

ISOMERISATION PHOTOCHIMIQUE ET
CATALYTIQUE DE PHENYL-2 DIHYDRO-2,3
FURANNE ALCOYLES.

P. SCRIBE, M.R. MONOT, J. WIEMANN.

Faculté des Sciences de Paris, Laboratoire de Chimie
Organique Structurale, 8 Rue Cuvier, Paris Vème.

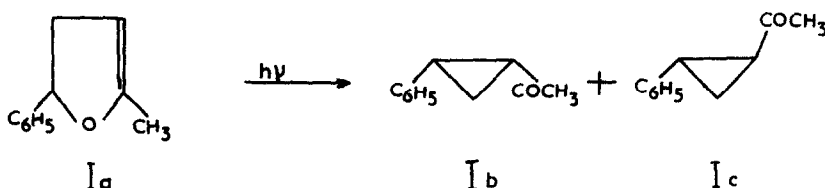
(Received in Belgium 2 February 1967)

L'isomérisation photochimique ou catalytique des composés dihydrofuranniques a déjà fait l'objet de plusieurs études (1, 2, 3, 4).

Isomérisation photochimique.

Nous avons réalisé les isomérisations de composés du type précédent, comportant systématiquement un phényle en -2 et la double liaison en 4 - 5, en solution dans l'oxyde d'éthyle ou le cyclohexane (concentration 10^{-2} molaire, lampe à mercure Hanovia 450 W). La réaction était suivie par chromatographie de vapeurs ou en couche mince.

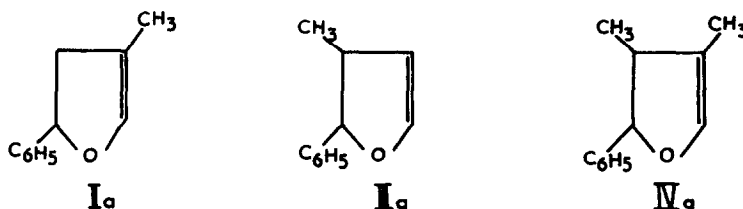
Le méthyl-5 phényl-2 dihydro-2,3 furanne (I_a) conduit au mélange de phényl-2 acétyl-1 cyclopropane cis (I_b) et trans (I_c), avec un rendement global de 60 %.



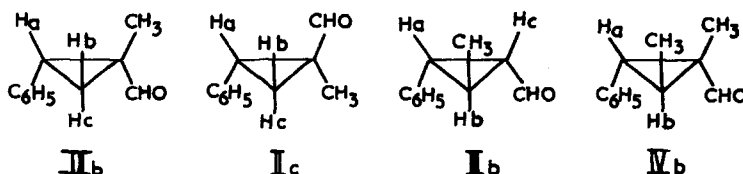
Le mélange I_b et I_c a été identifié par ses spectres R.M.N. et I.R.

Le composé I_a n'est évidemment pas susceptible d'isomérisation géométrique. Par contre, des composés comme le méthyl-3 phényl-2 ou le diméthyl 3-4 phényl-2 dihydro 2,3 furanne (III_a) et (IV_a) peuvent exister sous deux formes isomères; le mélange de ces deux isomères, obtenu par déshydratation de l'hydroxy-2 tétrahydrofuranne correspondant, soumis à l'irradiation n'a jamais conduit qu'à un seul aldéhyde cyclopropanique, où les groupes phényle et CHO

sont en cis. Il en est de même dans l'isomérisation du composé II_a .

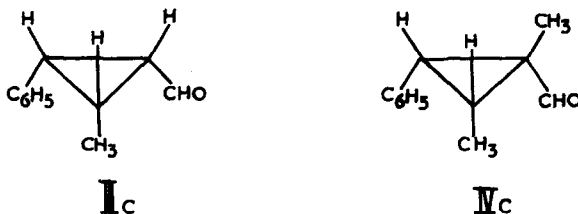


Les composés ainsi isolés sont respectivement II_b , III_b et IV_b , c'est-à-dire un seul des deux, ou même des quatre (pour les deux derniers cas) isomères prévisibles.



Ainsi I_a conduit aux deux acétylcyclopropanes, alors que II_a , III_a et IV_a conduisent à un seul des formylcyclopropanes possibles.

Il semble difficile de donner une interprétation précise de la stéréospécificité de l'isomérisation. Toutefois, nous pensons que le premier stade de l'isomérisation photochimique réside dans la transformation du dihydro-furanne en un mélange de composés carbonylés cyclopropaniques isomères dont l'irradiation provoque ensuite la cis-isomérisation, partielle dans le cas d'un acétylcyclopropane, mais qui peut être complète dans le cas des formylcyclopropanes. Par ailleurs les isomérisations de III_a et de IV_a ont été faites sur un mélange de composés cis et trans dont nous connaissons les proportions (6); il n'est pas exclu dans ce cas que les isomères cyclopropaniques cis (III_c et IV_c), chimiquement fragiles et très autoxydables, aient échappé aux tentatives d'isomérisation. R.M. ROBERTS (5) a ainsi montré que le méthyl-2 acétyl-1 cyclopropane cis est bien plus fragile que l'isomère trans.



Par ailleurs, nous avons vérifié que l'irradiation ($c = 10^{-2}$ molaire, C_6H_{12}) d'un mélange $I_c/I_b = 0,8$ conduit à $I_c/I_b = 0,5$ en 4 heures. L'irradiation de II_b dans les mêmes conditions n'amène aucune transformation.

Le chauffage en tube scellé amène un enrichissement en produit trans, thermodynamiquement plus stable : $I_c/I_b = 0,8$ donne en 2 heures $I_c/I_b = 3$ à 300° ; II_b pur donne en deux heures $II_c/II_b = 0,2$ à 200° (dosé par RMN).

Produits obtenus :

- méthyl-1 phényl-2 formyl-1 cyclopropane (II_b)

E_{15} 128 - 130° - Spectre IR : $\nu_{CO} = 1690 \text{ cm}^{-1}$ - Spectre RMN (δ ppm) : $\delta_{CH_3} = 1,32$

$\delta_{CHO} = 8,5$ $\delta_{H_a} = 2,55$ $\delta_{H_b} = 1,85$ $\delta_{H_c} = 1,35$ - $J_{H_a-H_b} = \text{cis } 8,5 \text{ Hz}$

$J_{H_a-H_c} \text{ trans} = 7,2 \text{ Hz}$ - $J_{H_b-H_c} \text{ gem} = 5,5 \text{ Hz}$ - 2.4 MNPI F 140 - 145° .

Par oxydation à l'air, conduit à l'acide correspondant, F 101-102°.

- méthyl-2 phényl-3 formyl-1 cyclopropane (III_b). Isolé par CPV préparative.

$\nu_{CO} = 1690 \text{ cm}^{-1}$ - Spectre RMN (δ ppm) : $\delta_{CH_3} = 1,25$ (doublet), $\delta_{CHO} = 8,7$ (doublet)

$J_{CH_3-H} = 5,8 \text{ Hz}$, $J_{CHO-H} = 6,2 \text{ Hz}$.

- diméthyl-1,2 phényl-3 formyl-1 cyclopropane (IV_b). Isolé par CPV préparative.

Spectre IR : $\nu_{CO} = 1690 \text{ cm}^{-1}$ - Spectre RMN (δ ppm) : $\delta_{CH_3^1} = 1,30$ $\delta_{CH_3^2} = 1,32$ (doublet)

$\delta_{CHO} = 8,5$ - 2.4 MNPI F 129-130°.

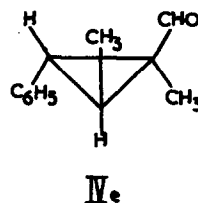
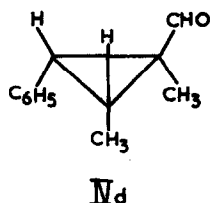
Par oxydation à l'air, on obtient l'acide correspondant, F = 106-107°.

Isomérisation catalytique

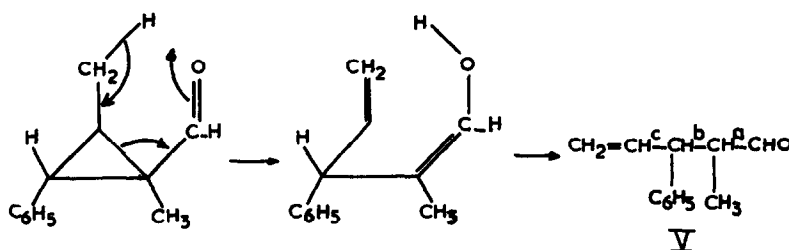
Le passage des vapeurs de diméthyl-3,4 phényl-2 dihydro-2,3 furanne (IV_c) sur oxyde de zinc, à 350° et sous vide conduit à un aldéhyde éthylénique linéaire (V) que nous avons caractérisé par ses dérivés cristallisés et son spectre RMN qui indique la présence des deux isomères érythro et thréo.

Nous pensons que cet aldéhyde ne provient pas de l'ouverture directe du cycle aldéhyde-furfuranique, mais de l'ouverture d'un composé cyclopropanique intermédiaire. Les deux mécanismes ont déjà été proposés (4) (8) (9).

Dans les conditions de l'expérience, les aldéhydes cyclopropaniques isomères formés donnent lieu à une isomérisation cis-trans où l'équilibre est très déplacé vers les deux aldéhydes IV_d et IV_e thermodynamiquement plus stables.



Le composé (IV_e) subirait alors l'ouverture selon un mécanisme de transfert concerté comme l'a proposé J.D. Roberts (5). Nous n'avons jamais pu isoler IV_d.



- Méthyl-2 phényl-3 pentène-4 al (V)

$E_{10} = 115^\circ$ - 2-4 DNPH jaune orangé F 187° - $\nu_{CO} = 1720 \text{ cm}^{-1}$ -

Spectre de RMN (δ ppm): $\delta_{CH_3} = 0,84$ et $1,05$ (doublets) $J_{CH_3-H} = 7 \text{ Hz}$ -

$\delta_{Ha} = 2,75$ (multiplet) - $\delta_{Hb} = 3,52$ (multiplet) - $\delta_{Hc} = 6,0$ (multiplet)

$\delta_{CHO} = 9,45$ (doublet) et $9,60$ (doublet). $J_{CHO-Ha} = 2,8$ et $2,1 \text{ Hz}$ -

$\delta_{CH_2} = 4,95$ (multiplet) et $5,15$ (multiplet).

En conclusion, l'isomérisation photochimique des phényl-2 dihydro-2,3 furannes méthylés en 3 ou 4 conduit à des phényl-2 formyl-1 cyclopropanes cis. Lorsque le noyau dihydrofurannique est méthylé en 5, on obtient par contre les 2 isomères cis et trans du phényl-2 acétyl-1 cyclopropane.

Par ailleurs, les composés carbonylés cyclopropaniques cis obtenus peuvent être isomérisés en trans par chauffage et leur irradiation prolongée s'accompagne d'une résinification importante.

Le composé IV_a, par chauffage sur oxyde de zinc, donne un aldéhyde éthylénique résultant de l'ouverture d'un cyclopropane intermédiaire.

L'étude de ces isomérisations, sera étendue à d'autres exemples.

- BIBLIOGRAPHIE -

- 1 - D.W. Boykin, R.E. Lutz, J. Amer. Chem. Soc. 86, 5046 (1964)
 - 2 - D.E. Mac Greer, M.G. Winje, R.S. Mac Daniel, Canadian J. Chem. 43, 1417 (1965)
 - 3 - J. Wiemann, N. Thoai, F. Weisbuch, Bull. Soc.Chim. 2187 (1964)
Tetrahedron Letters 34, 2983 (1965)
 - 4 - S.J. Rhoads, C.F. Brandenburg, J. Amer. Chem. Soc. 88, 4294 (1966)
 - 5 - R.M. Roberts, R.G. Landolt, J. Amer. Chem. Soc. 87, 2281 (1965)
 - 6 - P. Scribe, C.R. Acad. Sc. 261, 160 (1965)
 - 7 - C.H. Depuy, F.W. Breitbeil, K.R. Delbruin, J. Amer. Chem. Soc. 88, 3347 (1966)
 - 8 - J. Wiemann, P.F. Casals, N. Lefebvre, Bull. Soc. Chim. 310 (1962)
 - 9 - Nguyen Thoai, Bull. Soc. Chim. 225 (1964).
-