

L'ADDITION DU CARBÈNE ANTHRONYLIDÈNE SUR LA DOUBLE LIAISON CARBONE-CARBONE :

EFFETS STÉRIQUES DANS LE CAS DE L'ÉTHYLENE ET DE SES DÉRIVÉS PHÉNYLES

par Georges Cauquis et Gilbert Reverdy

Laboratoire de Chimie Organique Physique II,
Centre d'Etudes Nucléaires, B.P. n° 269, 38-Grenoble, France

(Received in France 17 October 1967)

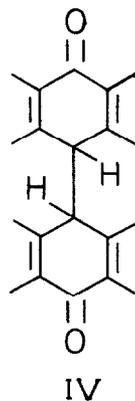
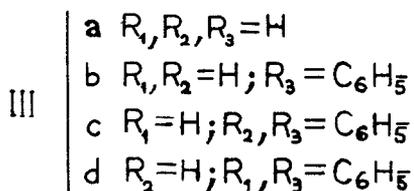
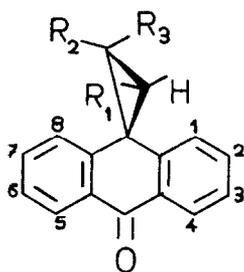
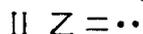
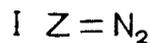
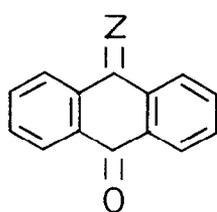
Nous avons montré antérieurement¹ que l'irradiation de la diazo-9 anthrone-10 (I) dans divers solvants hydrocarbonés conduisait dans un premier temps au carbène anthronylidène (II) réagissant préférentiellement sous sa forme triplet. Dans le cyclohexène, l'arrachement par cet intermédiaire (II) d'un atome d'hydrogène allylique faiblement lié conduisait aux radicaux anthronyle et cyclohexène-2 yle dont on isolait les produits de dimérisations et de couplage dissymétrique. Contrairement à ce qui est généralement observé avec ce dérivé éthylénique cyclique, aucun produit d'addition sur la double liaison n'était détecté. L'absence d'un tel composé peut être due au fait que l'addition est devancée par l'arrachement facile des hydrogènes allyliques ou bien encore à la difficulté qu'a cette double liaison d'atteindre le carbone divalent, une gêne stérique pouvant être observée sur les modèles moléculaires. Mais une absence générale de réactivité du carbène (II) à l'égard des doubles liaisons pouvait également être envisagée.*

Le comportement du carbène anthronylidène (II) vis à vis d'oléfines possédant des hydrogènes tous fortement liés et présentant de plus des encombrements variés a été précisé en étudiant la décomposition photochimique** de (I) en présence de l'éthylène et de ses six dérivés phénylés.

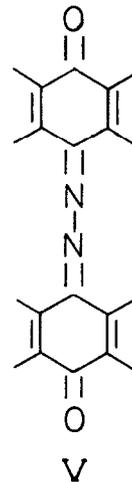
* Il est vrai que quelques dérivés spiranniques du type (IV) ont déjà été obtenus par Fleming² par décomposition thermique de (I) en présence d'éthyléniques porteurs de groupements électro-négatifs. Mais il est vraisemblable que, dans ces conditions, le processus réactionnel est de caractère ionique et qu'il s'effectue par l'intermédiaire de pyrazolines.

** Les irradiations ont été effectuées à 15° à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure Philips SP 500, munie d'une fenêtre et d'une lentille de verre ordinaire.

En milieu benzénique saturé d'éthylène on isole à côté du bianthronyle (IV) et de l'azine (V) dont la formation résulte de l'action du carbène (II) sur une molécule de benzène et de diazoanthrone¹, 39 % de spiranne (IIIa). Dans le styrène pur et dans le diphenyl-1,1 éthylène en très gros excès dans le benzène, on obtient les seuls dérivés spiranniques correspondants (IIIb) et (IIIc) avec de forts rendements (respectivement 93 % et 91 %). Le carbène (II) est donc bien susceptible de s'additionner sur la double liaison carbone-carbone même lorsque celle-ci n'est pas activée par un substituant quelconque. De plus, l'addition peut devancer l'arrachement d'un atome d'hydrogène, du moins lorsque l'énergie des liaisons C - H présentes est suffisamment élevée.



IV



V

L'irradiation de (I) en milieu benzénique en présence de l'un ou l'autre des deux stilbènes isomères donne à côté du bianthronyle (IV) et de l'azine (V), 19 % de spiranne trans-diphénylé (IIIId) dans le cas du trans-stilbène et 2 % du même composé (IIIId) dans le cas du cis-stilbène. Dans les deux cas, le dérivé spirannique cis est totalement absent. L'obtention d'une faible quantité de (IIIId) lors de la photolyse en présence de cis-stilbène provient sans aucun doute d'une isomérisation préalable de ce dernier, suivie d'une addition du carbène (II)

sur le trans-stilbène ainsi formé. En effet, le filtre utilisé autorise de toute évidence une légère isomérisation du cis-stilbène*. En outre, si l'on répète l'expérience en diminuant dix fois l'épaisseur de ce filtre, une quantité importante de trans-stilbène est isolée tandis que le rendement en spiranne trans-diphénylé passe dans le même temps de 2 % à 9 %. Ce dernier résultat permet de rejeter deux autres hypothèses ; à savoir, d'une part, un mécanisme d'addition conduisant au seul dérivé trans quel que soit l'éthylénique de départ** et, d'autre part, une isomérisation photochimique du spiranne cis-diphénylé qui se serait formé en petite quantité⁴.

Cette absence d'addition du carbène (II) sur la double liaison du cis-stilbène qui contraste avec le rendement correct noté dans le cas du trans-stilbène doit sans doute être interprétée sur des bases stériques. On peut en effet constater une gêne de l'un des sommets 1 ou 8 du noyau dihydroanthracénique à l'approche du dérivé cis qui ne se retrouve pas dans le cas du dérivé trans ni dans le cas du dérivé diphénylé géminé. Cette hypothèse est d'ailleurs confirmée par les résultats obtenus lors des irradiations en présence de triphényléthylène et de tétraphényléthylène en solution dans le benzène : les seuls produits caractérisés sont le bianthronyle (IV), la phényl-9 anthrone-10 et l'azine (V) directement issus de l'attaque du carbène (II) sur le benzène et la diazoanthrone non encore décomposée. L'influence du facteur stérique est également bien mise en évidence si l'on compare le résultat obtenu lors de l'irradiation dans le styrène pur avec celui qui est obtenu dans le cas du cis-stilbène pur où l'on isole à côté du spiranne trans-diphénylé (IIIId) et de l'azine (V), 24 % de bianthronyle (IV) : l'addition facile sur la double liaison, qui est la règle dans le cas du styrène, est remplacée, dans le cas du cis-stilbène, par l'arrachement d'un atome d'hydrogène fortement lié.

Les différentes irradiations réalisées en présence de ces oléfines présentant des encombrements variés montrent donc que des facteurs stériques peuvent limiter l'addition du

* Les essais concernant le choix du filtre lors des irradiations en présence des stilbènes montrent que les meilleurs résultats sont obtenus avec une épaisseur supplémentaire de verre Pyrex de 2 cm, ce qui ne permet cependant pas d'éliminer complètement les raies d'émission du mercure situées à 313 et 334 m μ qui isomérisent les formes cis et trans du stilbène selon 3. Toutefois, si nous avons bien mis en évidence la formation de trans-stilbène lors de l'irradiation du cis-stilbène pur dans ces conditions, aucune isomérisation n'a été constatée dans le cas du trans-stilbène en solution dans le benzène.

** A notre connaissance, une telle orientation stérique n'a jamais été décrite à propos de l'addition d'un carbène sur une double liaison.

carbène anthronylidène sur les doubles liaisons carbone-carbone. Ainsi, une double liaison possédant au moins deux substituants en position cis comme celle des molécules de cis-stilbène et de triphényléthylène, ou bien incluse dans certains cycles comme celui de la molécule de cyclohexène, ne pourra suffisamment approcher le carbone divalent bien protégé par les sommets 1 et 8 du noyau dihydroanthracénique*. En présence de telles molécules, on retrouvera le processus réactionnel déjà mis en évidence lors des irradiations dans les solvants hydrocarbonés¹, c'est-à-dire l'arrachement par (II) de l'atome d'hydrogène le plus faiblement lié, suivi des couplages symétriques et dissymétrique des deux radicaux ainsi formés.

La sélectivité observée lors de l'arrachement d'un atome d'hydrogène nous avait permis antérieurement de conclure à l'existence d'un carbène triplet en solution¹. Toutefois, la possibilité d'une coexistence des deux formes singulet et triplet avait été envisagée, les deux espèces réagissant de façon compétitive. De ce fait, bien que l'addition soit remplacée par l'arrachement d'un atome d'hydrogène lors de l'irradiation en présence d'éthyléniques encombrés, on ne peut conclure que la formation du dérivé cyclopropanique observée dans les cas favorables se fasse par l'intermédiaire du carbène triplet.

La résonance magnétique nucléaire [CDCl_3 , $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$] permet d'attribuer la structure (III) aux composés d'addition obtenus, notamment du fait de l'existence, dans les spectres, de signaux appartenant aux deux protons aromatiques de positions 1 et 8 qui présentent de forts blindages dont l'origine réside dans l'anisotropie du cycle cyclopropanique**.

Ainsi, le spectre de (IIIa), $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}$, $F = 152^\circ\text{C}$ (EtOH) (152°C d'après⁶), montre 8 protons aromatiques dont deux d'entre eux, fortement blindés, sont centrés à $\delta = 6,94$ p.p.m. Par contre, dans le spectre de (IIIb), $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}$, $F = 154^\circ\text{C}$ (EtOH) seul le proton aromatique de position 1 qui est de plus soumis à l'effet de blindage du phényle fixé sur le cyclopropane est séparé ($\delta = 6,45$ p.p.m.). Le proton de position 8 soumis uniquement à l'effet d'anisotropie du cycle cyclopropanique se retrouve dans ce cas dans le massif des autres protons aromatiques, très étalé vers les champs forts du fait du blindage des protons 2 et 3 par le groupe phényle.

* La taille des substituants ou la géométrie du cycle doivent évidemment être prises en considération. Ainsi, nous avons constaté l'addition de (II) sur l'une des doubles liaisons du furanne dont la molécule ne présentait pas a priori un encombrement suffisant pour empêcher cette réaction. Ces résultats feront l'objet d'une publication ultérieure.

** Cette particularité a fait l'objet d'un travail de Forsén et de Norin⁵ dans le cas du composé (IIIa) déjà obtenu par une autre voie⁶.

Les spectres des composés (IIIc), $C_{28}H_{20}O$, F = 256-258°C (EtOH) (206° d'après 6) et (IIIId), $C_{28}H_{20}O$, F = 214°C (EtOH) présentent les signaux de deux protons aromatiques vers les champs élevés ($\delta = 6,5$ p.p.m.). Par ailleurs, le fait d'observer un seul signal pour les protons situés en 1 et 8 chez le composé (IIIId) exclut toute configuration cis pour ce dernier. En effet, un seul de ces protons subirait dans ce cas un blindage supplémentaire dû aux groupes phényles.

Une étude des propriétés de ces composés spiranniques est actuellement en cours.

B I B L I O G R A P H I E

- (1) G. Cauquis et G. Reverdy, Tetrahedron Letters, 1493 (1967)
- (2) J.C. Fleming, Thèse (1964), Dissert. Abs., XXV, 6958 (1965)
- (3) S. Yamashita, Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 490 (1961)
- (4) W.E. Doering et M. Jones, Tetrahedron Letters, 791 (1963)
- (5) S. Forsén et T. Norin, Tetrahedron Letters, 2845 (1964)
- (6) A. Mustafa et M.K. Hilmy, J. Chem. Soc., 1434 (1952)