

**α,α' -DIACYLSTILBENES (Z) : UN NOUVEL EXEMPLE DE TAUTOMERIE
CYCLE-CHAÎNE. DIACÉTALISATION EN MILIEU NEUTRE.**

Jean RIGAUDY*, NGUYEN KIM CUONG, Joëlle BARANNE-LAFONT,
Philippe DUMINY et Claude CHASSAGNARD.

Laboratoire de Recherches Organiques de l'ESPCI
et de l'Université Pierre et Marie Curie (UA 476)
10, rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05, France.

(Received in France 25 November 1985)

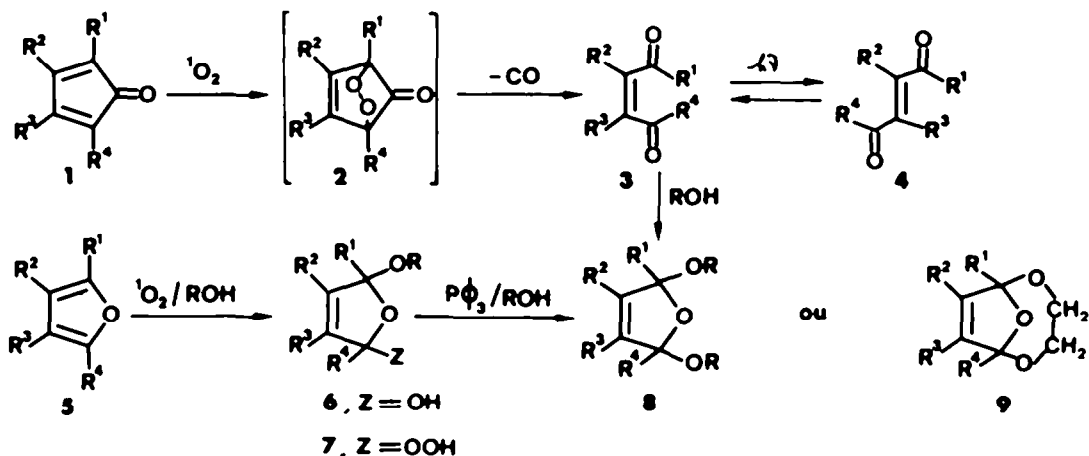
Abstract - Sensitized photooxygenation of various 2,5-dialkyl-3,4-diphenyl-cyclopentadienones 1 in ether led to the expected (Z)- α,α' -diacylstilbenes 3 uncontaminated by their (E)-isomers. Several of these derivatives, bearing reactive acyl groups, show a special behaviour; thus with 3c ($R^1 = R^2 = Et$) an equilibrium takes place in benzene with its cyclic tautomer 11 whereas 3d ($R^1 = Me, R^2 = Ph$) stays unchanged. Moreover, 3c and 3d add spontaneously primary alcohols to give the dihydrofuranic diacetals 8 and 9. Under acid catalysis, the reaction goes further up to the furanic ethers 12 and 18 (with CH_3OH) and even to the vinylfuran 13 with 3c or 8c. (E)- α,α' -diacylstilbenes 4c,d have been obtained by photochemical isomerization of their (Z)-isomers; they do not add spontaneously alcohols.

Les γ -dicétones α - β éthyléniques acycliques de configuration Z comportant des restes acyles aliphatiques sont très instables et n'ont été qu'exceptionnellement isolées. En vue de leur utilisation comme synthons, elles sont le plus souvent libérées dans le milieu réactionnel par hydrolyse acido-catalysée des dialcoxy-2,5 dihydro-2,5 furannes 8, agissant comme précurseurs^{1,2}. Ainsi, le premier terme, l'hexène-3 dione-2,5-(Z), 3 ($R^1 = R^2 = CH_3, R^3 = R^4 = H$), qui se forme à partir du diméthyl-2,5 furanne par diverses séquences d'oxydation^{3,4,5,6}, n'a été isolée que récemment à l'état pur du fait de son isomérisation extrêmement facile en stéréoisomère (E) stable (voir⁶). La réactivité intrinsèque de ces ène-diones (Z) reste par suite mal connue.

Une autre voie d'accès simple à certains termes peut être offerte par la photo-oxygénation des cyclopentadiénones 1 en raison de la décarbonylation spontanée accompagnée de scission des endoperoxydes correspondants 2 comme le montre l'exemple classique de la tétraphényl-2,3,4,5-cyclopentadiène-2,4 one (tétracyclone) 1a qui conduit ainsi à l' α,α' -dibenzoylstilbène (Z) 3a^{7a,b,c}. Cette méthode ne peut toutefois s'appliquer qu'aux cyclopentadiénones stables à l'état de monomères, ou éventuellement de dimères dissociables⁸, et jusqu'ici seuls étaient connus en série non condensée⁹ l'exemple précédent et celui, plus particulier, de la diphenyl-3,4 cyclopentadiénone dicarbométhoxylée en 1,4 1b avec laquelle n'avaient été isolés que les produits d'addition de nucléophiles sur le bis α -cétoster formé 3b¹⁰. Outre le ré-examen de ce dernier cas, nous avons maintenant étendu la méthode aux cyclopentadiénones 1c-f et rapportons les observations effectuées sur la réactivité des ène-diones (Z) résultantes 3b-f.

OBTENTION ET STABILITE DES α,α' -DIACYLSTILBENES (Z) : Tautomérisation cycle-chaîne

La photo-oxygénation sensibilisée par la tétraphénylporphine des cyclopentadiénones 1b-f en solution dans l'éther anhydre, éventuellement additionné de benzène anhydre, et à l'aide de radiations filtrées à 530 nm, aboutit dans tous les cas aux ène-diones (Z) correspondantes 3b-f qui peuvent généralement être isolées pures en rendements élevés (~ 80 % pour 3d-f).



a; $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = C_6H_5$

b; $R^1 = R^4 = CO_2CH_3, R^2 = R^3 = C_6H_5$

c; $R^1 = R^4 = C_2H_5, R^2 = R^3 = C_6H_5$

d; $R^1 = CH_3, R^2 = R^3 = R^4 = C_6H_5$

e; $R^1 = R^2 = R^4 = C(CH_3)_3, R^3 = H$

f; $R^1 = R^4 = C(CH_3)_3, R^2 = p\text{-}C_6H_4OCH_3, R^3 = H$

Schéma 1

Une vaste gamme de stabilité est rencontrée chez ces dicétones qui va de 3e et 3f, stables à l'état solide et dans tous les solvants, nucléophiles ou non, jusqu'à 3b et 3c, nettement plus réactives. Une place à part est à attribuer à l'ène-dione-diester 3b qui se distingue des autres par la présence de carbonyles activés et réagit par suite instantanément avec les nucléophiles hydroxylés, eau ou alcools, ce qui explique son altération lente à l'état solide et la nécessité de la manipuler en milieu parfaitement anhydre ; sous l'action de ces réactifs elle conduit aux héli-acétals dihydrofuranniques 6b décrits par les auteurs précédents¹⁰.

Plus inattendue est l'in stabilité de la dicétone diéthylée 3c qui, à l'état solide, se résinifie assez rapidement et, en solution dans les solvants tels que le benzène, évolue vers la formation de polymères. En suivant par RMN¹H son évolution en solution dans C₆D₆ nous avons pu mettre en évidence la formation progressive de son tautomère cyclique 11 par l'apparition et la croissance des signaux caractéristiques du motif éthylénique (1H, q à 4,55 et 3H, d, à 1,80 ppm). Cette évolution tend en quelques heures vers un équilibre correspondant approximativement à un rapport $11/3c = 3$ puis on observe une dégradation lente conduisant à un polymère mal défini. Dans CCl₄, l'évolution de 3c est sensiblement la même toutefois on décèle à son terme, à côté du polymère, une faible proportion de vinyl-furanne 13 par les signaux correspondant aux trois hydrogènes du groupe vinyle (à 5,04, 5,90 et 6,63 ppm). Le passage de la dicétone 3c à son tautomère cyclique 11 peut s'interpréter par la formation intermédiaire du mono-énol 10 accompagnée d'une addition intramoléculaire de l'hydroxyle sur le second carbonyle. Quant à la déshydratation de 11 en vinylfuranne 13 elle doit résulter d'une facile ionisation de 11 en cation mésomère 14 suivie de la perte d'un proton (voir Schéma 2).

La même tautomérie n'est pas observée avec la dicétone 3d qui s'avère stable à l'état solide et dans les solvants non hydroxylés ; ceci se justifie sans doute par une tendance réduite du groupe acétyle à l'énolisation et une aptitude également réduite du carbonyle du benzoyle à subir l'addition cyclisante.

Les dicétones 3c et 3d se dégradent en outre facilement au cours des chromatographies sur silice. Si 3c fournit de nombreux produits qui n'ont pas été séparés, avec 3d, il se forme principalement le produit d'aldolisation intramoléculaire, l'hydroxy-cyclopenténone 15. Toutefois, cette dégradation n'est pas gênante pour leur préparation car le caractère univoque de leur mode de formation dispense de toute chromatographie.

ACTION DES ALCOOLS EN MILIEU NEUTRE : PASSAGE AUX DIALCOXY-2,5 DIHYDRO-2,5 FURANNES 8 ET 9.

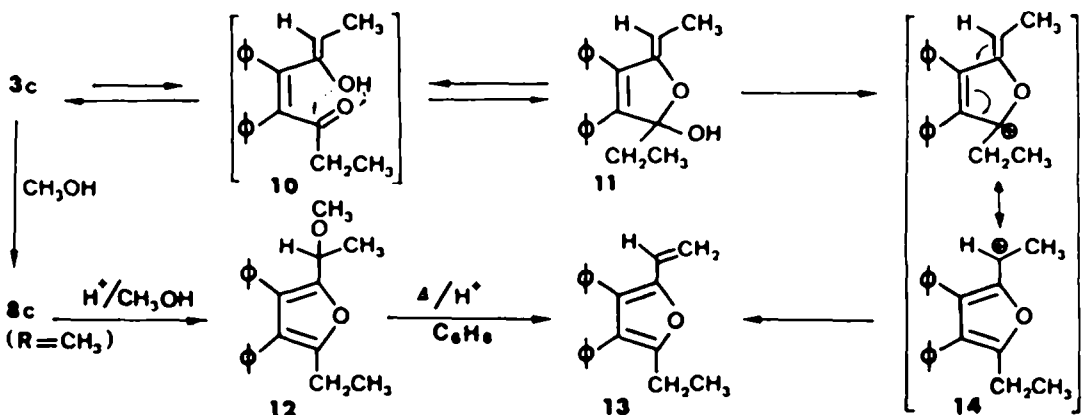
Un second aspect remarquable du comportement de ces ène-diones (Z) est la réactivité vis-à-vis des alcools manifestée par 3c et 3d, même en l'absence de toute catalyse acide. Mises en solution dans le méthanol ou l'éthanol purs ces deux dicétones conduisent rapidement et intégralement aux dialcoxy-2,5 dihydro-2,5 furannes 8c,d (R = Me ou Et). Ces diacétals sont obtenus essentiellement sous une seule forme stérique, seule la RMN¹³C permettant de déceler une trace infime de l'autre stéréoisomère. De même l'éthylène glycol à 30 % dans le THF fournit les diacétals bicycliques 9c,d, réalisant ainsi un blocage simultané assez exceptionnel de deux groupes carbonyle (voir ¹¹).

Une étude spectrographique de l'action de ces alcools sur 3c a mis en évidence l'existence d'un point isobestique démontrant que l'addition d'une molécule d'alcool sur l'un des carbonyles qui constitue la première étape est rapidement suivie d'une addition cyclisante sur l'autre, puis de l'éthérification spontanée de l'hémiacétal 6 résultant. On notait en outre que la réactivité des alcools diminue assez rapidement avec leur degré de substitution, l'éthanol réagissant 30 fois moins vite environ que le méthanol et l'isopropanol s'avérant à peu près inerte. L'éthylène glycol est apparemment le plus réactif, la diacétalisation par l'éthylène glycol en solution à 33 % dans l'isopropanol s'effectuant sensiblement à la même vitesse que celle effectuée par le méthanol pur.

La formation spontanée des dialcoxy-2,5 dihydro-2,5 furannes 8c,d par simple mise en solution des dicétones (Z) 3c,d dans les alcools et les différences de réactivité précédentes expliquent sans doute l'observation faite récemment² selon laquelle l'irradiation d'ène-diones (E) purement aliphatiques conduit directement à des diacétals du type 8 lorsqu'on l'effectue dans le méthanol ou l'éthanol, mais non dans les alcools supérieurs. La formation intermédiaire des ène-diones (Z) correspondantes dans ces conditions paraît très probable.

Bien que des diacétals du type 8a aient été précédemment obtenus par reflux de la dicétone 3a dans les alcools en milieu chlorhydrique¹², il est à noter que 3a, ainsi que 3e et 3f demeurent intactes par les alcools précédents en l'absence d'acide, à froid comme à chaud, ce qui s'explique par la réactivité atténuée des groupes carbonyles de ces dicétones. Pour ce qui est de 3b qui, elle, additionne instantanément les alcools, l'arrêt de la transformation au stade des hémi-acétals 6 doit résulter de l'effet attracteur du groupe ester qui défavorise toute ionisation ultérieure, et par suite toute éthérification spontanée.

Une conséquence de la transformation précédente est que la photooxygénation sensibilisée des cyclopentadiénones en présence d'alcools réactifs aboutit directement, dans les cas de 1c et de 1d, aux diacétals 8c,d ou 9c,d. De plus, nous avons vérifié que ces diacétals sont également accessibles, par des voies plus classiques, à partir des furannes 5c,d qui ont été préparés facilement par réduction des dicétones 3c,d par LiAlH₄ suivie de neutralisation selon la technique précédemment appliquée à 3a¹³. Par traitement au brome dans le méthanol³ ou par photo-oxygénation sensibilisée dans



$\phi = C_6H_5$

Schéma 2

le méthanol suivie de réduction *in situ* par $P\phi_3$, les furannes 5c,d conduisent en rendements élevés aux diacétals 8c,d ($R = CH_3$). Il est à noter à ce propos que la photo-oxygénation des furannes en milieu alcoolique, qui aboutit aux hydroperoxydes 7^a, suivie d'une simple addition de $P\phi_3$ au mélange réactionnel, constitue une excellente méthode de préparation des dialcoxy-2,5 dihydro-2,5 furannes 8.

ACTION DES ALCOOLS EN MILIEU ACIDE : PASSAGE AUX ETHERS FURANNIQUES 12 ET 18

Contrairement aux diacétals arylés du type 8a, les dérivés 8c,d sont très sensibles à l'action des acides, même en milieu alcoolique. Ainsi l'addition d'une proportion minime d'acide *p*.toluène-sulfonique à une suspension du diacétal 8c ($R = CH_3$) dans le méthanol entraîne en quelques heures sa transformation complète en éther furannique 12. La même transformation, qui se justifie là encore par un passage facile au cation mésomère 14, se produit d'ailleurs lentement par simple abandon, du diacétal cristallisé dans l'atmosphère du laboratoire. Comme prévu l'éther furannique 12 s'obtient aussi lorsqu'on traite la dicétone 3c par du méthanol additionné d'une trace d'acide *p*.toluènesulfonique car dans ces conditions la transformation de celle-ci en diacétal 8c ($R = CH_3$) est instantanée. Cet éther, qui a été identifié par RMN et par son spectre de masse, s'avère lui-même fragile du fait de sa tendance à perdre une molécule de méthanol pour donner le vinyl-furanne 13. Il se transforme quantitativement en 13 lorsqu'on le maintient à température modérée dans du benzène contenant une trace d'acide *p*.toluènesulfonique. La constitution du vinylfuranne 13 qui a été ainsi obtenu à l'état cristallisé est elle aussi parfaitement confirmée par les données RMN et par son spectre de masse.

De manière analogue, l'addition d'une trace d'acide *p*.toluènesulfonique à une solution de diacétal 8d ($R = CH_3$) dans le benzène ou de dicétone 3d dans le méthanol fournit essentiellement l'éther furannique 18 qui doit provenir de la capture de l'ion mésomère 17 par le méthanol. Lorsque la réaction est effectuée sur 8d ($R = CH_3$) dans le benzène pur, l'éther 18 demeure majoritaire mais s'accompagne de produits secondaires, principalement l'aldéhyde 16 et le difurylméthane 19 en faible proportion. La formation de 19 résulte très probablement d'une attaque électrophile du cation 17 sur la position 2 de l'éther 18 suivie de l'élimination du fragment $^+CH_2OCH_3$ selon un processus d'*ipso* substitution. Une telle désalkylation n'est d'ailleurs pas sans précédent dans la série des furannes car il est connu que l'alcool furfurylique traité en milieu acide peut conduire au difurylméthane non substitué et au formaldéhyde ¹⁴.

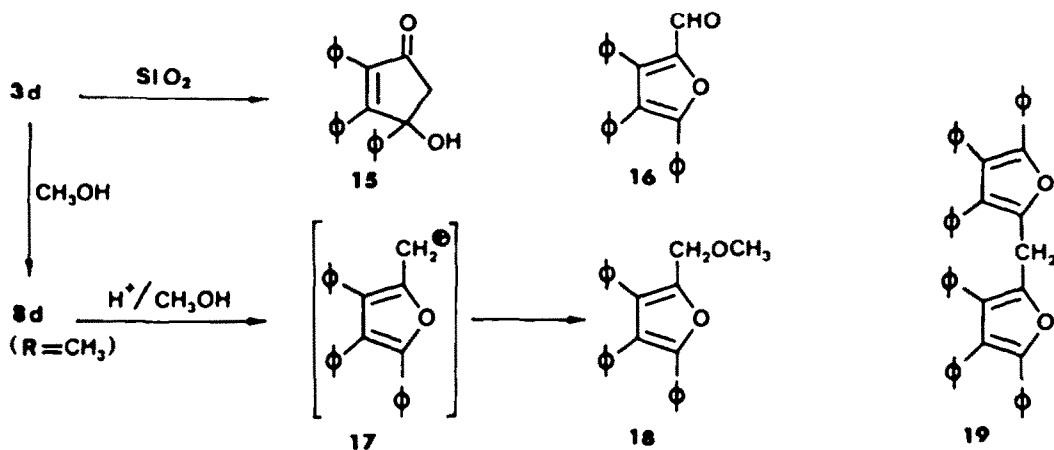


Schéma 3

PHOTOISOMERISATION : PASSAGE AUX α,α' -DIACYLSTILBENES (E), 4c ET 4d.

Compte tenu du comportement rapporté ci-dessus des β -né-diones alkylées réactives de configuration (Z), il était indiqué d'examiner celui de leurs isomères de configuration (E). Sans chercher à optimiser les réactions, nous avons constaté que l'irradiation en Pyrex ($\lambda_{trans} > 290$ nm) des dicétones 3c,d en solution benzénique fournit des mélanges desquels on peut isoler par chromatographie les stéréo-isomères (E), 4c,d en rendements modérés. Nous avons vérifié que ces dicétones (E) sont parfaitement stables en solution et en particulier qu'elles sont insensibles à l'action prolongée

des alcools en l'absence d'acide, à température ambiante. Cette inertie permet de les distinguer facilement de leurs isomères de configuration (Z).

Il est à noter que les dicétones 3d et 4d ont été récemment mentionnées dans une étude consacrée aux photo-réarrangements des acyl-3 cyclopropènes¹⁵. Toutefois, les caractéristiques spectrales rapportées par les auteurs s'écartent sensiblement des nôtres, ce qui peut s'expliquer dans le cas de 3d par sa sensibilité aux alcools ; elles sont en outre décrites comme des huiles alors qu'elles sont cristallisables. Leur obtention à l'issue des transformations effectuées, en tout cas à l'état pur, reste par suite à confirmer.

CONCLUSION

Les résultats précédents, obtenus dans le cas particulier d' α,α' -diacylstilbènes, illustrent la grande réactivité des ènes-diones de configuration (Z) comportant des acyles aliphatiques et, en particulier, leur tendance à former des dérivés dihydrofuranniques même en l'absence de catalyseurs acides. Cet aspect jusqu'ici ignoré de leur réactivité ne doit pas manquer d'être pris en considération a priori dans le cas général des diacyléthylènes (Z).

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres IR ont été enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer 297 ; les spectres UV sur un spectrophotomètre Cary modèle 15. Les spectres de RMN¹H ont été enregistrés sur un spectromètre Varian EM 390 et les spectres de RMN¹³C sur un spectromètre Varian FT 80 en utilisant dans tous les cas le TMS comme référence interne (δ en ppm avec $\delta_{TMS} = 0$). Les spectres de masse ont été enregistrés sur un spectrographe MS 30 AEI sous 70 eV. Les points de fusion ont été déterminés de manière instantanée au banc chauffant de Köfler ou au bloc Maquenne pour les températures supérieures à 250°C ; ils sont non corrigés. Les chromatographies sur couche mince (CCM) ont été effectuées sur gel de silice "Merck GF 254" (plaque 20x20 cm, e = 1 mm).

Préparation des cyclopentadiénones 1 :

Les cyclopentadiénones 1 ont été préparées selon les techniques précédemment décrites : 1a^{7b}, 1b, 1c, 1d, 1e¹⁸ et 1f.

I - PHOTO-OXYGENATION SENSIBILISEE DES CYCLOPENTADIENONES 1 : OBTENTION DES α,α' -DIACYLSTILBENES (Z) 3

Dispositif d'irradiation

On opère par photooxygénation sensibilisée. La source lumineuse utilisée pour les irradiations est constituée d'un arc à vapeur de mercure haute pression (Philips SP 500) à faisceau dirigé, équipé d'une lentille et d'une fenêtre en verre. La solution à irradier est contenue dans une fiole d'irradiation placée dans un bac parallélépipédique en cuivre dans lequel circule un courant d'eau froide ($t = 18^\circ\text{C}$). La lampe d'irradiation est placée à l'extérieur devant la fenêtre équipée en verre. On interpose entre la lampe et la solution à irradier un filtre en verre teinté "SOVIREL" OG 530 arrêtant les radiations de longueurs d'ondes inférieures à 530 nm.

Technique générale :

Une solution de 0.5 g de cyclopentadiénone 1 dans 20 cm³ d'éther anhydre contenant 1 % de tétraphénylporphine (TPP ; 1 mg de TPP pour 100 cm³ d'éther) est irradiée sous barbotage d'oxygène jusqu'à disparition de la coloration rouge de 1 (la durée d'irradiation varie de 30 mn à 120 mn selon les cyclopentadiénones étudiées). Après évaporation complète du solvant sous vide à température ambiante, le solide obtenu est lavé au pentane afin d'éliminer les traces de sensibilisateur.

Cas de 1b : obtention de la bis(méthoxycarbonyl)-1,4 diphenyl-2,3 butène-2 dione-1,4-(Z), 3b. Cristaux incolores, F_{inst} 90°C (Ether), Rdt : 81 %. Masse : M calc pour $C_{20}H_{16}O_6$: 352.33 ; m/e = 352. IR (KBr) cm^{-1} : 1680, 1715, 1740. RMN¹H ($CDCl_3$) : 3.65 (s, 6H, CH_3O-CO-).

Remarque : En raison de la sensibilité de la dione 3b à l'humidité de l'air, la photo-oxygénation sensibilisée a été réalisée dans le benzène anhydre et en présence de $MgSO_4$. En effet, la dissolution de 3b dans l'acétone additionnée de quelques gouttes d'eau conduit instantanément à un produit incolore, dont les caractéristiques physiques correspondent à celles du bis hémiacétal 6b (R = H) déjà décrit¹⁰, F_{inst} 168°C [$F = 165^\circ$]. Le même phénomène a été observé lorsqu'on dissout la dione 3b dans le méthanol ; on isole alors quasi-quantitativement le dérivé 6b (R = CH_3) déjà décrit¹⁰, F_{inst} 152-153°C [$F = 153^\circ$].

Cas de 1c : obtention de la diphenyl-4,5 octène-4 dione-3,6-(Z), 3c. Cristaux incolores, F_{inst} 90-92°C (Pentane) Rdt : 53 %. Analyse : Calc. pour $C_{20}H_{20}O_2$: C 82,15 H 6,89 ; Tr. : C 82,14 H 7,00. Masse : M calc. 292,36 ; m/e = 292. IR (KBr) cm^{-1} : 1585, 1690. UV (Et_2O) λ_{max} (log ϵ) : 227,5 (4,11) ; 282,5 (3,90). RMN¹H (C_6D_6) : 1,05 (t, 6H, CH_3), 2,35 (q, 4H, CH_2), 6,90 (m, 10H, H arom.). RMN¹³C (C_6D_6) : 8,0 (CH_3), 35,3 (CH_2), 205,3 (CO).

Cas de 1d : obtention de la triphenyl-1,2,3 pentène-2 dione-1,4-(Z), 3d : Cristaux jaune pâle, F_{inst} 108-109°C (hexane) Rdt : 85 %. Analyse : Calc. pour $C_{23}H_{18}O_2$: C 84,64 H 5,56 ; Tr. C 84,36 H 5,52. Masse : M calc. 326,27 ; m/e = 326. IR (KBr) cm^{-1} : 1659, 1690. UV (Et_2O) λ_{max} (log ϵ) : 235(4,22) ;

280 (3,95), RMN^1H (C_6D_6) : 1,85 (s, 3H, CH_3), 7,10 (m, 13H, H arom.), 8,18 (m, 2H, H arom. C_6H_5 en ortho de CO). $RMN^{13}C$ (C_6D_6) : 29,4 (CH_3), 196,6 et 200,2 (CO).

Cas de 1e : obtention de la tétraméthyl-2,2,7,7 tert-butyl-4 octène-4 dione-3,6-(2), 3e. Cristaux incolores, F_{inst} 51-52°C (CH_3OH), Rdt : 91 %. Analyse : Calc. pour $C_{16}H_{28}O_2$: C 76,14 H 11,18 ; Tr. : C 76,25 H 11,25. Masse : $M_{calc.}$ 252,38 ; m/e : 252. IR (KBr) $\nu_{cm^{-1}}$: 1677, 1685. UV (Et_2O) λ_{max} nm(log ϵ) : 233 (3,91). RMN^1H (C_6D_6) : 0,98 (s, 9H, t-Bu), 1,1 (s, 9H, t-Bu), 1,3 (s, 9H, t-Bu), 6,39 (s, 1H, $H-C=C-$).

Cas de 1f : obtention de la tétraméthyl-2,2,7,7 paraméthoxy phényl-4 octène-4 dione-3,6-(2), 3f. Cristaux incolores, F_{inst} 130-131°C (CH_3OH), Rdt : 81 %. Analyse : Calc. pour $C_{19}H_{26}O_3$: C 75,46 H 8,67 ; Tr. : C 75,60 H 9,06. Masse : $M_{calc.}$ 302,40 ; m/e 302. IR (KBr) $\nu_{cm^{-1}}$: 1670, 1680. UV (Et_2O) λ_{max} nm(log ϵ) : 227 (4,19) ; 310 (4,10). RMN^1H (C_6D_6) : 1,02 (s, 9H, t-Bu), 1,3 (s, 9H, t-Bu), 3,34 (s, 3H, OCH_3), 6,5 (s, 1H, $H-C=C-$), 7,07 (q, 4H, H arom.).

PROPRIETES PARTICULIERES DES DICETONES 3c ET 3d :

Tautomérisation de 3c : Elle peut être suivie par l'enregistrement à des intervalles donnés du spectre de RMN^1H d'une solution de 3c dans C_6D_6 maintenue à température ambiante. De nouveaux signaux apparaissent nettement après 30 minutes de repos et s'accroissent durant 24 heures environ. La proportion 11/3c est alors voisine de 3/1.

Les signaux relevés pour le tautomère 11 sont les suivants : 0,90 (t, $-CH_2-CH_3$), 1,80 (d, $CH_3-C=C-$), 1,95 (m, $-CH_2-CH_3$), 3,2 (m, OH), 4,55 (q, $H-C=C-$).

Cyclisation de 3d sur silice : Une solution de 0,03 g de 3d dans 2 cm^3 de CH_2Cl_2 est déposée sur une plaque de silice préparative. On l'élue au mélange CH_2Cl_2 50 - Cyclohexane 50 et on l'abandonne pendant 48 heures à température ambiante. Après une nouvelle élution au mélange CH_2Cl_2 80 - Cyclohexane 20, il apparaît deux bandes nettement séparées. Par ordre d'élution, on recueille : 0,015 g de dione 3d (Rdt : 50 %) et 0,010 g de 15 (Rdt : 33 %).

Hydroxy-4 triphényl-2,3,4 cyclopentène-2 one-1, 15 : Cristaux incolores, F_{inst} 160-162°C (hexane). Analyse : Calc. pour $C_{23}H_{18}O_2$: C 84,64 H 5,56 ; Tr. : C 84,54 H 5,38. Masse : $M_{calc.}$ 326,27 ; m/e = 326. IR (KBr) $\nu_{cm^{-1}}$: 3440, 1695. RMN^1H ($CDCl_3$) : 2,7 (s, 1H, échangeable à D_2O , OH), 3,09 (s, 1H, CH_2), 3,11 (s, 1H, CH_2), 7,29 (m, 15H, H arom.).

II - REDUCTION EN FURANES 5

Technique générale :

0,2 g de dicétones 3 sont dissous dans 50 cm^3 d'éther anhydre ; on ajoute 0,16 g de $LiAlH_4$ (en 2 fois, durée 20 minutes). On acidifie, extrait à l'éther et fait subir le traitement usuel. La résine obtenue après évaporation du solvant est résolue par CCM (éluant : CH_2Cl_2 50 - Cyclohexane 50). On isole, dans le cas de 3c, 0,143 g (Rdt : 76 %), et dans le cas de 3d, 0,095 g (Rdt : 50 %).

A partir de 3c : obtention du diéthyl-2,5 diphenyl-3,4 furanne 5c. Cristaux incolores, F_{inst} 89-90°C (CH_3OH). Analyse : Calc. pour $C_{20}H_{20}O$: C 86,92 H 7,29 ; Tr. : C 86,55 H 7,38. Masse : $M_{calc.}$ 276,36 ; m/e = 276. IR (KBr) $\nu_{cm^{-1}}$: 1610. RMN^1H ($CDCl_3$) : 1,25 (t, 6H, CH_3), 2,69 (q, 4H, CH_2), 7,15 (m, 10H, H arom.).

A partir de 3d : obtention du méthyl-2 triphényl-3,4,5 furanne 5d. Cristaux incolores, F_{inst} 147-148°C (hexane) [F 146-147°C¹⁵]. IR (KBr) $\nu_{cm^{-1}}$: 1595. RMN^1H ($CDCl_3$) : 2,39 (s, 3H, CH_3), 6,92-7,46 (m, 15H, H arom.).

III - OBTENTION DES DIALCOXY-2,5 DIHYDRO-2,5 FURANES 8 ET 9

1. A partir des dicétones 3 par action des alcools en milieu neutre :

Technique générale :

. avec CH_3OH et C_2H_5OH : On dissout 0,1 g de 3 dans 5 cm^3 d'alcool. Après un repos d'une nuit, on recueille par évaporation du solvant le diacétal 8.

. Avec $HOCH_2-CH_2OH$: On dissout 0,1 g de 3 dans 5 cm^3 de THF auquel on ajoute 2 cm^3 d'éthylène glycol. On laisse reposer pendant 48 heures à température ambiante. Après évaporation du THF, le diacétal 9 qui est insoluble dans l'éthylène glycol est isolé par filtration et lavage au méthanol.

Diacétals dérivés de 3c

Diméthoxy-2,5 diéthyl-2,5 diphenyl-3,4 dihydro-2,5 furanne, 8c ($R = CH_3$). Cristaux incolores, F_{inst} 140-142°C (CH_3OH), Rdt : 94 %. Analyse : Calc. pour $C_{22}H_{26}O_3$: C 78,07 H 7,74 ; Tr. : C 78,30 H 7,53. Masse : $M_{calc.}$ 338,43 ; m/e = 338,309 (M-29). IR (KBr) $\nu_{cm^{-1}}$: 1150. UV (Et_2O) λ_{max} nm(log ϵ) : 225 (4,31) ; 270 (4,14). RMN^1H (C_6D_6) : 1,10 (t, 6H, CH_3), 1,85 (q, 4H, CH_2), 3,35 (s, 6H, OCH_3), 6,90-7,55 (m, 10H, H arom.). $RMN^{13}C$ (C_6D_6) : 7,8 (CH_3), 30,5 (CH_2), 49,8 (OCH_3), 113,4 (C2 et C5).

Diéthoxy-2,5 diéthyl-2,5 diphenyl-3,4 dihydro-2,5 furanne, 8c ($R = C_2H_5$). Cristaux incolores, F_{inst} 120°C (éthanol), Rdt : 92 %. Analyse : Calc. pour $C_{24}H_{30}O_3$: C 78,65 H 8,25. Tr. : C 78,63 H 8,29.

Masse : $M_{\text{calc.}}$ 366,48 ; $m/e = 337(M-29)$. IR (KBr) cm^{-1} : 1150. RMN^1H (C_6D_6) : 1,13 (t, 6H, $C-CH_2-CH_3$), 1,30 (t, 6H, $O-CH_2-CH_3$), 1,93 (m, 4H, $C-CH_2-CH_3$), 3,75 (m, 4H, $O-CH_2-CH_3$), 6,87-7,57 (m, 10H, H arom.).

Ethylènedioxy-2,5 diéthyl-2,5 diphenyl-3,4 dihydro-2,5 furanne, 9c. Cristaux incolores, F_{inst} 106-107°C (MeOH), Rdt : 73 %. Analyse : Calc. pour $C_{22}H_{24}O_3$: C 78,54 H 7,19 ; Tr. : C 78,80 H 6,90.

Masse : $M_{\text{calc.}}$ 336,41 ; $m/e = 336$. IR (KBr) cm^{-1} : 1200. UV (Et_2O) λ_{max} nm(log ϵ) : 227 (4,15), 247 (4,11). RMN^1H (C_6D_6) : 1,1 (t, 6H, $C-CH_2-CH_3$), 2,02 (q, 4H, $C-CH_2-CH_3$), 3,8 (s, 4H, $-OCH_2-CH_2O$), 6,90-7,40 (m, 10H, H arom.).

Diacétals dérivés de 3d

Diméthoxy-2,5 méthyl-2 triphényl-3,4,5 dihydro-2,5 furanne, 8d ($R = CH_3$). Cristaux incolores, F_{inst} 109-110°C (MeOH), Rdt : 61 %. Analyse : Calc. pour $C_{25}H_{24}O_3$: C 80,62 H 6,50 ; Tr. C 80,90 H 6,70.

Masse : $M_{\text{calc.}}$ 372,44 ; $m/e = 372$. IR (KBr) cm^{-1} : 1130. UV (Et_2O) λ_{max} nm(log ϵ) : 223 (4,31). RMN^1H (C_6D_6) : 1,67 (s, 3H, CH_3), 3,40 (s, 6H, OCH_3), 6,80-7,90 (m, 15H, H arom.). $RMN^{13}C$ (C_6D_6) : 23,0 (CH_3), 50,1 et 50,2 (OCH_3), 112,2 et 113,1 (C2 et C5).

Ethylènedioxy-2,5 méthyl-2 triphényl-3,4,5 dihydro-2,5 furanne, 9d. Cristaux incolores, F_{inst} 123-124°C (CH_3OH), Rdt : 83 %. Analyse : Calc. pour $C_{25}H_{22}O_3$: C 81,05 H 5,99 ; Tr. C 80,92 H 6,15.

Masse : $M_{\text{calc.}}$ 370,43 ; $m/e = 370$. IR (KBr) cm^{-1} : 1192. UV (Et_2O) λ_{max} nm(log ϵ) : 225 (4,19) ; 252 (4,03). RMN^1H (C_6D_6) : 1,80 (s, 3H, CH_3), 4,00 (s, 4H, OCH_2-CH_2-O), 6,75-7,85 (m, 15H, H arom.).

2. A partir des furannes 5 :

a. par action du brome dans le méthanol.

Technique générale selon :

A 0,1 g de 5 et 0,5 g de Na_2CO_3 dans 50 cm^3 de méthanol, on ajoute 10 cm^3 d'une solution de brome dans le méthanol ($c = 20 \text{ cm}^3/l$). On suit la disparition du produit de départ par CCM (éluant : CH_2Cl_2 50 - Cyclohexane 50), puis hydrolyse et extrait les produits organiques à l'éther. Le diacétal méthylique 8 cristallise par évaporation du solvant. On obtient à partir du furanne 5c, 0,12 g du diacétal méthylique 8c ($R = CH_3$) (Rdt : 98 %) et à partir du furanne 5d, 0,033 g du diacétal méthylique 8d ($R = CH_3$) (Rdt : 46 %), qui sont respectivement identifiés aux échantillons authentiques.

b. par photo-oxygénation sensibilisée dans le méthanol.

La technique d'irradiation utilisée est celle décrite précédemment. Une solution de 5c (0,07 g) ou de 5d (0,05 g) dans 20 cm^3 de méthanol contenant 1 % de bleu de méthylène est irradiée sous barbotage d'oxygène jusqu'à disparition du produit de départ (contrôle par CCM : éluant CH_2Cl_2 50 - cyclohexane 50). On évapore à faible volume, puis on ajoute 0,07 g de triphénylphosphine. Après un repos d'une heure à température ambiante, on voit précipiter des cristaux incolores (Φ_3PO) qui sont séparés par filtration. Le diacétal méthylique 8 cristallise par évaporation du solvant. On recueille à partir de 0,07 g de 5c, 0,079 g de 8c ($R = CH_3$) (Rdt : 93 %) et à partir de 0,05 g de 5d, 0,037 g de 8d ($R = CH_3$) (Rdt : 62 %).

IV - EVOLUTION DES DICETONES 3 ET DES DIACETALS 8 EN MILIEU ACIDE

. Cas de la dicétone 3c et du diacétal 8c ($R = CH_3$) : Passage à l'éther furannique 12 et au vinylfuranne 13.

1. Obtention de l'éther furannique 12

A partir de 3c : à 0,05 g de 3c dissous dans 1 cm^3 de méthanol, on ajoute 2 gouttes d'une solution de 10 mg d'acide p.toluènesulfonique dans 1 cm^3 de méthanol. Instantanément un précipité incolore cristallise :

. si on sépare, lave au méthanol et sèche, on recueille 0,047 g de 8c ($R = CH_3$) (Rdt : 77 %), F_{inst} 140-142°C qui est identifié à un échantillon authentique.

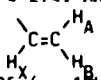
. si on laisse réagir jusqu'à redissolution complète (environ 2h30), puis qu'on élimine l'acide par addition de Na_2CO_3 en poudre, on obtient, après évaporation du solvant sous vide à température ambiante, 0,044 g de 12, F_{inst} 46-48°C (Rdt : 72 %).

A partir de 8c ($R = CH_3$) : 0,105 g de 8c ($R = CH_3$) sont mis en suspension dans 1 cm^3 de méthanol. On ajoute 0,1 cm^3 d'une solution de 10 mg d'acide paratoluènesulfonique dans 1 cm^3 de méthanol. Le produit en suspension se dissout lentement. Après 2h30 de repos, tout est passé en solution. Après neutralisation de l'acide par addition de Na_2CO_3 en poudre, on distille le solvant sous vide sans chauffer. On obtient une résine qui cristallise par refroidissement en donnant quasi quantitativement l'éther furannique 12 (Rdt : 98 %).

Ethyl-5(méthoxy-1 éthyl)-2 diphenyl-3,4 furanne 12. Cristaux incolores, F_{inst} 46-48°C. Masse : $M_{\text{calc.}}$ pour $C_{21}H_{22}O_2$ 306,39 ; $m/e = 306$. RMN^1H (C_6D_6) : 1,14 (t, 3H, $-CH_2-CH_3$), 1,59 (d, 3H, $-CH-CH_3$), 2,60 (q, 2H, $-CH_2-CH_3$), 3,08 (s, 3H, OCH_3), 4,47 (q, 1H, $-CH-CH_3$), 6,92-7,37 (m, 10H, H arom.).

2. Obtention du vinyl furanne 13

A partir de 12 : On porte à 50°C sous agitation magnétique pendant 2h10 une solution de 0,45 g de 12 dans 50 cm^3 de benzène à laquelle on a ajouté 1 mg d'acide paratoluènesulfonique. On opère sous atmosphère d'argon. On laisse revenir à température ambiante et ajoute Na_2CO_3 en poudre. Après filtration et évaporation du solvant, on recueille une huile jaune qui cristallise par refroidissement en donnant quantitativement 13 (Rdt : 97 %).

Ethyl-5 vinyl-2 diphenyl-3,4 furanne 13. Cristaux incolores, F_{inst} 81-82°C. Masse : $M_{calc.}$ pour $C_{20}H_{18}O_6$ 274,34 ; $m/e = 274$. RMN^1H (C_6D_6) : 1,10 (t, 3H, $-CH_2-CH_3$), 2,55 (q, 2H, $-CH_2-CH_3$), groupe vinyle : spectre ABX  5,04 (H_B), 5,90 (H_A), 6,63 (H_X). $J_{A-X} = 17,7$ Hz, $J_{BX} = 11,2$ Hz, $J_{A-B} = 1,8$ Hz, 6,90-7,25 δ (m, 10H, H arom.).

. Cas de la dicétone **3d** et du diacétal **8d** ($R = CH_3$) : Passage à l'éther furannique **18** :

A partir de **3d** : A 0,043 g de **3d** dissous dans 3 cm³ de méthanol, on ajoute 0,1 cm³ d'une solution de 10 mg d'acide paratoluène sulfonique dans 1 cm³ de CH_3OH . On laisse reposer à température ambiante (environ 48 h). Après neutralisation de l'acide par addition de Na_2CO_3 en poudre et évaporation du solvant, on recueille 0,034 g de **18** (Rdt : 76 %).

Méthoxyméthyl-2 triphényl-3,4,5 furanne 18. Cristaux incolores, F_{inst} 126-127°C. Analyse : Cq/c. pour $C_{24}H_{20}O_2$: C 84,68 H 5,92 ; Tr. : C 84,91 H 5,73. Masse : $M_{calc.}$ 340,0 ; $m/e = 340$. RMN^1H ($CDCl_3$) : 3,42 (s, 3H, OCH_3), 4,45 (s, 2H, CH_2), 7,21 (m, 13H, H arom.), 7,49 (m, 2H, H arom., C_6H_5 en 3).

A partir de **8d** ($R = CH_3$). On laisse reposer pendant 48 heures à température ambiante une solution de 0,04 g de **8d** ($R = CH_3$) dans 4 cm³ de benzène anhydre additionnée de 1 mg d'acide paratoluène sulfonique. Après neutralisation de l'acide par addition de Na_2CO_3 en poudre, on évapore le solvant et soumet le mélange réactionnel à une CCM (éluant : CH_2Cl_2 50² - Cyclohexane 50). Par ordre d'élu-tion, on isole : 0,003 g de dérivé furannique **19** (Rdt : 2,5 %), 0,026 g d'éther furannique **18** (Rdt : 71 %) et 0,006 g de furane carbaldéhyde **16** (Rdt : 17 %).

Triphényl-3,4,5 furanecarbaldéhyde-2, 16. Cristaux jaune paille, F_{inst} 236-237°C (MeOH). Analyse : Cq/c. pour $C_{23}H_{16}O_2$: C 85,16 H 4,97 ; Tr. 85,21 H 4,73. Masse : $M_{calc.}$ 324,36 ; $m/e = 324$. IR (KBr) cm^{-1} : 1665. RMN^1H ($CDCl_3$) : 7,22 (m, 13H, H arom.), 7,50 (m, 2H, H arom. C_6H_5 en 3), 9,56 (s, 1H, CHO).

Méthylène-2,2' bis(triphényl-3,4,5 furanne), 19. Cristaux incolores, F_{inst} 219-220°C (Et_2O). Analyse : Cq/c. pour $C_{45}H_{32}O_2$: C 89,37 H 5,33 ; Tr. C 89,54 H 5,08. Masse : $M_{calc.}$ 604,70 ; $m/e = 604$. IR (KBr) cm^{-1} : 1620. RMN^1H ($CDCl_3$) : 4,25 (s, 2H, CH_2), 7,28 (m, 30H, H arom.).

V - PHOTOISOMERISATION DES α,α' -DIACYLSTILBENES (Z), **3** : OBTENTION DES DIACYLSTILBENES (E), **4** :

Technique générale :

Une solution de **3c** (0,269 g) ou de **3d** (0,240 g) dans 40 cm³ de benzène anhydre est irradiée dans un récipient en pyrex ($\lambda > 290$ nm) sous barbotage d'azote pendant 3 heures. Le résidu obtenu après évaporation du solvant est repris au chlorure de méthylène et soumis à une chromatographie sur couche mince (CCM : chlorure de méthylène 80 - Cyclohexane 20). On isole à partir de **3c**, 0,094 g de **4c** (Rdt : 34 %) et à partir de **3d**, 0,032 g de **4d** (Rdt : 13 %).

Diphényl-4,5 octène-4 dione-3,6-(E), 4c. Cristaux incolores, F_{inst} 98-99°C (hexane). Analyse : Cq/c. pour $C_{20}H_{20}O_2$: C 82,15 H 6,89 ; Tr. : C 81,98 H 6,91. IR (KBr) cm^{-1} : 1691. UV (Et_2O) : λ_{max} nm (log ϵ) : 260 (3,89). RMN^1H (C_6D_6) : 0,68 (t, 6H, CH_3), 1,92 (q, 4H, CH_2), 7,10 (m, 6H, H arom.), 7,56 (m, 4H, H arom. ortho). $RMN^{13}C$ (C_6D_6) : 7,8 (CH_3), 36,5 (CH_2), 206,3 (CO).

Triphényl-1,2,3 pentène-2 dione-1,4-(E), 4d. Cristaux incolores, F_{inst} 73-74°C (hexane). Analyse : Cq/c. pour $C_{27}H_{18}O_2$: C 84,64 H 5,56 ; Tr. C 84,64 H 5,63. Masse : $M_{calc.}$ 326,27 ; $m/e = 326$. IR (KBr) cm^{-1} : 1665, 1690. UV (Et_2O) λ_{max} nm (log ϵ) : 254 (4,29). RMN^1H (C_6D_6) : 1,75 (s, 3H, CH_3), 6,95 (m, 9H, H arom.), 7,58 (m, 4H, H arom. ortho des C_6H_5 en 2 et 3), 7,82 (m, 2H, H arom. ortho du C_6H_5 en 1). $RMN^{13}C$ (C_6D_6) : 30,5 (CH_3), 196,0 et 203,5 (CO).

Remarque : Les dicétones **4c** et **4d** mises en solution dans le méthanol demeurent totalement inchangées après 24 heures de repos.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 N. ELMING dans "Advances in Organic Chemistry". Interscience, New-York, Vol. 2, p. 67 (1960).
- 2 R. ANTONIOLETTI, M. D'AURIA, G. PIANCATELLI, S. SANTUCCI et A. SCETIRI, *Tetrahedron Letters*, 2981 (1982) et références incluses.
- 3 J. LEVIALLES, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1957, p. 997.
- 4 a. G.O. SCHENCK et K. SCHULTE-ELTE, *Tetrahedron*, 23, 2583 (1967) ; b. K. GOLLNICK et A. GRIESBECK, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 22, 726 (1983).
- 5 L. LEPAGE et Y. LEPAGE, *Synthesis*, 1983, p. 1018.
- 6 P.D. WILLIAMS et E. LE GOFF, *J. Org. Chem.*, 46, 4143 (1981).
- 7 a. C. DUFRAISSE, A. ETIENNE et J. AUBRY, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 21, 1201 (1954) et *C.R. Acad. Sci.*, 239, 1170 (1954). b. N. BIKALES et E.I. BECKER, *J. Org. Chem.*, 21, 1405 (1956). c. C.F. WILCOX Jr. et M.P. STEVENS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1258 (1962).
- 8 C.F. H. ALLEN et J.A. Van ALLAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 5165 (1950).
- 9 Des photo-oxygénations analogues ont été anciennement réalisées sur la phène-cyclone, [W. DILTHEY, S. HENKELS et M. LEONHARD, *J. Prakt. Chem.* (2), 151, 97 (1938)] et sur diverses acétylcyrones [C.F.H. ALLEN et J.A. Van ALLAN, *J. Org. Chem.*, 18, 882 (1953)].
- 10 G. RIO et B. SERKIZ, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1976, p. 1491.

- 11 Pour un cas contraire de double dithioacétalisation, voir D.J. CRAM, C.S. MONTGOMERY et G.R. KNOX, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 515 (1966).
- 12 R.E. LUTZ et M.G. REESE, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 3397 (1959).
- 13 R.E. LUTZ, C.R. BAUER, R.G. LUTZ et G.S. GILLESPIE, *J. Org. Chem.*, **20**, 218 (1955).
- 14 L. BIRKOFER et F. BECKMANN, *Liebigs Ann. Chem.*, **620**, 21 (1959).
- 15 A. PADMA, M. AKIBA, C.S. CHOU et L. COHEN, *J. Org. Chem.*, **47**, 183 (1982).
- 16 B. EISTERT et T.J. ARACKAL, *Chem. Ber.*, **104**, 3048 (1971).
- 17 A. NISHINAGA, T. SHIMITSU et T. MATSUURA, *J. Org. Chem.*, **44**, 2983 (1979).
- 18 A. NISHINAGA, T. ITAHARA, T. MATSUURA, A. RIEKER, D. KOCH, K. ALBERT et P.B. HITCHCOCK, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100**, 1826 (1978).