

REARRANGEMENT THERMIQUE DE CYCLES A 3 CHAINONS α -ETHYLENIQUES α' -ACÉTYLENIQUES TRANS

N. MANISSE et J. CHUCHE*

Laboratoire de Chimie Organique Physique, U.E.R. Sciences-B.P. 347, 51062 Reims Cedex, France

(Received in France 2 February 1977, Received in the UK for publication 15 April 1977)

Résumé—Le réarrangement thermique d'époxydes et d'aziridines α -éthyléniques α' -acétyléniques a été réalisé. Le vinyl-éthynyl époxyde trans **1a** conduit au formyl éthynyl cyclopropane cis (**3aC**) et trans (**3aT**), et au dihydrofuranne **4a**. L'isomère cis **1aC** conduit aux mêmes produits mais par un mécanisme différent. La thermolyse des époxydes substitués sur le carbone acétylénique. **1e** et **1d** permet de préciser les mécanismes de ces réarrangements. Le réarrangement de la N-tert-butyl éthynyl-1 vinyl-3 aziridine trans conduit à la N-tert-butyl 1H azépine.

Abstract—The thermal rearrangement of α -ethylenic α' -acetylenic oxiranes and aziridines is described. Trans-vinyl-ethynyloxirane **1a** yields trans (**3aT**) and cis (**3aC**) formyl-ethynyl-cyclopropane and dihydrofuran **4a**. The cis isomer **1aC** yields the same products, but by a different mechanism. The proposed mechanism is supported by the analogous conversion of oxiranes substituted on the acetylenic carbon (**1e** and **1d**). Thermolysis of trans N-tert-butyl-2-ethynyl-3-vinylaziridine leads to N-tert-butyl-1H-azepine.

Contrairement aux réarrangements thermiques des cycles à 3 chaînons $\alpha\alpha'$ -diéthyléniques¹ ou $\alpha\alpha'$ -diacétyléniques,² l'isomérisation thermique de cycles α -éthyléniques α' -acétyléniques n'a été étudiée que récemment.^{3,4} Le réarrangement des isomères cis **1a,b,c** s'effectue à des températures relativement basses (100°) comparables à celles nécessaires pour leurs homologues $\alpha\alpha'$ -diéthyléniques.

Des études cinétiques^{3,4} et un marquage isotopique⁴ montrent que la première étape est, quel que soit X, un

réarrangement sigmatropique[3,3] qui conduit à la formation d'un cycle allénique à sept chaînons, **2a,b,c** (Schéma 1). L'isomérisation de cet intermédiaire instable est fonction de la nature de X.⁴ Un réarrangement sigmatropique[3,3] de **2a** conduit à **3aC**, alors que **2b** s'isomérisé pour donner **3b** et que **2c** se dimérise.

Nous nous sommes proposé de comparer le comportement thermique des isomères trans (pour lesquels la disposition relative des substituants vinyle et éthynyle interdit le réarrangement sigmatropique[3,3]), à celui des isomères cis. Il était en particulier intéressant d'observer, d'une part, si la rupture de la liaison C-C de l'hétérocycle est favorisée par la présence du groupement éthynyle comme nous l'avons déjà constaté^{1,5} avec les substituants vinyle et phényle et si d'autre part, le réarrangement peut conduire à des hétérocycles à 5 chaînons.

Nous présentons ici nos résultats sur la thermolyse de l'éthynyl-1 vinyl-2 époxyde trans: **1aT**, du propynyl-1 vinyl-2 époxyde trans: **1eT**, de **1aT** marqué au deutérium sur le carbone acétylénique: **1dT**, et de la N-tert-butyl éthynyl-2 vinyl-3 aziridine trans: **1bT**.

Synthèse de **1a,b,d,eT**

La synthèse des époxydes est effectuée à partir des glycols α -éthyléniques α' -acétyléniques correspondants. La réduction duplicative⁶ du propynal⁷ conduit au mélange des deux diastéréoisomères de l'hexène-1 yne-5 diol-3,4. Ce mélange¹¹ traité par l'hydru de sodium dans l'éther puis par le chlorure de tosylo, conduit au mélange **1aC** + **1aT**. Ces deux isomères ont été séparés par chromatographie en phase vapeur. Leur structure établie par RMN (voir Partie Expérimentale) est confirmée par le fait que l'isomère cis **1aC** se réarrange à température plus basse que **1aT**. **1aT** traité par un large excès d'eau

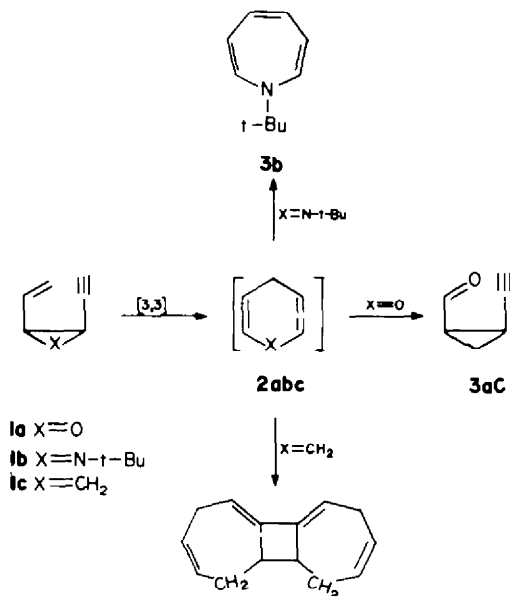


Schéma 1.

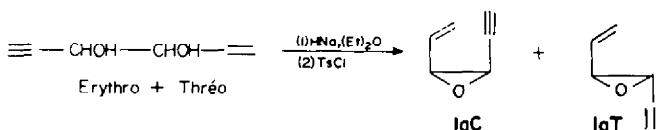


Schéma 2.

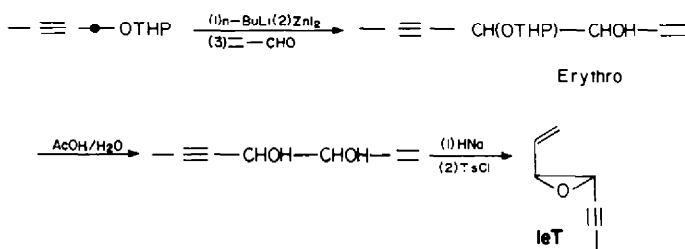


Schéma 3.

lourde en présence d'oxyde de baryum conduit quantitativement à **1dT** (pureté isotopique >97%).

L'époxyde **1eT** est préparé à partir de l'heptène-1 yne-5 diol-3,4 érythro (Schéma 3). La synthèse de ce glycol est faite en 4 étapes. L'alcool propargylique traité par le dihydropyranne⁸ conduit au propargyl-tétrahydropyrannyl éther; cet éther est méthylé par la méthode de Normant⁹ puis traité successivement par le n-butyl lithium, l'iodure de zinc puis l'acroléine.¹⁰ Après hydrolyse acide de l'éther-alcool obtenu, on obtient exclusivement l'heptène-1 yne-5 diol-3,4 érythro. Par action de l'hydruide de sodium puis du chlorure de tosyloyle, ce glycol conduit stéréospécifiquement à **1eT**.

L'aziridine **1bT** est préparée en deux étapes à partir de **1aT**^{11,5a} (Schéma 4).

L'aminolyse de **1aT** par le mélange: tertbutylamine + eau conduit à l'aminoalcool érythro, la réaction est stéréospécifique. En accord avec^{12,5a} la constante de couplage $J_{a,b} = 4.6$ Hz de l'isomère érythro est plus faible que celle de l'isomère thréo $J_{a,b} = 7.6$ Hz.⁴ Par action de la dichlorophosphine, en présence de triéthylamine et de tétrachlorure de carbone, sur l'aminoalcool érythro on obtient l'aziridine trans **1bT**. La réaction est également stéréospécifique. Le réarrangement thermique de **1bT** est plus difficile à réaliser que celui de **1bC**. C'est une confirmation de la structure trans de **1bT**.

Thermolyse de **1aT**, **1eT** et **1bT**. Résultats

Les réarrangements thermiques de ces hétérocycles ont été étudiés en régime dynamique avec un appareillage déjà décrit.¹³ Les produits sont passés à travers un tube de "Pyrex" thermostaté à la température désirée et à pression réduite (20 mm Hg) pour éviter au maximum les réactions intermoléculaires. Ces réarrangements nécessitent des températures supérieures à celles employées pour les isomères cis.⁴ **1aT** donne un mélange (Schéma 5) de formyl-1 vinyl-2 cyclopropane

trans **3aT**, cis **3aC** et d'éthynyl-2 dihydrofuranne-2,3 **4a**. Ces différents produits ont été séparés par chromatographie en phase vapeur et identifiés par RMN. La configuration cis ou trans des dérivés cyclopropaniques a été confirmée par thermolyse: **3aC** sous l'action de la chaleur donne, suivant une réaction équilibrée **3aT**, thermodynamiquement plus stable (voir partie discussion). Les proportions relatives de **3aT**, **3aC** et **4a** sont fonctions de la température (Tableau 1). Afin de comparer les résultats obtenus à ceux de l'isomère cis, nous avons repris l'étude du réarrangement de **1aC** dans les mêmes conditions que celles utilisées pour la thermolyse de **1aT**: en phase vapeur et à haute température. Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau 1.

La thermolyse de **1eT** donne un mélange de plusieurs produits. Nous avons isolé par CPV les produits principaux (90 à 95% du mélange suivant la température); le méthylène-4 hexyne-5 al-1 **5**, le propynyl-2 dihydrofuranne-2,3 **4e**, les formyl-1 propynyl-2 cyclopropanes cis **6C** et trans **6T**. Les structures de ces composés ont été établies par RMN et IR (voir partie expérimentale). Les proportions relatives de **5**, **4e**, **6C** et **6T** sont fonction de la température (Tableau 2).

Le réarrangement thermique de **1dT** (à 410°) conduit à la formation des isomères cis (21%) et trans (59%) de **3d** et de deux dihydrofurannes (20%) marqués au deutérium sur des positions différentes; les dihydrofurannes **4d** et **4'd** dont les proportions relatives sont respectivement égales à 75 et 25%.

La thermolyse de **1bT**, effectuée entre 320 et 340°C, conduit surtout à la formation de l'azépine **3b**. Ce produit est largement majoritaire (=85%) cependant, il se forme également d'autres composés, que nous n'avons pu ni séparer, ni identifier. Le spectre de RMN du pyrolysât permet de conclure à l'absence du N-tert-butyl éthynyl-5 Δ-2 pyrroline: **4b** (nous n'observons pas en particulier les signaux des protons éthyléniques attendus^{5a} à

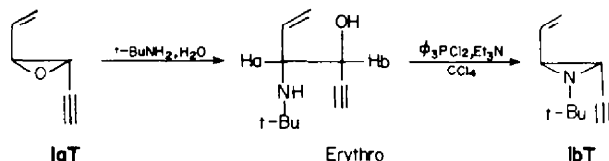


Schéma 4.

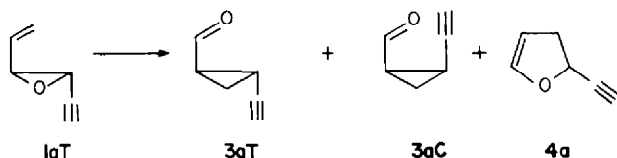


Schéma 5.

Tableau 1. Variation de la composition du mélange de thermolyse de **1aT** et **1aC** avec la température

Isomère thermolysé	Température (°C)	Taux de conversion [†] (%)	Composition [†] relative en % du mélange de thermolyse		
			3aT	3aC	4a
1aT	260‡	10	7	93	—
	390	71	30	45	25
	410	85	51	23	26
	460	100	58	21	21
1aC	270	85	2	98	—
	360	100	18	82	traces
	380	100	42	52	6
	420	100	59	33	8

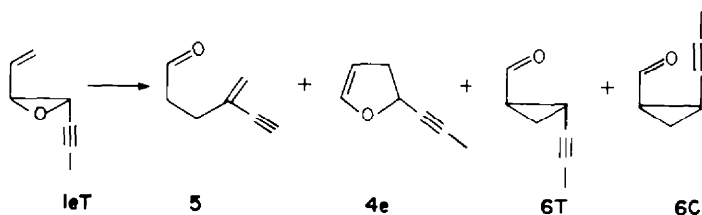
[†]Déterminé par intégration des chromatogrammes de CPV.[‡]Thermolyse en tube scellé pendant 15 min.

Schéma 6.

Tableau 2. Variation de la composition du mélange de thermolyse de **1eT** avec la température

Température (°C)	Taux de conversion [†] (%)	Composition [‡] en % du mélange			
		5	4e	6T	6C
405	80	61	34(87)‡	5(13)‡	traces
425	95	62	25(66)	10(26)	3(8)‡
450	100	64	16(44.5)	16(44.5)	4(11)
475	100	77	7(30)	11(48)	5(22)

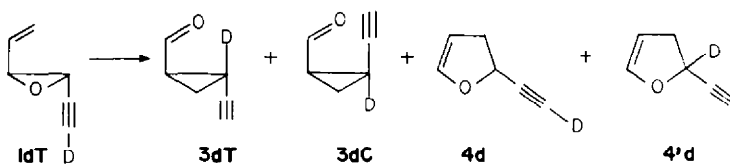
[†]Déterminé par intégration des chromatogrammes CPV.[‡]Les pourcentages relatifs de **4e**, **6C** et **6T** sont figurés entre parenthèses.

Schéma 7.

$\delta \approx 4$ et 6 ppm ainsi que le signal du proton acétylénique). La formation de **4b** ne peut être toutefois totalement écartée car ce type de pyrroline est particulière instable.¹⁴

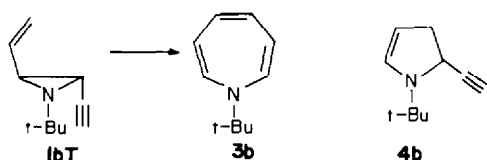


Schéma 8.

DISCUSSION

L'ouverture thermique des époxydes substitués conduit en général à des ylures de carbonyle.¹⁵ Seule, la formation de tels intermédiaires permet de rendre compte de la nature et de la stéréochimie des produits de thermolyse des époxydes $\alpha\alpha'$ -diéthyléniques¹¹. Ces ylures de carbonyle sont formés par ouverture conrotatoire à quatre électrons¹⁶ du cycle époxydique. L'ouverture conrotatoire (suivant A) de **1aT** conduit à l'ylure 7. Par rotation suivant B, il y aurait formation d'un ylure de carbonyle 7' thermodynamiquement moins stable qui serait en équilibre avec 7. Par rotation du substituant vinyle autour de la liaison O-C, 7 peut s'isomériser

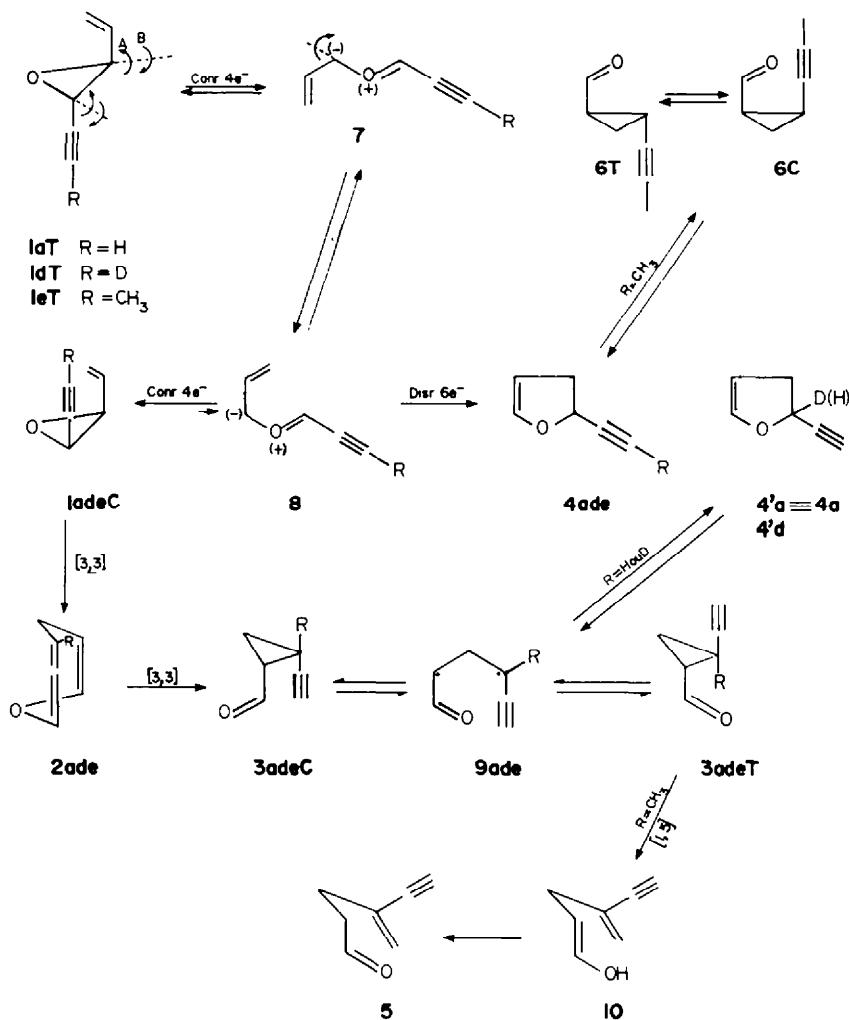


Schéma 9.

aisément en $8^\dagger$. Deux modes d'électrocyclisation sont possibles pour 8 : une fermeture disrotatoire à six électrons donne $4a$, une fermeture conrotatoire à quatre électrons conduit à $1aC$. Comme nous l'avons montré dans $1aC$ se réarrange très aisément ($\Delta H^\ddagger = 25.1 \text{ kcal mole}^{-1}$) par une suite de deux réarrangements sigmatropiques [3, 3] en $3aC$. Dans ces conditions, $1aC$ ne peut être mis en évidence dans le mélange de thermolyse de $1aT$. A basse température, $1aC$ donne stéréospécifiquement $3aC$,⁴ mais à plus haute température, c'est-à-dire dans les conditions où $1aT$ se thermolyse il se forme également $3aT$ et $4a$ (voir Tableau 1). Le réarrangement du formyl-cyclopropane a déjà été étudié, il conduit à la formation du dihydro-2,3 furanne suivant une réaction équilibrée. Le mécanisme proposé, basé sur une étude cinétique serait un mécanisme radicalaire.¹⁷ Le réarrangement de $3aC$ est vraisemblablement similaire et conduit dans une première étape à un intermédiaire $9a$ que nous avons représenté sous forme radicalaire (Schéma 9). Ce diradical peut, soit se recycler

suivant une réaction équilibrée pour donner $3aT$ et $3aC$, soit conduire à $4a$. Le dihydrofuranne $4a$ obtenu par thermolyse de $1aT$ pourrait donc se former par deux processus différents : (a) par un processus concerté à partir de l'ylure 8 ; (b) par un processus radicalaire à partir de $9a$. Les résultats obtenus lors du réarrangement thermique de $1dT$ confirment cette hypothèse, il se forme (Schéma 7) deux dihydrofurannes : le dihydrofuranne $4d$ issu de l'ylure 8 et le dihydrofuranne $4'd$ issu de $9d$. L'importance relative de ces deux voies d'accès au dihydrofuranne est déterminé par le rapport % de $4d$: % $4'd = 75 : 25$ (à $410^\circ C$). Pour vérifier que $4'd$ n'est pas issu de $4d$ par une simple réaction d'échange entre l'atome de deutérium et l'atome d'hydrogène porté par le carbone 2 du cycle, nous avons mis en évidence que le dihydrofuranne $4a$ pouvait être obtenu par thermolyse de $3aC$ (Schéma 10) ; ainsi, $3aC$ pur chauffé à $410^\circ C$ donne un mélange de $3aC$ (36%), $3aT$ (54%) et $4a$ (8%). Le pourcentage de $4a$ attendu : $1/4$ de $26\% = 6.5\%$

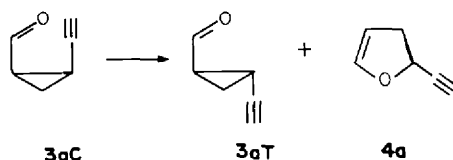


Schéma 10.

[†] Par rotation du substituant éthylnyle autour de l'autre liaison C-O, il y aurait formation d'un ylure $8'$ (en équilibre avec 7 et 8) et qui conduirait également à $1a,d,eC$. Nous ne l'avons pas représenté pour simplifier le schéma réactionnel. Pour les mêmes raisons, nous n'avons représenté qu'une des formes mésomères des ylures 7 et 8 .

(Tableau I) est en bon accord avec le résultat expérimental. A une température voisine (420°) on constate (Tableau I) que **1aC** donne un mélange de thermolyse de composition sensiblement identique. En conséquence, contrairement à **1aT**, le dihydrofuranne **4a**, formé à partir de **1aC** provient exclusivement du diradical **9a**. L'ouverture de **1aC** pour donner l'ylure **8** ne se fait donc pas dans les conditions dans lesquelles nous avons travaillé. Ce résultat est similaire à celui observé lors de la thermolyse du divinyl-1,2-époxyde cis pour lequel la seule réaction rencontrée est un réarrangement sigmatropique [3, 3] qui conduit à la dihydro-4,5 oxépine.¹¹

Le mécanisme du réarrangement thermique de **1eT** est analogue à celui de **1aT**. Les aldéhydes cyclopropaniques **3eC** et **3eT** ne peuvent être isolés car **3eT** donne par réarrangement sigmatropique [1,5] l'énol **10** qui conduit à l'aldéhyde **5**. Ce réarrangement "énolène"^{18,19} est similaire à celui observé sur l'acétyl-1 méthyl-2 cyclopropane¹⁹ ou sur des composés analogues. L'enthalpie d'activation du réarrangement dans le cas de l'acétyl-1 diméthyl-2,2 cyclopropane est de 30 kcal mole⁻¹, la présence sur **3eT** du groupement éthylnyle abaisse cette enthalpie d'activation d'environ 12 kcal mole⁻¹,²⁰ de sorte que l'énergie d'activation du réarrangement de **3eT** est de l'ordre de 18 kcal mole⁻¹. **3eT** devrait dans ces conditions se réarranger à une température relativement basse, en tout cas nettement inférieure aux températures nécessaires au réarrangement de **1eT**. Pour les mêmes raisons, nous n'avons pu mettre en évidence dans le pyrolysate de **1eT**, le dihydrofuranne **4'e** qui proviendrait du diradical **9e**. Le pourcentage de **4e** décroît tandis que les pourcentages de **6C** et **6T** croissent avec la température. Ces aldéhydes cyclopropaniques sont formés à partir de **4e**. Un tel réarrangement a été observé sur de nombreux exemples dans la littérature. Ce sont en général des réactions équilibrées, le plus souvent déplacées¹⁷ dans le sens de la formation des dérivés cyclopropaniques si le cycle furannique n'est pas stabilisé par conjugaison:²¹ c'est le cas de **4a,d,e**.

L'ouverture thermique des aziridines par rupture de la

liaison C-C peut conduire à des ylures d'azométhine.²² La formation comme intermédiaires de ces ylures a permis de rendre compte, entre autres, de l'isomérisation cis-trans de la triphényl-1,2,3 aziridine²³ et des résultats observés lors des réarrangements des phényl-vinyl et divinyl-aziridines.^{5a} L'ouverture conrotatoire de **1bT** suivant B (Schéma 11) conduit à l'ylure[†] **11** (l'ouverture de **1bT** suivant A conduirait à un ylure plus encombré en équilibre avec **11**). Par rotation du groupement éthylnyle autour de la liaison C-N, **11** peut s'isomériser aisément en **12**. Une fermeture conrotatoire de **12** conduit à l'aziridine **1bC** qui, comme nous l'avons décrit,⁴ se réarrange par l'intermédiaire de **2b** en azépine **3b**. Toutefois, une fermeture conrotatoire à huit électrons de **11** conduirait également, via **2b**, à l'azépine **3b**. La même remarque peut être faite pour l'ylure de carbonyle **7'** qui pourrait conduire directement à **2a,d,e**. Par rotation du substituant vinyle autour de l'autre liaison C-N de **11**, il y aurait formation d'un ylure **12'** (en équilibre avec **11** et **12**) dont la fermeture conrotatoire conduirait également à **1bC**. L'électrocyclisation disrotatoire à six électrons des ylures **11** et **12** devrait conduire à **4b**; mais nous n'avons pu caractériser cette pyrroline dans les mélanges de thermolyse de **1bT**.

En conclusion, bien que les vinyl-1 éthylnyl-2 époxydes cis et trans donnent par thermolyse les mêmes composés, les mécanismes de formation de ces composés dépendent de la configuration du cycle époxydique. Par marquage isotopique, nous avons montré que le dihydrofuranne formé résulte de deux réactions compétitives lorsque l'isomère thermolysé possède la configuration trans et d'une seule voie pour l'isomère cis. Dans le cas de **1eT**, le dihydrofuranne formé provient exclusivement de l'ylure de carbonyle **8** car le diradical **9e** donne, via **3eT**, l'aldéhyde **5**. Les aziridines cis et trans **1bC** et **1bT** conduisent toutes deux à l'azépine **3b**. Pour **1bC**, c'est le seul produit obtenu⁴ mais d'autres composés accompagnent **3b** lors de la thermolyse de **1bT**; nous n'avons pu les identifier car ils se forment en faibles quantités.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres RMN ont été réalisés à 60 MHz avec le tétraméthylsilane comme référence interne. Les abréviations

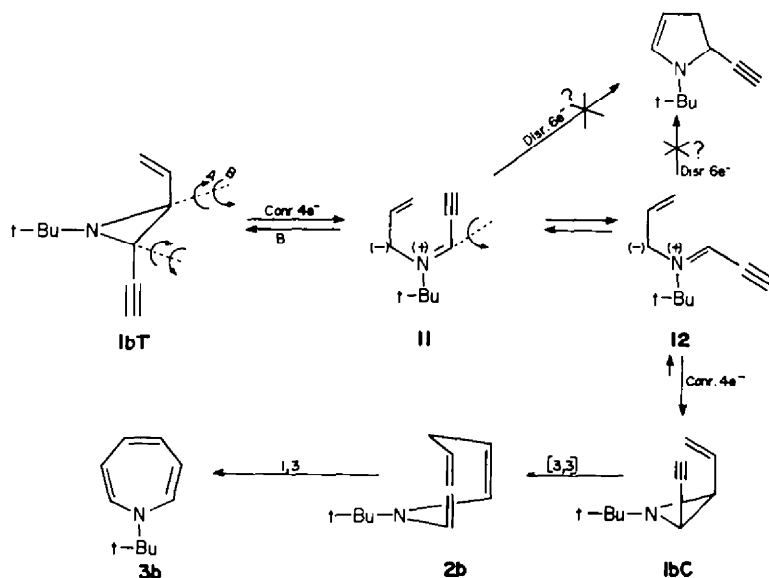


Schéma 11.

[†]Pour simplifier l'écriture de ces ylures, nous n'avons représenté qu'une des formes mésomères.

suivantes sont utilisées: s, singulet; d, doublet; t, triplet; qua, quadruplet; qui, quintuplet; m, multiplet. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm (δ) et les constantes de couplage (J) en Hertz.

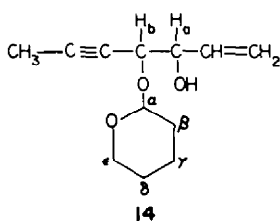
Synthèse des époxydes 1aT, 1aC, 1dT et 1eT

Hexényne-1,5 diol-3,4. Le propynal est préparé par la technique de Sauer.⁷ La réduction duplicative du propynal par le couple acide acétique/zinc dans l'eau, par la méthode de Pascal et Galaj⁶ conduit à un mélange de glycols dans lequel l'hexényne-1,5 diol-3,4 est le produit majoritaire (75 à 85% suivant les synthèses), mais accompagné d'hexadiyne-1,5 diol-3,4.

Epoxydes 1aT, 1aC. Le mélange de glycols obtenus auparavant traité par une méthode¹¹ que nous avons déjà décrite conduit aux époxydes correspondants. Le mélange d'époxydes obtenu est assez volatil ($E_{b,16} \approx 25-30^\circ\text{C}$). Pour faciliter l'isolement de ces époxydes, nous avons remplacé le THF utilisé initialement comme solvant par de l'éther, le rendement (52%) est alors pratiquement doublé. Le mélange 1aT, 1aC et diéthynyl-1,2 époxyde cis et trans a été séparé par CPV sur une colonne de type "Carbowax" de 6 mètres à 102°C , en utilisant l'hydrogène comme gas vecteur. Ces époxydes sont élués dans l'ordre suivant: 1aT, 1aC, puis les deux isomères de l'éthynyl-1,2 époxyde. Les structures cis et trans de 1a ont été établies par RMN (Tableau 3). Les attributions proposées sont confirmées par thermolyse; 1aC est moins stable thermiquement que 1aT (Tableau 1).

Epoxyde 1dT. Il est préparé à partir de 1aT selon la méthode de Schuetz et Millard.²⁴ La pureté isotopique de l'époxyde marqué obtenu est déterminée par RMN.

Heptényne-1,5 diol-3,4 érythro. Le propargyl-tétrahydropyrannyl éther préparé selon Woods et Kramer⁸ est méthylé par la méthode de Normant⁹ avec un rendement après distillation de 50%. Cet éther soumis successivement à l'action¹⁰ du n-butyl-lithium, de l'iodure de zinc puis de l'acroléine conduit après lavage à l'eau (Rendement 35%) à l'éther-alcool 14 érythro ($E_{b,0,1} = 140^\circ\text{C}$). RMN (CDCl_3): $\delta = 1.82$ (d, J = 1.1, 3H, CH_3), $\delta = 3.7$ à 4.5 (m, 5H, H_a , H_b , H_c et OH), $\delta = 4.82$ (m, 1H, H_α), $\delta = 5.1$ à 6.3 (m, 3H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), $\delta = 1.3$ à 1.8 (m, 6H, H_β , H_γ , H_δ). 10 g de 14 chauffés à reflux dans un mélange de 25 ml d'acide acétique, 25 ml d'eau et 100 ml d'éthanol, pendant 4 h, donnent après évaporation, séchage sur carbonate de sodium puis distillation ($E_{b,0,1} = 87^\circ\text{C}$) 6 g de glycol érythro: $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{Hb})(\text{OH})-\text{C}(\text{Ha})(\text{OH})-\text{CH}=\text{CH}_2$, RMN (CDCl_3): $\delta = 1.83$ (d, 3H, J = 1.1, CH_3), $\delta = 3.7$ à 4.50 (m, 4H, H_a , H_b et 2OH), $\delta = 5.1$ à 6.4 (m, 3H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$).

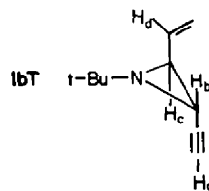


Propynyl-1 vinyl-2 époxyde trans 1eT. La même méthode que celle employée pour préparer 1a conduit à partir de l'heptényne-1,5 diol-3,4 érythro à 1eT ($E_{b,16} = 34^\circ\text{C}$) avec un rendement de 48%. RMN (voir Tableau 3).

Synthèse de l'aziridine 1bT

Aminoalcool érythro. Selon un mode opératoire déjà décrit,^{5a} l'action du mélange: eau, N-tert-butylamine, sur l'époxyde 1aT conduit avec un rendement de 72% à l'aminoolcool érythro correspondant. Après évaporation des réactifs en excès et séchage sur sulfate de magnésium, le produit est utilisé brut pour l'étape suivante. RMN (CDCl_3): $\text{CH}_2=\text{CH}_2-\text{C}(\text{H}_a)(\text{N}-\text{tBu})-\text{C}(\text{H}_b)(\text{OH})-\text{C}\equiv\text{CH}_3$, $\delta = 1.11$ (s, 9H, tBu), $\delta = 2.19$ (d, 1H, $J_{ab} = 2.15$, H_a), $\delta = 3.32$ (2d, 1H, H_c , $J_{cb} = 4.6$, $J_{cd} = 7.4$), $\delta = 4.01$ (2d, 1H, H_b), $\delta = 5$ à 6.1 (m, 3H, vinyl).

Aziridine 1bT. Dans un erlenmeyer de 50 cm^3 , sont introduits successivement 1.40 g (8.3 mmol) d'aminoolcool érythro dissous dans 15 cm^3 d'acétonitrile puis 2.47 g (11 mmol) de triphénylphosphine, 0.83 g (8.3 mmol) de triéthylamine et 1.27 g (8.3 mmol) de tétrachlorure de carbone. On agite le tout pendant 10 h. En fin de réaction, on filtre le précipité de chlorure de triéthylammonium, on concentre la solution d'acétonitrile. On extrait le résidu par du pentane. On concentre la solution de pentane, filtre le précipité d'oxyde de triphénylphosphine, puis chasse entièrement le pentane. Après distillation ($E_{b,0,1} = 35^\circ\text{C}$), on recueille 310 mg d'aziridine 1dT. RMN (CCl_4) $\delta = 1.17$ (s, 9H, t-Bu), $\delta = 2.12$ (d, 1H, H_a , $J_{ab} = 2.2$), $\delta = 2.21$ (2d, 1H, H_b , $J_{bc} = 2.35$), $\delta = 2.49$ (2d, 1H, H_c , $J_{cd} = 5.2$), $\delta = 5$ à 5.4 (m, 3H, vinyl).



Réarrangements thermiques

L'appareillage utilisé est celui décrit dans.¹³ L'époxyde en solution dans le tétrachlorure de carbone ou le benzène est introduit goutte à goutte dans le four à thermolyse à l'intérieur duquel on réalise une pression égale à 20 mm de Hg. Le pyrolysats est condensé au bas du four dans un piège à azote liquide. La concentration des solutions introduites est de l'ordre de 5 à 10%. Les thermolyses préparatives sont faites sur 0.5 ml d'époxyde dans 1.5 ml de solvant. L'analyse quantitative des pyrolysats ainsi que la séparation des produits obtenus ont été effectuées sur des colonnes de type "SE 30".

Rendements des thermolyses. Les rendements des réarrangements ont été déterminés en mettant dans les solutions soumises à thermolyse un étalon interne (CHCl_3). A 460°C , le rendement de la thermolyse de 1aT pour donner le mélange 3aT + 3aC + 4a est de 92%. A une température voisine (450°), le

Tableau 3. Spectres RMN des époxydes 1

	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\overset{\text{H}_a}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\overset{\text{H}_b}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$			
	R	H_a	H_b	$-\text{CH}=\text{CH}_2$
1aT†	2.21 (d) $J_{Ra} = 1.6$	3.06 (t) $J = 1.6$	3.36 (m)	5 à 5.6 (m)
1aC†	2.32 (d) $J_{Ra} = 1.6$		3.26 à 3.50 (m)	5.2 à 6 (m)
1eT‡	1.84 (d) $J = 1.76$	3.05 (qui) $J_{aR} = J_{1,2} = 1.76$	3.31 (m)	5.1 à 5.6 (m)
1dT§	—	2.72 (d) $J_{ab} = 2$	3.1 (m)	4.6 à 5.2 (m)

Solvant: † CCl_4 , ‡ CDCl_3 , § C_6H_6 .

rendement du réarrangement de **1eT** n'est que de 76%. La présence d'un méthyl sur **1eT** peut donner lieu à des réactions qui ne pourraient se développer à partir de l'époxyde non méthylé **1aT**. Le rendement de la thermolyse de l'aziridine **1bT** est voisin de 50%. Le réarrangement est accompagné de la formation de beaucoup de polymères.

Produits de réarrangement

Tableau 4. Spectre RMN des aldéhydes α -cyclopropaniques

	-CHO	H _a , H _b	H _c , H _d	R
3aC [†]	9.17 (m) [§]	1.7 à 2.1 (m)	1.2 à 1.6 (m)	1.97 (d) J = 1.4
3aT [†]	9.50 (d) J = 3.1	1.7 à 2.4 (m)	1.1 à 1.7 (m)	1.81 (d) J = 1.6
6C [‡]	9.17 (d) J = 6.3	1.6 à 2.1 (m)	1.1 à 1.6 (m)	1.77 (d) J = 1.0
6T [‡]	9.29 (d) J = 4.0	1.7 à 2.4 (m)	1.1 à 1.6 (m)	1.78 (d) J = 1.0

[†]Solvant: CCl₄.

[‡]Solvant: CDCl₃.

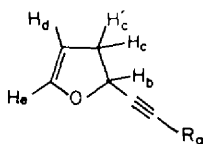
[§]Multiplet présentant deux raies externes distantes de 6.1 Hz et deux massifs internes dont l'allure dépend du solvant. Le signal RMN de l'hydrogène aldéhydique du formyl-1 vinyl-2 cyclopropane cis présente la même complexité.²⁵

Spectrographie de masse (70 eV, *m/e*, int. rel%); **3aC** = 94 (*M*⁺, 5), 65 (100) **3aT**: 94 (*M*⁺, 4), 65 (100).

Deutéro-1, éthynyl-1, formyl-2 cyclopropane **3dC** et **3dT**. RMN (C₆H₆, mélange) δ = 0.5 à 1.2 (m, 2H, H_c et H_d), δ = 1.2 à 1.60 (m, 1H, H_a), δ = 1.76 (s, H-C≡ de **3dT**), δ = 1.78 (s, H-C≡ de **3dC**) δ = 9.22 (d, J = 6.1, -CHO de **3dC**), δ = 8.96 (d, J = 3.8, -CHO de **3dT**).

Dihydrofurannes

Ethynyl-2 dihydro-2,3 furanne **4a**. RMN (C₆H₆): δ = 2.45 (d, 1H, J = 2.15, R = 4), δ = 2.81 (2t, 2H, J = 9.1, H_c et H_d) δ = 5.06



(**3d**, 1H, J = 9.1, J = 2.15, H_b), δ = 4.81 (q, 1H, J = 2.66, H_a), δ = 6.19 (q, 1H, J = 2.50, H_c).

Propynyl-2 dihydro-2,3 furanne **4e**. RMN (CDCl₃): δ = 1.85 (d, 3H, J = 2.25, R = CH₃), δ = 2.6 à 2.9 (m, 2H, H_c et H_d), δ = 4.90 (q, 1H, J = 2.50, H_a), δ = 5 à 5.3 (m, 1H, H_b), δ = 6.26 (q, 1H, J = 2.50, H_e).

Deutéro-2 éthynyl-2 dihydro-2,3 furanne **4'd** et éthynyl (D-1')-2 dihydro-2,3 furanne **4d**. RMN (C₆H₆, mélange): δ = 5.10 (t, J = 9.15, 0.75H, H_b de **4d**), δ = 4.80 (q, 1H, J = 2.60, H_a), δ = 6.22 (q, 1H, J = 3.0, H_e), δ = 2.83 (m, 2H, H_c et H_d), δ = 2.15 (s, 0.25H, H_a-C≡ de **4'd**).

Méthylène-4 hexyne-5 al **5**. RMN (CDCl₃): δ = 2.4 (m, 4H, -CH₂-CH₂-), δ = 3.01 (s, 1H, H-C≡), δ = 5.21 et 5.41 (2m, 2H, CH₂=), δ = 9.51 (t, 1H, J = 1.1, CHO). I.R. (CHCl₃) 3240 cm⁻¹ ($\nu_{\text{H-C}}$), 2250 ($\nu_{\text{C≡C}}$), 1726 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1605 ($\nu_{\text{C=C}}$), 912 ($\delta_{\text{CH}_2=}$).

N-tert-butyl-1H azépine **3b**. RMN (CCl₄, ¹H): δ = 1.12 (s, 9H, t-Bu), δ = 4.95 (2t, 2H, H-C₃), δ = 5.30 (d, 2H, J = 7.5, H-C₂), δ = 5.87 (t, 2H, H-C₄). RMN (CDCl₃, ¹³C): δ = 26.5 (méthyles), δ = 52.4 (C quater.), δ = 114.4, 132.1 et 135.8 (C₂, C₃, C₄).

BIBLIOGRAPHIE

- ^{1a}W. E. Doering et W. R. Roth, *Tetrahedron* **19**, 715 (1963); ^{1b}E. Vogel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2**, 1 (1963); ^{1c}J. B. Brown, B. T. Golding et J. J. Stofko, *Chem. Comm.* 319 (1973); ^{1d}M. Schneider, *Angew. Chem. Int. Ed.* **14**, 707 (1975); ^{1e}R. A. Braun, *J. Org. Chem.* **28**, 1383 (1963); ^{1f}E. L. Stogryn, M. H. Gianni et A. J. Passannante, *Ibid.* **29**, 1275 (1964); ^{1g}E. Vogel et H. Gunther, *Angew. Chem. Int. Ed.* **6**, 385 (1967); ^{1h}M. Arai et R. J.

Crawford, *Can. J. Chem.* **50**, 2158 (1972); J. C. Pommelet, N. Manisse et J. Chucho, *Tetrahedron* **28**, 3929 (1972); ¹ⁱE. L. Stogryn et S. J. Brois, *J. Org. Chem.* **30**, 88 (1965); ^{1j}E. L. Stogryn et S. J. Brois, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 605 (1967); J. C. Pommelet et J. J. Chucho, *Tetrahedron Letters* 3897 (1974); ^{1k}W. L. Mock, *Chem. Comm.* 1254 (1970); ^{1l}L. A. Paquette et S. Maiorana, *Ibid.* 313 (1971).

^{2a}R. G. Bergman et M. B. D'Amore, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 5694 (1969); ^{2b}M. B. D'Amore, R. G. Bergman, M. Kent et E. Hedaya, *Chem. Comm.* 49 (1972); ^{2c}T. J. Henry et R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 5103 (1972); ^{2d}R. G. Bergman, *Acc. Chem. Res.* **6**, 25 (1973); ^{2e}K. P. C. Vollhardt et R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 8950 (1972); ^{2f}K. P. C. Vollhardt et R. G. Bergman, *Ibid.* **95**, 7538 (1973).

³W. R. Dolbier, O. T. Garza et B. H. Al Sader, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 5039 (1975).

^{4a}N. Manisse et J. Chucho, *Ibid.* **99**, 1272 (1977).

^{4b}J. C. Pommelet et J. Chucho, *Can. J. Chem.* **54**, 1571 (1976); ^{4c}J. C. Paladini et J. Chucho, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 197 (1974).

⁵S. Galaj et Y. L. Pascal, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3979 (1972).

⁶J. C. Sauer, *Org. Synth. Coll. Vol. IV*, 813.

⁷G. F. Woods et D. N. Kramer, *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 2246 (1947).

⁸J. F. Normant, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 859 (1965).

^{10a}F. Mercier, R. Epsztein et S. Holland, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 690 (1972); ^{10b}F. Mercier et R. Epsztein, *J. Organometal. Chem.* **108**, 165 (1976).

¹¹R. Appel et R. Kleinstuck, *Chem. Ber.* **107**, 5 (1974).

^{12a}M. T. Maurette, A. Gaset, R. Mathis et A. Lattes, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 398 (1975); ^{12b}M. E. Munck, M. K. Meilhan et P. Franklin, *J. Org. Chem.* **33**, 3480 (1968).

¹³N. Manisse et J. Chucho, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2422 (1972).

¹⁴Ref. 5a et références citées.

^{15a}Ref. 5b et li et références citées; ^{15b}M. S. Medimagh et J. Chucho, *Tetrahedron Letters sous presse*; ^{15c}W. Eberbach et B. Burchardt, *Ibid.* 3887 (1976).

¹⁶R. B. Woodward et R. Hoffman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **8**, 829 (1969).

¹⁷A. T. Coks et K. W. Egger, *J. Chem. Soc. Perkin II* 199 (1973).

- ¹⁸J. M. Conia, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3057 (1968) et références citées.
- ¹⁹R. M. Roberts, R. G. Landolt, R. N. Greene et E. W. Heyer, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 1404 (1967).
- ²⁰S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*. Wiley, New York 1968.
- ²¹A. Acary, Y. Infarnet et J. Huet, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2634 (1976).
- ²²R. Huisgen et H. Mader, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 1777 (1971) et références citées.
- ²³^aJ. H. Hall et R. Huisgen, *Chem. Comm.* 1187 (1971); ^bJ. H. Hall, R. Huisgen, C. H. Ross et W. Scheer, *Ibid.* 1188 (1971).
- ²⁴R. D. Schuetz et F. W. Millard, *J. Org. Chem.* **28**, 1135 (1963).
- ²⁵S. J. Rhoads et R. D. Cockroft, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 2815 (1969).