

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

par M. Santelli et M. Bertrand

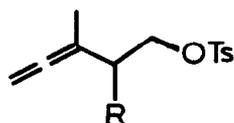
Laboratoire associé au C.N.R.S. N° 109
 Faculté des Sciences, place Victor Hugo ,
 13 - Marseille (3°) - France .

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

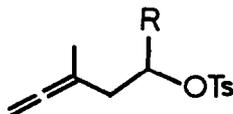
Les tosylates homoallényliques portant un groupement alcoyle sur le carbone 3 se solvolysent avec participation du doublet π (entre C_2-C_3) de l'enchaînement allénique pour donner principalement des méthylèncyclobutanols (1) .

Ainsi l'hydrolyse des tosylates β alléniques isomères 1a ou 1b conduit à côté d'autres produits (2) à deux méthylèncyclobutanols ayant des squelettes différents 2a et 2b (rendement 70 % environ) , avec des répartitions différentes :

Tosylates traités*:

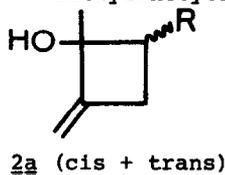


R = D ; Me . 1a

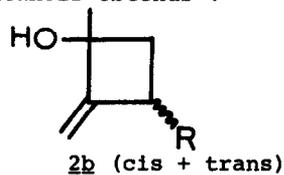


R = D ; Me ; i-Pr . 1b

méthylèncyclobutanols obtenus :



60 %



40 %

40 %

60 %

*Conditions : phase hétérogène, tamponnée par CO_3Ca .

Parallèlement à la formation des dérivés cyclisés , on observe tou-

jours celle de l'alcool β allénique correspondant au tosylate initial, formé par un processus SN_1 .

En variant les conditions expérimentales dans le cas du dérivé 1b avec $R = Me$, on peut voir que le pourcentage des produits cyclisés croît avec le pouvoir ionisant du solvant :

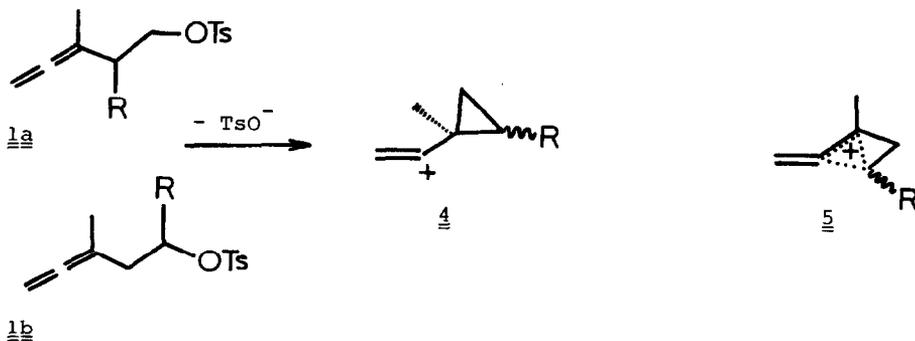
Solvant :	temp. °C	produits cyclisés*	alcool β allénique
H ₂ O	55	91 %	9 %
H ₂ O-Acétone			
80-20 (v/v)	55	90 %	10 %
60-40 "	55	87,5 %	12,5%
40-60 "	55	84 %	16 %
20-80 "	55	81,5 %	18,5%

*méthylèncyclobutanols et cyclobuténylcarbinols

On trouve une relation linéaire entre le pourcentage des produits cyclisés et le pourcentage d'eau dans des mélanges acétone-eau pris comme solvant.

L'étude des vitesses d'acétolyse permet de mettre en évidence la participation d'un doublet π de l'enchaînement allénique et le rôle du groupement méthyle porté par le carbone 3 qui renforce le caractère nucléophile de la double liaison : ainsi la vitesse d'acétolyse du tosylate 1b (où $R = Me$) est 20 fois plus grande que celle du tosylate non substitué sur la position 3 de l'enchaînement allénique (3).

A priori, la participation du doublet π peut conduire à deux types d'intermédiaires, soit un cation cyclopropylvinylique 4, soit un cation non classique 5.



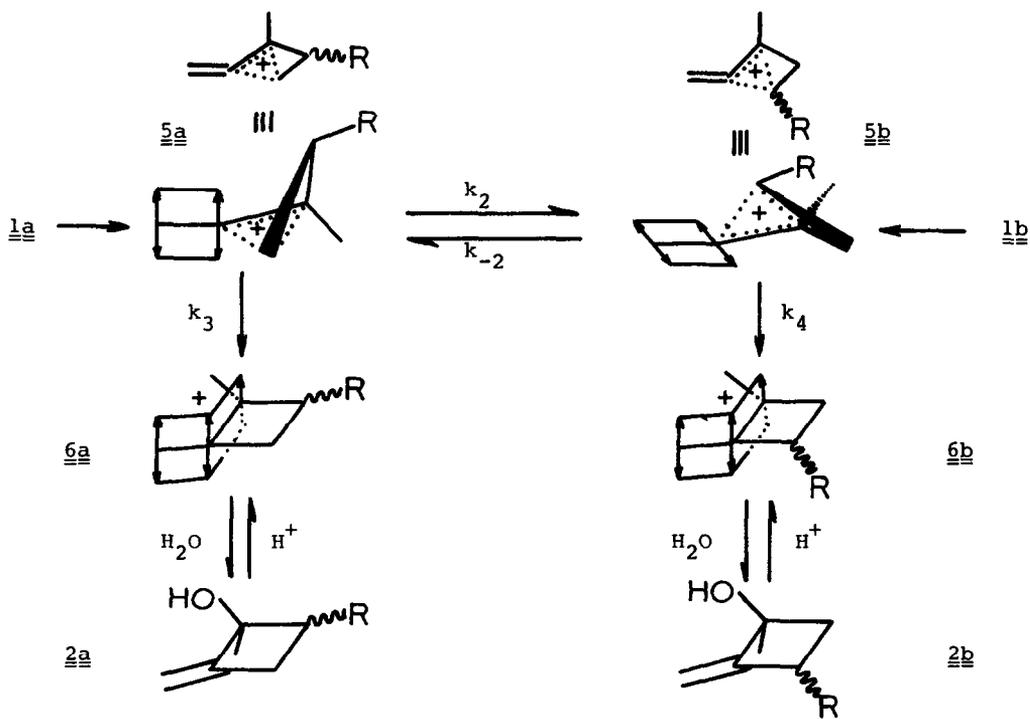
Si la réaction évoluait par l'intermédiaire d'un cation vinylique du

type 4 , ce dernier aurait la même structure que l'on parte des tosylates 1a ou 1b , et la répartition des produits 2a et 2b devrait être la même , ce qui n'est pas le cas .

Pour interpréter les faits observés, il paraît préférable d'envisager un équilibre entre les deux cations non classiques 5a et 5b , issus respectivement de 1a et 1b selon une "voie π ", (4) , chaque cation ayant deux possibilités d'évolution :

a - soit de s'isomériser en cation allylique 6a ou 6b , ce processus étant irréversible . En effet , si l'on met en milieu acide un méthylène-cyclobutanol 2a ou 2b stéréochimiquement pur , on n'observe qu'une isomérisation cis-trans sans migration du groupe R .

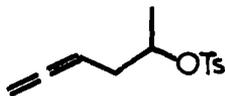
b - soit de tendre à se mettre en équilibre avec le cation non classique isomère qui évoluera en donnant le produit "apparemment" transposé . Dans le cas où $R = D$, les cations 5a et 5b doivent avoir des énergies très voisines et il paraît raisonnable de poser $k_2 = k_{-2}$ et $k_3 = k_4$. Compte tenu de la répartition des produits $\frac{2a}{2b} = 60/40$, il est alors possible de calculer la valeur du rapport k_2/k_3 que l'on trouve égal à 2 . La situation est schématisée dans le tableau suivant :



Bibliographie :

Tous les composés dont il est fait mention ici ont été identifiés par les méthodes physiques usuelles, U.V. , I.R. ,R.M.N. , ou par comparaison avec des échantillons authentiques. Les analyses centésimales ont donné des résultats corrects.

- 1 M. Bertrand et M. Santelli, C.R. Acad.Sci., 266,231,(1968) .
- 2 On observe également la formation d'acétylecyclopropane (moins de 3%) et de cyclobuténylcarbinols isomères avec R = Me ou i-Pr . Une réaction par transfert d'hydrure donne l'alcool γ allénique avec le tosylate Ib où R = i-Pr .
- 3 Les constantes de vitesse à 70°C sont $k = 1,43.10^{-4}$ pour Ib où R = Me et $k = 2,78.10^{-5}$ pour



Sur un composé saturé, la présence d'un groupement méthyle en γ du groupement libérable a pour effet de diviser la vitesse d'acétolyse du brosylate par 1,08 ; voir A. Streitwieser, " Solvolytic displacement reactions " McGraw-Hill , p.122 .

- 4a S. Winstein et P. Carter, J.Am.Chem.Soc., 83 , 4485 , (1961) .
- b R.G. Lawton, J.Am.Chem.Soc., 83 , 2399 , (1961) .
- c W.S. Trahanovsky, J.Org.Chem., 30 ,1666 , (1965) .