l'énergie de résonance d'un radical allyle^{25,26} (dans l'état de transition C, un système vinylique a son orbitale π sensiblement perpendiculaire à la liaison σ qui se rompt) moins 6 kcal mole⁻¹, différence d'enthalpie de formation entre les formes chaise et bateau en série aliphatique.

Enfin, l'état de transition bateau E permet de rendre compte des différences observées dans les ΔH^\ddagger vus précédemment (Tableau 3). Le ΔH^\ddagger du dipropényl époxyde **5c** est de 4.4 kcal mole⁻¹ supérieur à celui du divinyl époxyde **5a**. Ces 4.4 kcal mole⁻¹ sont vraisemblablement dus à une interaction des méthyles qui, dans l'état de transition E sont éclipsés, interaction qui n'existe pas dans **5b**.

Transposition des époxydes trans. Vogel et Gunther⁹ ont proposé un mécanisme radicalaire pour le réarrangement du divinyl-1,2 époxyde **5a trans**. Toutefois, deux autres mécanismes peuvent être envisagés: réaction sigmatropique-1,3 d'une part,

ouverture de l'époxyde suivie d'une cyclisation concertée de l'ylure de carbonyle intermédiaire d'autre part. Nous discuterons successivement les trois mécanismes.

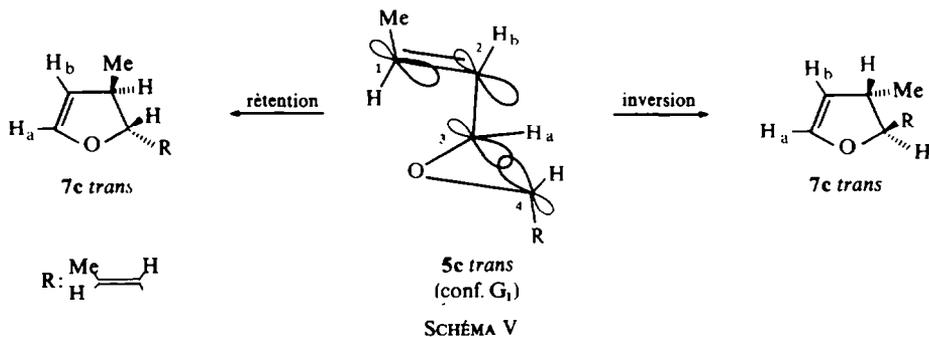
(a) *Mécanisme radicalaire.* En se basant sur l'étude cinétique du réarrangement ($\Delta H^\ddagger = 36.0 \text{ kcal mole}^{-1}$ $\Delta S^\ddagger = 0.4 \text{ cal d}^\circ^{-1} \text{ mole}^{-1}$) Vogel et Gunther⁹ ont proposé un mécanisme radicalaire pour l'isomérisation du divinyl époxyde **5a trans**, (Schéma I) analogue à celui envisagé pour le divinyl-1,2 cyclopropane.^{2,3}

Un tel schéma n'est pas satisfaisant. Dans le cas du dipropényl-1,2 époxyde **5c trans**, un intermédiaire du type (F) possédant deux radicaux allyles avec libre rotation serait susceptible de donner un mélange des isomères *cis* et *trans* du produit de transposition **7c**.

(b) *Réaction sigmatropique-1,3.* L'étude conformationnelle par RMN du vinyl époxyde a été faite récemment.²⁷ Comme pour le vinyl cyclopropane,^{28,29} le vinyl époxyde (Schémas V et VI) est un mélange des conformations *S trans*, *gauche G_I* et *gauche G_{II}* (pas de conformère *S cis*).

Seules, les conformations gauches *G_I* et *G_{II}* sont favorables à une réaction sigmatropique-1,3; en effet dans ces conformations, les orbitales p du système vinylique sont sensiblement parallèles à la liaison C—C du cycle époxydique et la molécule stabilisée au moment de la rupture par suite de l'énergie de résonance du radical allyle.

Dans la conformation *G_I*, la migration-1,3 de la liaison C₃—C₄, soit par un processus suprafacial avec inversion de la configuration du carbone C₄, soit par un processus antarafacial¹⁷ avec rétention de la configuration du carbone C₄[($\pi_s^2 + \sigma_s^2$), ou ($\pi_s^2 + \sigma_a^2$)], conduirait dans le cas de **5c trans** au dihydrofuranne **7c trans** (Schéma V). L'expérience montre qu'on n'obtient pas cet isomère. (il est à noter que dans la conformation *G_I*, les hydrogènes H_a et H_b de **5c trans** sont *cis* l'un par rapport à l'autre. La liaison éthylénique du dihydro-furanne **7c** serait donc *cis*).



Dans la conformation gauche *G_{II}*, une inversion ou une rétention de configuration du carbone C₄ donnerait le dihydro-furanne **7c cis**, (Schéma VI). Néanmoins, cette possibilité est improbable car la liaison éthylénique créée dans le dihydro-furanne **7c** serait *trans* (dans la conformation *G_{II}*, les hydrogènes H_a et H_b sont *trans* l'un par rapport à l'autre).

En conclusion, il semble donc qu'une réaction sigmatropique-1,3 soit à exclure.

(c) *Ylures de carbonyle.* On sait que les époxydes substitués sont générateurs d'ylures de carbonyle;^{30 a 34} leur formation a été mise en évidence par Ullman et Milks.³⁰ Depuis, il a été montré qu'un grand nombre de réarrangements thermiques et photo-

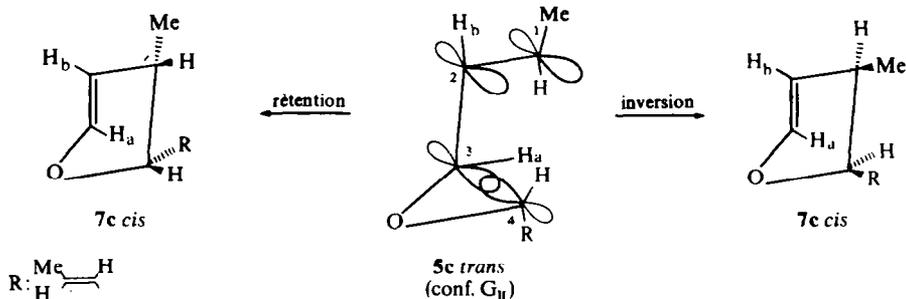


SCHÉMA VI

chimiques d'oxiranes font intervenir intermediairement ces dipôles-1,3.^{33, 34} L'ouverture concertée des epoxydes en ylures de carbonyle selon un processus conrotatoire, conformément aux règles d'Hoffmann-Woodward, a été envisagée³⁵ et démontrée très récemment par des mesures cinétiques³⁶ et des études stéréochimiques.³⁷

L'isomerisation de ces ylures de carbonyle intermediaires suivie d'une cyclisation permet d'expliquer l'isomerisation cis-trans observée en série epoxydique.^{13, 36}

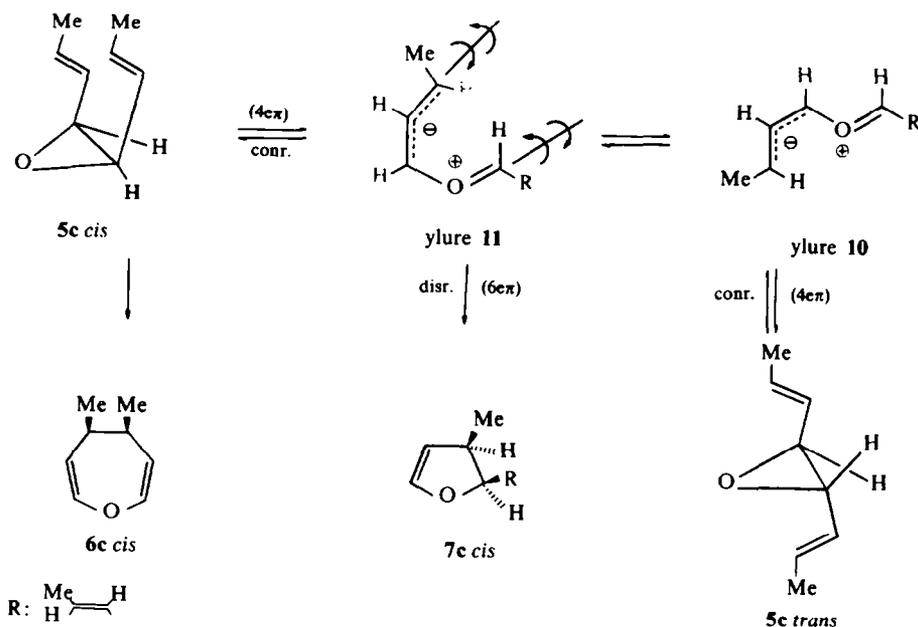


SCHÉMA VII

Pour expliquer le réarrangement des epoxydes diethyleniques 5a-c trans, nous proposons le mecanisme suivant, en accord avec d'autres résultats obtenus récemment au Laboratoire.¹³

ouverture concertée de l'époxyde en ylure de carbonyle 10*
isomerisation de l'ylure 10 (10 → 11)

* Tous les essais tentés pour piéger l'ylure de carbonyle par cycloaddition avec les dipolarophiles se sont révélés infructueux.

fermetures électrocycliques à 4 électrons π conduisant à l'époxyde *cis* et à 6 électrons π conduisant au dihydro-furanne.

Ce mécanisme permet d'expliquer les résultats obtenus (Schéma VII) et en particulier la stéréochimie *cis* de **6c** et **7c**. En effet, seul l'ylure **11** possède une conformation favorable à la cyclisation en dihydro-furanne et la fermeture disrotatoire donne le composé *cis*; la fermeture conrotatoire à 4 électrons π conduit à l'époxyde **5c** *cis* qui, dans les conditions de la réaction, donne exclusivement l'isomère **6c** *cis*.

CONCLUSION

Ainsi le réarrangement thermique d'époxydes diéthyléniques *cis* et *trans* est stéréospécifique. On obtient dans tous les cas des produits de transposition possédant une stéréochimie *cis*. La transposition des époxydes *cis* est une réaction de Cope concertée à état de transition cyclique bateau. Nous montrons que le mécanisme biradicalaire proposé pour les époxydes *trans* est incompatible avec la stéréochimie de la transposition; nous proposons la formation intermédiaire d'un "ylure de carbonyle" conduisant ultérieurement au dihydro-furanne par une réaction électrocyclique concertée. L'étude de propényl époxydes à liaison éthylénique *cis* et celle de systèmes analogues comportant d'autres hétéroatomes est en cours.

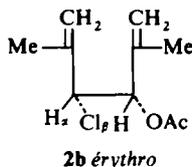
PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN ont été enregistrés avec un spectrophotomètre Varian A 60 A, le TMS étant utilisé comme référence interne: la position des signaux est donnée en δ (p.p.m.).

Les spectres IR des dihydro-oxépines **6a-c** ont été réalisés en film sur un appareil Perkin-Elmer type 521. Les chromatographies en phase vapeur ont été effectuées avec un Aérograph Varian 90-P4 (hydrogène comme gaz porteur).

Préparation des glycols diéthyléniques 1a-c. Les glycols bisecondaires R-CHOH-CHOH-R (d-1 et *méso*) **1a-c** ont été synthétisés par réduction condensatrice des aldéhydes α insaturés en présence de Zn et AcOH, selon un mode opératoire déjà décrit.³⁸

Diméthyl-2,5 chloro-3 acétoxy-4 hexadiène-1,5 2b. 71 g (0.90 mole) de AcCl ajoutés à une suspension de 15.6 g (0.14 mole) de CaCl₂ et 105 g (0.74 mole) de diisopropényl glycol d-1 et *méso*. Pendant l'addition (durée 45 mn), la température est maintenue en-dessous de 10°. Le mélange réactionnel est ensuite agité pendant 40 h à température ordinaire, puis chauffé jusqu'à 50°. Le produit est alors jeté dans la glace, neutralisé avec du NaHCO₃ en solution refroidie, extrait à l'éther et séché (K₂CO₃). L'éther est chassé et le chloro ester distillé sous pression réduite. On recueille 25 grammes de chloro ester (E₁₅ = 88°; seul, l'isomère éthythro **2b** est obtenu (un seul doublet pour H_a, un seul pour H _{β} , en RMN). Spectre de RMN (CCl₄): δ 1.8 (m, 6H), 1.95 (s, 3H), 5.0 (m, 4H), 4.35 (d, H _{α}), 5.35 (d, H _{β}), (J _{$\alpha\beta$} 9.5 Hz).



Diisopropényl époxyde 5b trans. 25 g (0.125 mole) de diméthyl-2,5 chloro-3 acétoxy-4 hexadiène-1,5 sont ajoutés doucement à une solution de soude (30 g) dans l'éthylène glycol (90 ml). La température du milieu réactionnel est maintenue entre 40 et 50° et la pression à 15 mmHg. L'époxyde est recueilli dans un piège refroidi à -80°. On sèche (MgSO₄) et on distille. On recueille 11.1 g de diisopropényl époxyde *trans* **5b**, E₇₆₀ = 145°, n_D²² = 1.4563; spectre de RMN (CCl₄): δ 1.66 (q, 6H), 3.15 (s, 2H), 5.0 (m, 4H).

Séparation des diastéréoisomères du diisopropényl glycol 1b. Les diastéréoisomères du diisopropényl

glycol **1b** sont séparables par distillation. Nous avons pu disposer séparément des isomères *d-1* et *méso*. Leurs spectres de RMN sont en accord avec réf 39.

Diisopropényl époxyde 5b cis. 6.07 g (0.25 mole) HNa sont placés dans un erlenmeyer de 500 ml surmonté d'une ampoule à rappel de pression avec garde de CaCl_2 . HNa est lavé trois à quatre fois avec 50 ml de THF anhydre, puis dilué dans 160 ml de THF anhydre. L'agitation est maintenue à l'aide d'un agitateur magnétique. 9 g (0.064 mole) de diisopropényl glycol *d-1* en solution dans le THF anhydre (65 ml) sont versés goutte à goutte sur HNa pendant deux h. Durant l'addition, un bain marie maintient la température vers 40° . On ajoute ensuite pendant trois h une solution de 12.1 g (0.064 mole) de TsCl et de 140 ml de THF anhydre. On centrifuge, filtre la solution, chasse le THF, et distille l'époxyde sous pression réduite. On recueille 4.06 g de diisopropényl époxyde *cis*, $n_D^{21} = 1.4487$; spectre de RMN: δ 1.7 (m, 6H); 3.43 (s, 2H); 4.92 (m, 4H).

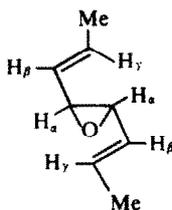
Séparation des diastéréoisomères du divinyl-glycol 1a. Les diastéréoisomères *méso* et *d-1* du divinyl glycol **1a** sont préparés par régénération⁴⁰ des isomères respectivement *cis* et *trans* du diméthyl-2,2 divinyl-4,5 dioxolane-1,3.¹⁰ Divinyl glycol **1a** *d-1* (Rdt = 85%, $E_{b,0.5} = 58^\circ$); **1a** *méso* (Rdt = 90%, $E_{b,0.5} = 59^\circ$). Propriétés spectrales en accord avec réf 39. (RMN dans CCl_4 : δ 5.0 à 6.1 (m, 6H, $\text{CH}_2=\text{CH}$): *méso* 4.1 (d, 2H); *d-1*, 3.9 (d, 2H).

Divinyl époxyde cis 5a. 17 g (0.15 mole) de divinyl glycol *d-1*, traités comme précédemment par 14.3 g de NaH et 28.4 g de TsCl, donnent 4.73 g de divinyl époxyde *cis*. Spectres de RMN (CCl_4): δ 3.42 (m, 2H), 5.45 (m, 6H); $n_D^{22} = 1.4535$.

Divinyl époxyde trans 5a. Mode opératoire identique aux précédents. Quantités utilisées: Divinyl glycol *méso*: 12 g (0.105 mole); NaH 10.2 g; TsCl: 20 g. Après distillation, on recueille 0.83 g d'époxyde. Spectres de RMN: δ 3.10 (m, 2H); 5.35 (m, 6H).

Dipropényl époxydes cis et trans 5c. 15.7 g de dipropényl glycol *d-1* et *méso*³⁹ (0.11 mole) sont traités par 10.6 g de NaH et 20.9 g de TsCl. Après distillation, on isole 6 g de dipropényl époxyde (Rdt: 44%). Le mélange est constitué d'environ $\frac{2}{3}$ d'isomère *cis* et $\frac{1}{3}$ d'isomère *trans* (dosage par RMN). Déplacement chimique des protons époxydiques donnés dans la partie théorique.

Dipropényl époxyde 5c trans. Les quantités sont identiques à celles utilisées ci-dessus. 15.7 g de dipropényl glycol *méso* conduisent à 5.2 g de dipropényl époxyde *trans 5c*; $n_D^{21.5} = 1.4677$. Spectre de RMN: δ Me 1.75 (q, 6H); $J_{\text{Me-}\gamma}$ 6.25 Hz; δ_γ 5.93 (2q, 2H); $J_{\beta\gamma}$ 16 Hz; δ_β 5.23 (4 bandes larges, 2H), $J_{\alpha\beta}$ 7.0 Hz; δ_α 3.03 (d, 2H).



5c trans

Dihydro-4,5 oxépines 6a-c. Les transpositions des époxydes **5a-c** *cis* sont réalisées en solution dans le CCl_4 ; 0.2 g d'époxyde et 0.5 ml de CCl_4 sont introduits dans des ampoules de verre "pyrex" de 10 ml de volume; les ampoules sont scellées sous vide et immergées dans un bain thermostaté à 98° . Les propriétés spectrales de **6a-c** sont données dans la partie théorique.

Transpositions des époxydes 5b et 5c trans. Elles sont effectuées dans un tube de verre de 18 mm de diamètre et de 750 mm de hauteur, thermostaté à la température désirée et rempli de billes de verre calibrées à 0.5 mm. L'époxyde est introduit au sommet du tube avec un débit de: une goutte toutes les 30 à 45 secondes, et est entraîné dans le tube en maintenant dans celui-ci une pression de 20 à 30 mmHg. Les produits de réarrangement sont condensés à la sortie et séparés par chromatographie préparative en phase gazeuse.

(1) *Dihydro-furanne 7b*. Après transposition à 380° de **5b trans**, on obtient un mélange constitué d'environ 60% de **6b** (spectre décrit précédemment) et de 40% de **7b**; **6b** et **7b** sont séparés par CPPV sur une colonne de 6 mètres du type SE 30 à une température de 60° . Spectre de RMN de **7b** (C_6H_6): δ 1.47 (m, 3H); 1.66 (m, 3H); 2.3 (m, 2H); 4.8 (m, 1H); 5.03 (m, 2H, éthyléniques) 6.0 (m, 1H, éthylénique).

(2) *Dihydro-furanne 7c*. A 330° , **5c trans** donne environ 50% du **6c cis** (spectre, voir partie théorique) et 50% de **7c cis**; **6c** et **7c cis** sont séparés sur colonne QF₁ (6 mètres) à une température de 60° ; spectre

de RMN de ^{13}C (CCl_4): δ 0.86 (d, 3H, $J = 7$ Hz); 2.83 (m, 1H); 1.73 (m, 3H); 5.61 (m, 2H, vinyliques); 4.85 (t, 1H, éthylénique); 6.20 (m, 1H, éthylénique); 4.66 (m, 1H), en accord avec.¹⁵

Etude cinétique des époxydes 5a-c cis. Les cinétiques sont réalisées en tubes scellés. On introduit des quantités de 40 μl d'époxyde pur dans des tubes de 10 ml de volume: l'époxyde est dégazé et l'ampoule scellée sous vide. Les tubes sont placés dans un bain thermostatique, le liquide est soit de l'eau ($T < 100^\circ$) soit de l'huile pour compresseur ($T < 250^\circ$). La variation de température du bain est inférieure à 0.2° . La température est lue à l'aide d'un thermomètre de précision gradué au 0.2° . Les ampoules sont retirées successivement à des temps connus et les dosages effectués par RMN. Dans la majorité des cas, le pourcentage en époxyde restant au bout du temps t est mesuré par intégration des pics de RMN. Toutefois, dans le cas du diisopropényle époxyde 5b cis et pour certaines températures, les pics ont été étalés, et leurs aires mesurées. Ces deux méthodes donnent des résultats comparables.

Les constantes de vitesse k sont déterminées pour chaque température. Les valeurs des paramètres d'activation ΔH^\ddagger et ΔS^\ddagger sont obtenues après compilation d'un programme Fortran par un ordinateur IBM 360 (programme utilisant la méthode des moindres carrés^{4,1}). Conformément à^{4,2} l'équation reliant la constante de vitesse k aux paramètres d'activation ΔH^\ddagger et ΔS^\ddagger est la suivante:

$$\ln \frac{k}{T} = \ln \frac{K}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT}$$

avec K constante de Boltzmann, h constante de Planck et R constante des gaz parfaits.

$$E_a = RT_m + \Delta H^\ddagger$$

et

$$A = e \frac{KT_m}{h} \exp. \frac{\Delta S^\ddagger}{R} (T_m: \text{température moyenne}).$$

Les calculs d'erreurs sont réalisés en prenant $\Delta T = 0.1^\circ$ et Δk égal à l'erreur moyenne (Tableau 3); le $\Delta(\Delta H^\ddagger)$ est calculé en majorant l'erreur faire sur le $\Delta(\Delta S^\ddagger)$.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ E. L. Stogryn et S. J. Brois, *J. Org. Chem.* **30**, 88 (1965)
- ² E. Vogel, K. H. Ott et K. Gajek, *Liebigs Ann. Chem.* **644**, 172 (1961)
- ³ W. Von E. Doering et W. R. Roth, *Tetrahedron* **19**, 715 (1963)
- ⁴ E. L. Stogryn, M. H. Gianni et A. J. Passannante, *J. Org. Chem.* **29**, 1275 (1964)
- ⁵ W. L. Mock, *Chem. Comm.* 1254 (1970)
- ⁶ L. A. Paquette et S. Maiorana, *Ibid.* 313 (1971)
- ⁷ E. Vogel, *Ang. Chem. Internat. Ed.* **2**, 1 (1963)
- ⁸ R. A. Braun, *J. Org. Chem.* **28**, 1383 (1963)
- ⁹ E. Vogel et H. Gunther, *Ang. Chem. Internat. Ed.* **6**, 385 (1967)
- ¹⁰ J. Chuche, G. Dana et M. R. Monot, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3300 (1967)
- ¹¹ S. Searles, K. A. Pollart et F. Bloch, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 952 (1957)
- ¹² J. C. Pommelet, N. Manisse et J. Chuche, *C. R. Acad. Sc. Paris* **270C**, 1894 (1970)
- ¹³ J. C. Paladini et J. Chuche, *Tetrahedron Letters* 4383 (1971)
- ¹⁴ J. Chuche et J. Wiemann, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1491 (1968)
- ¹⁵ G. Dana et A. Zysman, *Ibid.* 1951 (1970)
- ¹⁶ J. Wiemann, N. Thoai et F. Weisbuch, *Ibid.* 2187 (1964)
- ¹⁷ R. B. Woodward et R. Hoffmann, *Ang. Chem. Int. Ed.* **8**, 830 (1969)
- ¹⁸ W. Von E. Doering et W. R. Roth, *Tetrahedron* **18**, 67 (1962)
- ¹⁹ A. C. Cope et E. M. Hardy, *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 441 (1940)
- ²⁰ A. C. Cope, C. M. Hofmann, *Ibid.* **63**, 1852 (1941)
- ²¹ A. C. Cope, K. E. Hoyle et D. Heyl, *Ibid.* **63**, 1843 (1941)
- ²² A. Brown, M. J. S. Dewar, W. Schoeller, *Ibid.* **92**, 5516 (1970)
- ²³ E. Vogel et W. Grimme, *Angew. Chem. Internat. Ed.* **2** 739 (1963)
- ²⁴ G. S. Hammond et C. D. de Boer, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 899 (1964)
- ²⁵ S. W. Benson *Thermochemical Kinetics* John Wiley and Sons, Inc. 86 (1968)
- ²⁶ H. M. Frey, *Advances in Physical Organic Chemistry* p. 157. Acad. Press, London (1966)

- ²⁷ R. H. Cox, *J. Org. Chem.* **34**, 4181 (1969)
- ²⁸ H. Günther, H. Klose et L. Wendish, *Tetrahedron* **25**, 1531 (1969)
- ²⁹ A. de Meijere et W. Lüttke, *Ibid.* **25**, 2047 (1969)
- ³⁰ E. F. Ullman et J. E. Milks, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 1315 (1962)
- ³¹ W. J. Linn et R. E. Benson, *Ibid.* **87**, 3657 (1965)
- ³² W. J. Linn, *Ibid.* **87**, 3665 (1965)
- ³³ Thap Do Minh, A. M. Trozzolo et G. W. Griffin, *Ibid.* **92**, 1402 (1970)
- ³⁴ D. R. Arnold et L. A. Karnisky, *Ibid.* **92**, 1406 (1970)
- ³⁵ A. Robert, J. J. Pommeret et A. Foucaud, *C. R. Acad. Sci. Paris* **270C**, 1739 (1970)
- ³⁶ H. J. MacDonald et R. J. Crawford, Communication personnelle et sous presse
- ³⁷ A. Dahmen, H. Hamburger, R. Huisgen et L. Markowski, *Chem. Comm.* 1192 (1971)
- ³⁸ G. Dana, *Thèse Paris* (1966)
- ³⁹ J. Wiemann, G. Dana, Sa-le-Thi-Thuan et M. Bami, *C. R. Acad. Sci. Paris* **258**, 3724 (1964)
- ⁴⁰ H. Tanabe et B. Bigley, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 756 (1961)
- ⁴¹ K. B. Wiberg, *J. Chem. Education* **2**, 113 (1970)
- ⁴² H. M. Frey et R. Walsh, *Chem. Rev.* **69**, 104 (1969)