

REARRANGEMENT THERMIQUE DES ADDUITS DU TETRACYANOETHYLENE DE 2H-PYRANES

FRANÇOISE FOURNIER, SUZANNE ALTENBURGER-COMBRISSEON, NGUYEN KIM CUONG†,
 et JEAN-JACQUES BASSELIER*

Laboratoire de Chimie Organique Structurale, (E.R.A. 557), 4 Place Jussieu, 75230 Paris-Cedex 05, France

(Received in France 14 June 1978)

Résumé—L'addition du tétracyanoéthylène sur les 2H-pyranes **1** conduit à un mélange de deux adduits isomères **6**. La dégradation thermique des composés **6** provoque, outre un faible pourcentage de dissociation rétrodiénique, un mode nouveau d'évolution conduisant à un mélange de composés (E+Z) furanniques **7**. Une analyse détaillée des spectres ¹³C des composés a été établie par comparaison avec les spectres ¹³C du diphenyl-2,5 furanne et du trans-stilbène. La structure **7** est par ailleurs confirmée par dégradation chimique.

Abstract—The addition of tetracyanoethylene to 2H-pyrans **1** results in a mixture of two isomeric adducts **6**. The thermal decomposition of the compounds **6** gives rise to both a small percentage of the retro Diels-Alder, and a new mode of evolution leading to a mixture of furans (E+Z) **7**. A detailed interpretation of the ¹³C spectra of the compounds **7** was established by comparison with the ¹³C spectra of 2,5-diphenylfuran and trans-stilbene. The structure **7** is confirmed by chemical degradation.

Dans une étude antérieure,^{1,2} nous avons montré la grande aptitude des 2H-pyranes **1** à additionner les philodiènes: l'anhydride maléique et l'oxygène excité. La décomposition thermique de ces produits d'addition, pour les adduits maléiques **2** fournit quantitativement la désoxybenzoïne **3** et des anhydrides phtaliques disubstitués **4**. Quant aux photooxydes **5**, il subsistent une intense résinification, mais il a toujours été possible d'extraire des mélanges la désoxybenzoïne.

Dans le présent travail, il a été observé que l'addition du tétracyanoéthylène sur les 2H-pyranes **1** donne aussi des adduits 1-4, **6**. La thermolyse de ces derniers conduit non pas à des dérivés benzéniques mais à des composés vinyl-furanniques **7**.

Le comportement thermique inhabituel des adduits du tétracyanoéthylène avec les 2H-pyranes offre ainsi une nouvelle voie de synthèse des composés vinyl-furanniques diversement substitués.

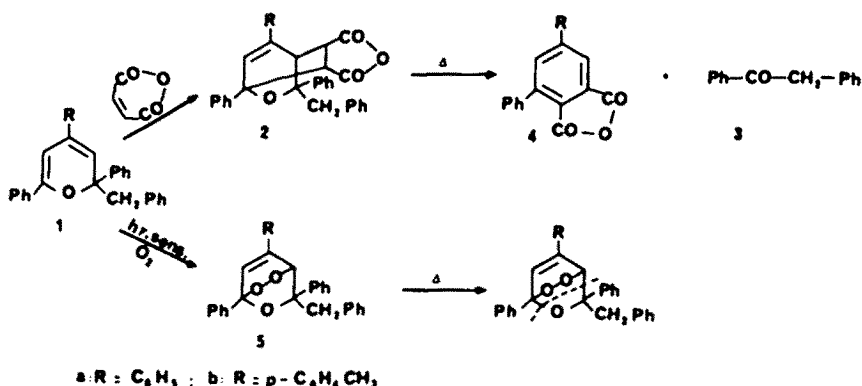


Fig. 1

RÉSULTATS

Addition du TCNE sur les 2H-pyranes. A température ambiante et dans le chloroforme, l'addition du tétracyanoéthylène sur les 2H-pyranes **1**

(a, b, c) fournit quantitativement un mélange de deux adduits isomères **6** (a, b, c). Après addition du tétracyanoéthylène, le spectre visible de la solution présente une bande d'absorption à 530 nm (ϵ 50), ce qui peut être interprété comme la formation d'un complexe de transfert de charge.^{3,4} Cet intermédiaire évolue lentement, et la coloration rouge disparaît totalement après 24 heures. Les adduits **6** cristallisent alors après évaporation du solvant.

* Author to whom correspondence should be addressed.

† Laboratoire de Recherches Organiques de l'E.S.P.C.I., (E.R.A. N° 170), 10 rue Vauquelin, 75231 Paris-Cedex 05, France.

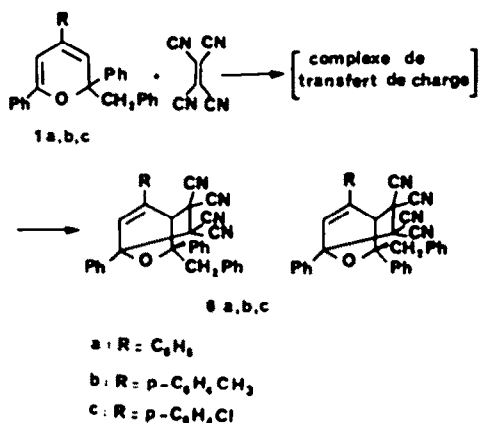


Fig. 2

Les adduits isomères **6** n'ont pu être séparés du fait de leur instabilité en chromatographie sur couche mince où les 2H-pyrannes de départ sont régénérés. Seule l'analyse des spectres RMN ¹H (Tableau I) permet d'affirmer qu'il se forme un mélange de deux adduits isomères. Il faut remarquer, que cette répartition des deux adduits isomères se modifie assez rapidement (environ 6 heures) après redissolution, pour tendre vers un état d'équilibre où les deux formes sont présentes en quantité équimolaire. Par cristallisation, on obtient le produit cinétique qui en solution, évolue vers le mélange thermodynamique.

Un grand nombre d'hypothèses peut être envisagé quant à la structure de ces adduits. Toutefois la grande labilité du groupe tétracyanoéthylène permet d'exclure tous les produits de réarrangement où ce groupe s'insère dans un cycle stable.^{3,6}

L'analyse centésimale correspondant à l'addition d'une mole de tétracyanoéthylène par mole de 2H-pyrannes **1**, il restait à envisager la formation de produits de cycloaddition [2+2] tels que **8** ou **9** ou la formation classique du produit de cycloaddition [2+4] tel que **6**.

Les spectres infrarouges des adduits montrent l'absence de la bande éther d'énol et les spectres

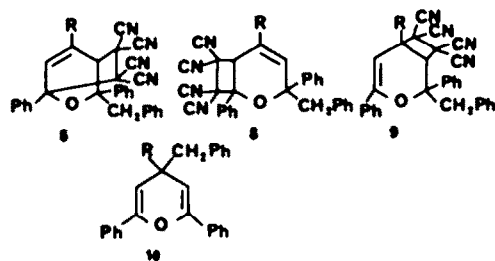


Fig. 3

¹³C l'absence d'un carbone éthylénique quaternaire en α d'un hétéroatome. La structure **9** est donc à rejeter.

Les spectres électroniques présentent une analogie certaine avec ceux des adduits maléiques et des photooxydes,⁷ et d'autre part les essais d'addition du tétracyanoéthylène sur le 4H-pyranne **10** en vue d'une seule addition [2+2]^{5,6} ayant toujours été négatifs, la structure **8** se trouve aussi rejetée.

Cet ensemble d'observations est en faveur de la structure **6** bien que les données spectrales ne soient pas suffisantes pour faire une étude de l'orientation stérique du tétracyanoéthylène sur les 2H-pyrannes **1**.

Thermolyse des adduits 6. Le chauffage à sec, à une température voisine de leur point de fusion, des adduits **6** conduit à une résine rouge. Après chromatographie sur couche mince de silice, on isole à côté de la désoxybenzoïne **3** (Rdt = 30%), un mélange d'isomères (E+Z) furanniques **7** (Rdt = 60%).

Les essais de séparation des deux isomères E et Z se sont révélés négatifs. Leur mise en évidence n'a pu être faite que par injection des mélanges en chromatographie liquide haute pression. Nous avons pu évaluer ainsi la présence de deux isomères dans des proportions 25%–75% quel que soit le substituant R, cependant aucun pourcentage n'a pu être attribué à une structure déterminée. Dans le cas des composés **7b** (R = pCH₃-C₆H₄-), un enregistrement du spectre RMN ¹H à 100 MHz a permis le dédoublement du pic correspondant au

Tableau I. Spectre de RMN (¹H) des composés **3** enregistrés dans CD₃COCD₃ avec δ_{H₂O} = 0

	CH ₃	CH ₂	H tertiaire	H éthylénique	H aromatiques
6a	-	δ _A = 3, δ _B = 3,2 75% δ _A = 3,7 δ _B = 4,35 25% J _{AB} = 13Hz	5,7 (d) 75% 5,85 (d) 25% J = 2Hz	7,75 (d) J = 2Hz	6,4 à 8,4 (m)
6b	2,35 (a) 86% 2,15 (a) 14%	δ _A = 2,9, δ _B = 3,1 86% δ _A = 3,7 δ _B = 4,25 14% J _{AB} = 13Hz	5,55 (d) 86% 5,75 (d) 14% J = 2Hz	7,6 (d) J = 2Hz	6,4 à 8,3 (m)
6c	-	δ _A = 3,2, δ _B = 2,95 100% J _{AB} = 13Hz	5,7 (d) J = 1Hz	7,8 (d) J = 1Hz	6,3 à 8,4 (m)

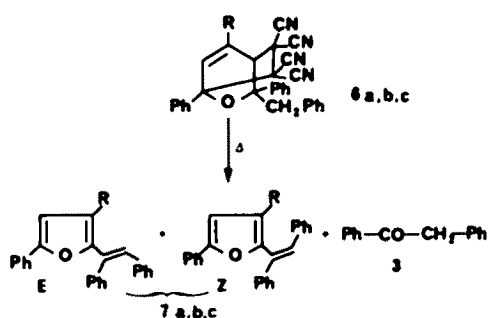


Fig. 4

groupement méthyle et a confirmé les proportions déduites de la chromatographie en phase liquide.

La structure des éthényl-furannes 7 s'accorde avec les données spectrales. Les résultats de l'analyse élémentaire ainsi que l'enregistrement du spectre de masse à 70 eV montrent une perte de deux unités par rapport à la masse des 2H-pyranes 1. Les spectres électroniques et les spectres d'absorption infrarouge qui ne comportent aucune bande attribuable à des fonctions hydroxyles ou carbonyles s'accordent avec une structure telle que 7. Les spectres RMN ¹H ne laissent apparaître qu'un massif complexe dans la zone des protons aromatiques, mais en revanche, l'examen des spectres de RMN du ¹³C confirme la structure 7 et notamment la présence de deux isomères très voi-

sins, par le nombre prévu de ¹³C quaternaires éthyléniques (16 pour 7a). Sur le Tableau II, figurent les positions des signaux (¹³C) des carbones significatifs. Ces positions ont été attribuées: d'une part à l'aide de la technique dite "hors résonance", d'après la multiplicité des signaux et la grandeur des couplages résiduels ¹³C-H et d'autre part, en effectuant des comparaisons avec les spectres ¹³C du diphenyl-2,5 furanne 11 et du trans stilbène 12 (Tableau III).

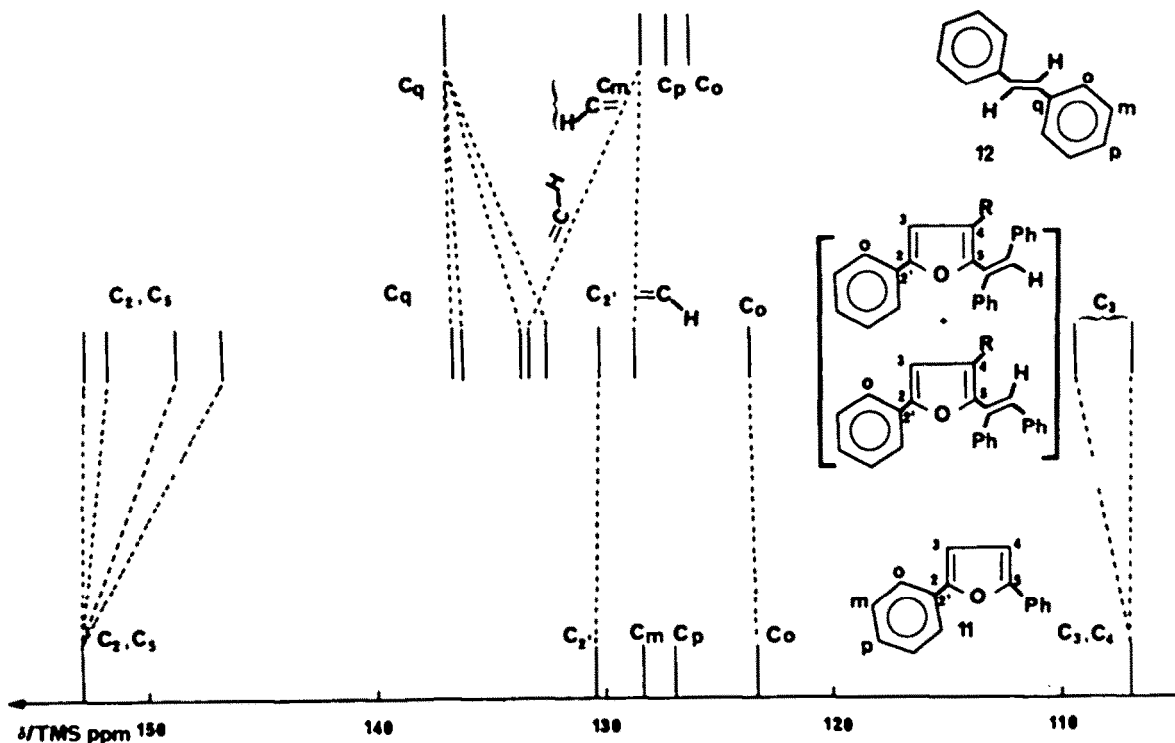
Les déplacements chimiques ¹³C comparés à ceux du diphenyl-2,5 furanne s'accordent avec un furanne substitué en 2,4,5. En effet, on relève deux carbones quaternaires éthylénique en α d'un hétéroatome électronégatif donc déblindés vers 150 ppm; un carbone quaternaire éthylénique blindé en β de l'hétéroatome vers 126 ppm; et un carbone éthylénique portant un proton en β de l'oxygène vers 107 ppm. De plus, pour la chaîne latérale, en prenant le trans stilbène comme comparaison, on trouve un carbone éthylénique protoné provenant de l'un des isomères très déblindé vers 133,5 ppm et une position normalement attendue pour l'autre isomère vers 128,9 ppm.

Une confirmation de la structure des éthényl-furannes 7 est apportée par une oxydation douce de 7a, b par le permanganate de potassium dans l'acétone, qui nous a permis de couper la chaîne latérale au niveau de la double liaison sans oxyder complètement le cycle furannique.⁷

Tableau II. Déplacements chimiques des carbones des composés 7, en solution dans le deutérochloroforme (référence TMS, Varian XL 100)

C ₂		C ₅ ▲		C ₄ ■		C ₃		R	
153,4	152,3	149,4	147,0	126,7	126,7	109,5	106,8	C ₆ H ₅	
153,4	152,3	149,4	146,7	126,7	126,6	109,5	106,9	C ₆ H ₄ -CH ₃	
153,0	152,6	-	147,3	125,8	125,7	109,3	106,3	C ₆ H ₄ -Cl	
= C ^H		= C [⊙]		C ortho / φ en 2 Δ		C ₂ , O		R	
128,9	133,5	140,1	137,0	123,8		130,4	130,4	C ₆ H ₅	
128,9	133,5	140,3	137,0	123,8		130,6	130,4	C ₆ H ₄ -CH ₃	
128,9	133,7	140,1	136,9	123,9		131,2	130,1	C ₆ H ₄ -Cl	
C quaternaires des phényles sur la chaîne latérale ●				- C ⊙ sur C ₄		C en α de R' ◆		R	
136,8	136,4	133,8	132,7	132,2	131,4	6-		C ₆ H ₅	
136,9	136,7	132,4	131,6	130,9	129,8	136,2	135,9	C ₆ H ₄ -CH ₃	
136,7	136,3	132,4	132,2	132,0	131,4	136,3		C ₆ H ₄ -Cl	

Tableau III



A côté de la cétone furannique 13a, b; il est isolé du benzile 14, provenant certainement de l'oxydation de la chaîne latérale, de l'acide benzoïque pour 7a et d'un mélange d'acide benzoïque et d'acide p-toluïdique (identifié par spectroscopie RMN par comparaison avec un mélange d'échantillons authentiques) pour 7b.

Une synthèse indépendante des cétones furanniques 13a, b a été réalisée par oxydation basique des

perchlorates de pyrylium 15 a, b correspondants.⁹

CONCLUSION

La dégradation thermique des adduits 6a, b, c du tétracyanoéthylène sur les 2H-pyranes provoque, outre un faible pourcentage de dissociation rétrodiénique, un autre mode d'évolution conduisant à un mélange de composés (E+Z) furanniques 7a, b, c. Par l'intermédiaire des adduits 6, il est ainsi mis en évidence une transformation inattendue du cycle pyranique en cycle furannique avec déshydrogénation. Une telle transformation est nouvelle et peut être rapprochée d'une déshydrogénation observée en série stéroïdique.⁹

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Techniques générales

Les points de fusion ont été déterminés de façon instantanée au banc chauffant de Köfler. Les spectres d'absorption infrarouge sont enregistrés sur des appareils Perkin-Elmer 257 et 357, les spectres d'absorption UV-visible sur des appareils Cary modèle 11, ou Varian modèle 635, les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) ont été effectués sur des appareils T 60, HA 100, XL 100 ou Cameca 250 dans des solvants deutériés variés avec comme référence interne le tétraméthylsilane (TMS) ou l'hexaméthylsiloxane (HMDS). Les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en ppm et les constantes de couplage (J) en Hertz, δ TMS = δ HMDS + 0,06 ppm. Les conventions sont les suivantes: s = singulet, d = doublet, t = triplet, q = quadruplet, m = multiplet ou massif. Les spectres de masse (SM) ont été effectués sur un appareil AEI type MS 30. Les analyses élémentaires ont été effectuées au laboratoire de microanalyse de l'Université de Paris VI que nous tenons à remercier vivement.

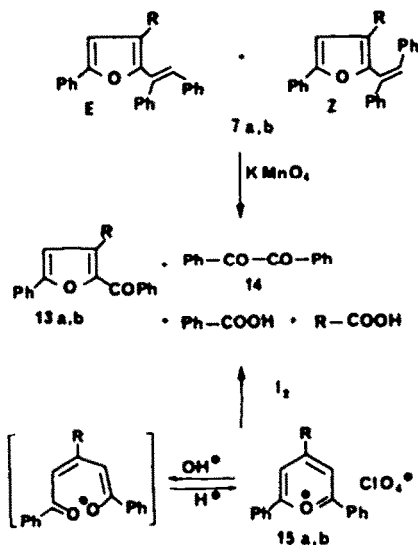


Fig. 5

Les chromatographies sur couche mince (CCM) ont été réalisées sur gel de silice fluorescente "Merck GF 254" (plaque 20×20 cm, $\epsilon = 0.1$ cm).

Action du tétracyanoéthylène sur les 2H-pyranes 1

Après dissolution des 2H-pyranes 1 dans 50 ml de chloroforme, on ajoute une quantité équimolaire de tétracyanoéthylène. Il se forme une coloration rouge qui disparaît totalement après 24 h. La solution est alors concentrée à sec et la résine obtenue cristallisée à l'éther. Après lavages à l'éther, on obtient les adduits 6.

A partir de 0.350 g de 2H-pyrane 1a, on isole 0.430 g de Benzyl-6 triphényl-2,6,7 éthéno-2,5 tétrahydro-2,3,5,6 4H-pyrane tétracarboxytrinitre 3,3,4,4, 6a (Rdt=92%), cristaux beige, $F_{dec} = 175^\circ\text{C}$. Analyse $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}$: Calc C, 81.80; H, 4.58; N, 10.60; Tr C, 82.04; H, 4.77; N, 10.71%. Sm (70 eV) m/e 400 (M-TCNE)⁺, pic de base à m/e 105 (CO)⁺, pic à m/e 128, 46% (TCNE)⁺. UV (Et_2O): λ_{max} nm (log ϵ_{max}): 330 (3,30); 260 (4,29). IR (KBr): $\nu_{C-C} = 1620 \text{ cm}^{-1}$. RMN: (cf Tableau I).

A partir de 0.276 g de 2H-pyrane 1b, on obtient 0.285 g d'adduit Benzyl-6 diphenyl-2,6 p-tolyl-7 éthéno-2,5 tétrahydro-2,3,5,6 4H-pyrane tétracarboxytrinitre-3,3,4,4, 6b (Rdt=90%), cristaux beige, $F_{dec} = 166^\circ\text{C}$. Analyse $\text{C}_{37}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}$: Calc C, 81.89; H, 4.83; N, 10.33; Tr C, 81.70; H, 5.04; N, 10.36%. Sm (70 eV): m/e 414 (M-TCNE)⁺, pic de base à m/e 128 (TCNE)⁺, m/e 105, 42% (PhCO)⁺. UV (Et_2O): λ_{max} nm (log ϵ_{max}): 330 (3,28); 267 (4,45). IR (KBr): $\nu_{C-C} = 1620 \text{ cm}^{-1}$. RMN: (cf Tableau I).

A partir de 0.230 g de 4H-pyrane 1c, on recueille 0.270 g d'adduit Benzyl-6 diphenyl-2,6 p-chlorophényl-7 éthéno-2,5 tétrahydro-2,3,5,6 4H-pyrane tétracarboxytrinitre-3,3,4,4, 6c (Rdt=91%), cristaux beige, $F_{dec} = 162^\circ\text{C}$. Analyse $\text{C}_{36}\text{H}_{23}\text{ClN}_4\text{O}$: Calc C, 76.79; H, 4.12; N, 9.95; Cl, 6.30; Tr C, 76.78; H, 4.24; N, 10.11; Cl, 6.38%. SM (70 eV): m/e 434 et 432 (M-TCNE)⁺, pic de base à m/e 128 (TCNE)⁺, m/e 105, 79% (Co)⁺. UV (Et_2O): λ_{max} nm (log ϵ_{max}): 335 (3,57); 265 (4,52). IR (KBr): $\nu_{C-C} = 1625 \text{ cm}^{-1}$. RMN: (cf Tableau I).

Thermolyse des adduits 6. Formation des furannes 7

Les adduits 6 sont chauffés à sec à une température voisine de leur point de fusion. La résine résultante est dissoute dans l'acétone et chromatographiée sur gel de silice (éluant: benzène-cyclohexane 1-1). Lors de cette séparation, on isole par ordre d'élué la désoxybenzoïne 3 (environ 30% dans les trois cas a, b, c) sans dépression en mélange avec un échantillon authentique; et les éthényl-furannes 7. Le mélange E et Z a été mis en évidence par chromatographie liquide haute pression avec un appareil Varian, sur colonne Vidac en phase inversée; éluant (méthanol: 80, eau: 20 et un peu de THF pour solubiliser le produit); débit 60cc/h.

A partir de 0.600 g d'adduit 6a, on recueille 0.300 g du (Diphényl-1,2 éthényl)-2 diphenyl-3,5 furanne (E+Z), 7a mélange des deux isomères (E+Z) dans les proportions 25%-75% (Rdt=67%), cristaux jaune pâle, $F = 110^\circ\text{C}$. Analyse $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{O}$: Calc C, 90.42; H, 5.57; Tr C, 90.56; H, 5.61%. SM: m/e 398 (M)⁺, pic de base; m/e 105, 55% (PhCO)⁺. UV (Et_2O): λ_{max} nm (log ϵ_{max}): 348 (4,26); 272 (4,53). IR (KBr): pas de bandes fonctionnelles attribuables à des fonctions carbonyles ou hydroxyles. RMN (CDCl_3 , HMDS) 22H (20H aromatiques + 2H éthyléniques, m) de 6,7 à 7,7 ppm.

A partir de 0.320 g d'adduit 6b, on isole 0.144 g du (Diphényl-1,2 éthényl)-2 phényl-5p-tolyl-3 furanne (E+Z) 7b (Rdt=58%), cristaux jaune pâle, $F = 118^\circ\text{C}$, mélange des 2 isomères (E+Z) dans les proportions 25%-75%. Analyse $\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{O}$: Calc C, 90.26; H, 5.86; Tr C, 90.06; H, 6.08%. SM (70eV): pic à m/e 412 (M)⁺; pic de base à m/e 105 (PhCO)⁺. UV (Et_2O): λ_{max} nm (log

ϵ_{max}): 350 (4,21); 273 (4,52). IR (KBr): pas de bandes fonctionnelles attribuables à des fonctions carbonyles ou hydroxyles. RMN (CDCl_3 , HMDS) 3H (s) à 2,1 ppm; 21H (19H aromatiques + 2H éthyléniques m) de 6,8 à 7,7 ppm.

A partir de 0.110 g d'adduit 6c on obtient 0.055 g du (Diphényl-1,2 éthényl)-2 p-chlorophényl-3 phényl-5 furanne (Rdt=65%), cristaux jaune pâle, $F = 144^\circ\text{C}$, mélange des deux isomères (E+Z) dans les proportions 25%-75%. Analyse $\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{ClO}$: calc C, 83,22; H, 4,89; Cl, 8,19; Tr C, 83,38; H, 4,94; Cl, 8,28%. SM (70eV) m/e 434 et 432 (M)⁺, pic de base à m/e 105 (PhCO)⁺. UV (Et_2O): λ_{max} nm (log ϵ_{max}): 350 (4,24); 271 (4,53). IR (KBr) pas de bandes fonctionnelles attribuables à des fonctions carbonyles ou hydroxyles. RMN (CDCl_3 , HMDS): 21H (19H aromatiques + 2H éthyléniques) de 6,5 à 7,8 ppm.

Oxydation des éthényl-furannes 7a, b

Les éthényl-furannes 7a, b sont dissous dans 40 ml d'acétone RP. Après avoir ajouté 1,2 g de permanganate de potassium, la solution est portée à reflux pendant 4 heures. La solution violette devient noire. La solution est acidifiée à pH=1 avec une solution d'acide chlorhydrique à 10%, puis on ajoute une solution de bisulfite de sodium à 10% jusque disparition du MnO_2 . La solution est alors extraite 4 fois au CH_2Cl_2 ; la phase aqueuse est acidifiée avec l'acide chlorhydrique à 10% jusque pH=1, puis extraite au chlorure de méthylène (4 fois). Par évaporation du solvant, il cristallise pour 7a, l'acide benzoïque, $F = 121^\circ\text{C}$; et, pour 7b un mélange d'acide benzoïque et d'acide p-toluïdique. La phase organique est lavée 4 fois avec une solution de potasse à 10%, 1 fois à l'eau, puis traitement habituel. On obtient après évaporation une résine que l'on chromatographie (éluant: benzène-cyclohexane 2-1). On isole par ordre d'élué: la cétone furannique 13, du benzile 14, et le produit de départ 7. A partir de 0,205 g d'éthényl-furanne 7a, on isole: 0,020 g de benzile, $F = 95^\circ\text{C}$, (Rdt=26%), 0,140 g d'acide benzoïque, $F = 121^\circ\text{C}$, (Rdt=82%), 0,030 g de benzoyl-2 diphenyl-3,5 furanne, $F = 118^\circ\text{C}$, (Rdt=20%) ($F = 118^\circ\text{C}$).⁹ A partir de 0.190 g d'éthényl-furanne 7b, on obtient: 0.012 g de benzile, $F = 95^\circ\text{C}$, (Rdt=16%), 0.107 g d'un mélange d'acide benzoïque et d'acide p-toluïdique, 0.020 g de produit de départ (Rdt=10%).

0,028 g de benzoyl-2p-tolyl-3 phényl-5 furanne (Rdt=14%), huile ne cristallise pas.

Cette cétone a aussi été synthétisée selon la méthode de Pedersen⁸ à partir du perchlorate de diphenyl-2,6 p-tolyl-4 pyrylium. SM: m/e 338 (M)⁺. UV (Et_2O): λ_{max} nm (log ϵ_{max}): 337 (4,10); 272 (4,39). IR (KBr): $\nu_{C-O} = 1645 \text{ cm}^{-1}$. RMN (CDCl_3 , HMDS): 3H (s) à 2,3 ppm, 20H (19H aromatiques + 1H furannique, m) de 7 à 8,1 ppm.

BIBLIOGRAPHIE

- Nguyen Kim Coung, F. Fournier et J.-J. Basselier, *C.R. Acad. Sci., Série C*, **247**, 1626 (1970).
- Nguyen Kim Coung, F. Fournier et J.-J. Basselier, *Bull. Soc. Chim.* **2117** (1974).
- A. Cornelis et P. Laszlo, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 244 (1975).
- C. A. Stevart, *J. Org. Chem.* **28**, 3320 (1963).
- J. K. Williams, D. W. Wiley et D. C. McKusik, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 2210 (1962).
- R. Huisgen et G. Steiner, *Tetrahedron Letters* 3703 (1973).
- P. Yates, D. R. Moore et T. R. Lynch, *Canad. J. Chem.* **49**, 1458 (1971).
- C. L. Pedersen, *Acta Chem. Scand.* **B29**, 791 (1975).
- A. L. Andrews, R. C. Fort et P. W. LeQueane, *J. Org. Chem.* **36**, 83 (1971).