

TRANSPOSITION HOMOALLENYLIQUE : NATURE DES INTERMEDIAIRES .
 I. CAS DES COMPOSES β ALLENIQUES NON SUBSTITUES EN POSITION 3 .

par M. Santelli et M. Bertrand

Laboratoire associé au C.N.R.S. N° 109
 Faculté des Sciences , place Victor Hugo ,
 13 - Marseille (3°) - France .

(Received in France 3 May 1969; received in UK for publication 23 May 1969)

Les résultats que nous nous proposons de discuter tendent à montrer qu'au cours de l'hydrolyse des substrats homoallényliques 1 , deux processus entrent en compétition (schéma I) :

a - L'un implique la participation d'un doublet π du système diénique cumulé et se traduit par la formation d'un cation vinylique 2 ou non classique 3 attaqué ultérieurement par le solvant pour donner un acétylecyclopropane 4

b - L'autre résulte du départ spontané du groupement libérable sans participation du doublet π (processus SN_1) . Le cation β allénique formé 5 réagit avec l'eau pour donner l'alcool β allénique 6 . Si le substrat 1 traité est optiquement actif, l'alcool 6 obtenu est racémisé totalement , résultat que le processus invoqué explique parfaitement . (1) (2)

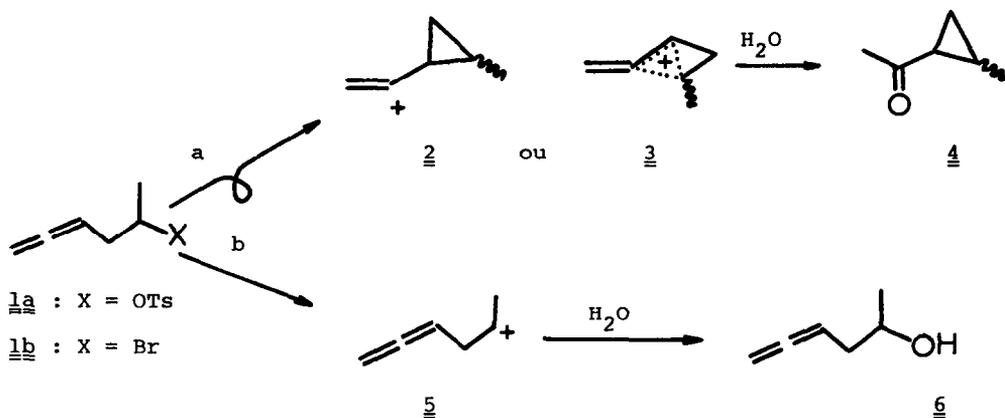


Schéma I

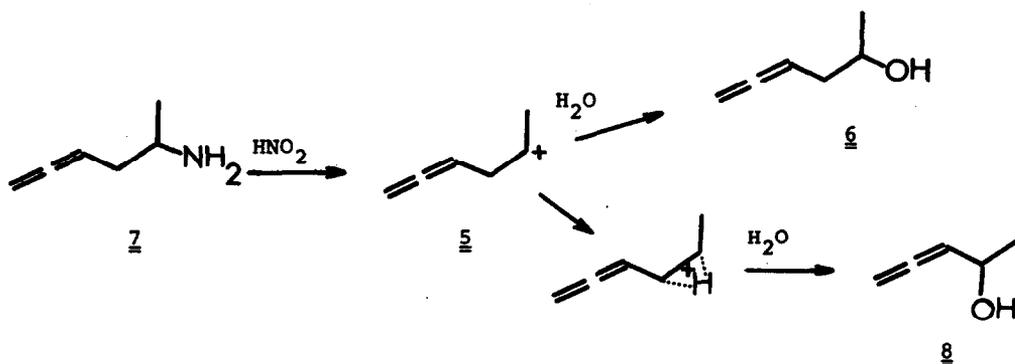
Par hydrolyse de 1a en présence de CO_3Ca comme tampon , on obtient 70 % d'acétylecyclopropane 4 (rapport cis/trans = 36/64) , et 27 % d'alcool 6 . A partir de 1b en présence de NO_3Ag , il se forme 99,6 % de cétone 4 (rapport cis/trans = 36/64) et 0,4 % d'alcool 6 . La conservation du

rapport cis-trans signifie que l'intermédiaire conduisant aux produits cyclisés est le même dans les deux cas .

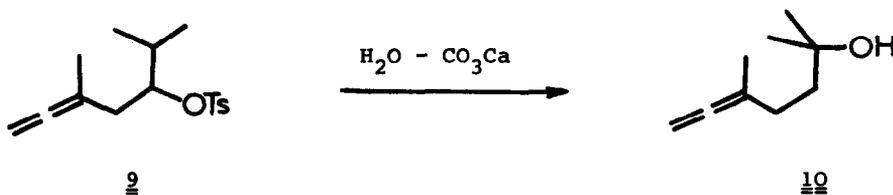
Les produits cyclisés ne peuvent avoir pour précurseur le cation allénique 5 pour les raisons suivantes :

- L'hydrolyse d'un dérivé 1a optiquement actif conduit à une cyclopropylcétone 4 avec conservation de l'activité optique et inversion de configuration du carbone lié au groupement libérable (3) .

- Le cation 5 engendré par désamination nitreuse de l'amine 7 ne donne aucun produit de cyclisation . On obtient exclusivement un mélange contenant 46 % d'alcool α allénique dont la formation résulte d'une migration d'hydrure avec attaque concertée de l'eau sans qu'un carbocation α allénique soit formé intermédiairement (4) , et 54 % d'alcool 6 . La désamination nitreuse de l'amino-1 butène-3 donne un résultat analogue (5) .

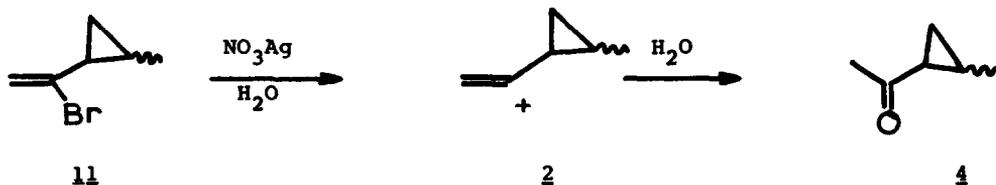


Cette migration peut aussi être observée au cours de l'hydrolyse du tosylate β allénique 9 où l'alcool γ allénique 10 constitue le produit prépondérant (6) .



La question se pose alors de savoir à quel intermédiaire est imputable la formation des produits cyclisés. Un cation vinylique tel que 2 , où la charge est portée par un carbone en α d'un cycle à trois chaînons doit être relativement stabilisé par conjugaison (7) , et son intervention ne peut être rejetée a priori (8) . Certains résultats semblent montrer qu'il est possible de l'engendrer dans certaines conditions . Par exemple , un mélange d'isomères

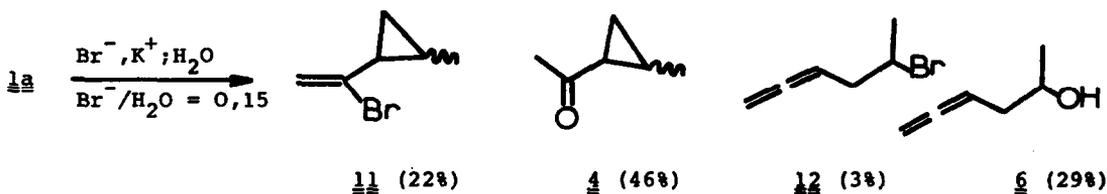
cis et trans du bromovinylcyclopropane 11 est hydrolysé très rapidement à 70°-80°C en donnant comme unique produit (9), la cétone 4 (avec conservation du rapport cis-trans), alors que le bromure d'isopropényle est à peu près inerte dans les mêmes conditions.



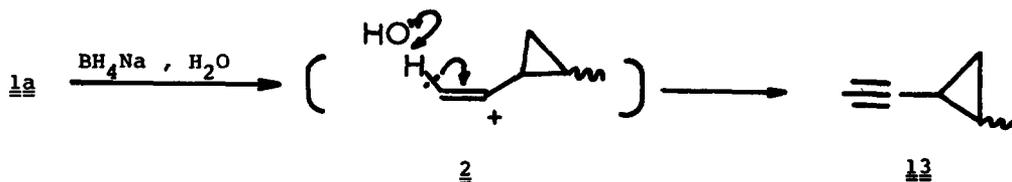
Ce résultat peut constituer un argument en faveur du mécanisme envisagé (voie a pour la solvolysse des dérivés β alléniques 1).

Nous avons essayé d'obtenir des produits stables pouvant avoir le cation 2 comme précurseur en effectuant l'hydrolyse des substrats 1 en présence de nucléophiles autres que l'eau.

L'hydrolyse de 1a par une solution aqueuse saturée de bromure de potassium donne effectivement le bromovinylcyclopropane 11 avec un rendement notable, à côté d'autres produits.



L'hydrolyse de 1a en présence de borohydrure de sodium (10) fournit à côté des produits habituels de l'hydrolyse, un mélange d'éthynylcyclopropanes cis et trans 13 qui pourraient provenir d'une réaction d'élimination affectant le cation vinylique 2.

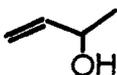


Bien que la formation de bromovinylcyclopropane 11 et d'éthynylcyclopropane isomère 13 constitue un argument en faveur de l'évolution par l'intermédiaire d'un cation vinylique tel que 2, il ne semble pas que l'on puisse

rejeter définitivement l'intervention d'un cation non classique 3 dont la charge serait répartie de façon suffisamment dissymétrique pour que l'attaque par le nucléophile conduise systématiquement aux dérivés cyclopropaniques.

Bibliographie :

Tous les composés dont la formule moléculaire est précisée ont fourni des analyses centésimales correctes . Les propriétés spectrales (I.R.; R.M.N.; U.V.) sont en accord avec les structures indiquées .

- 1 M. Hanack et J. Haffner, Tetrahedron Lett. 1964, 2191.
- 2 M. Bertrand et M. Santelli, C.R. Acad. Sci., 259, 2251, (1964).
- 3 M. Bertrand et M. Santelli, Chem.Comm., 1968, 718.
- 4 La formation d'un cation α allénique conduirait à une cétone α,β éthylénique voir M. Bertrand et J. Le Gras, C.R. Acad. Sci., 261, 762, (1965).
- 5 J.D. Roberts et R.H. Mazur, J.Am.Chem.Soc., 73, 3542, (1951).
L'alcool  résultant de la migration d'hydrure constitue 18 % des produits isolés.
- 6 M. Santelli et M. Bertrand, Tetrahedron Lett., article suivant.
- 7 Indépendamment de la capacité de conjugaison bien connue d'un cycle à trois chaînons (voir par exemple D. Bethell et V. Gold, "Carbonium Ions" Academic Press, 1967, p.115), il semble que l'existence d'un cation phénylvinylique puisse être envisagée, voir R.C. Fahey et Do Jae Lee, J.Am.Chem.Soc., 90, 2124, (1968).
- 8 Les auteurs remercient vivement le Professeur M. Hanack pour les fructueuses discussions qu'ils ont eues avec lui à ce sujet.
- 9 L'analyse effectuée par C.P.V. sur T.C.E.P. ne permet pas de mettre en évidence la formation d'alcool 6 , bien que l'on puisse par cette méthode détecter 0,1 % de cet alcool dans des mélanges de références contenant 4 et 6 .
- 10 H.C. Brown et H.M. Bell, J.Am.Chem.Soc., 88, 1473, (1966).