

HYDROLYSE D'UN SYSTEME VINYL-CYCLOPROPANIQUE.

RECHERCHE DES INTERMEDIAIRES CATIONIQUES.

par M. Santelli et M. Bertrand

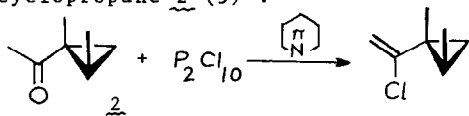
Laboratoire associé au C.N.R.S. N° 109

Faculté des Sciences, Place V.Hugo, 13 - Marseille (3°) - France .

(Received in France 31 August 1971; received in UK for publication 6 September 1971)

Malgré l'intérêt très récent porté aux cations vinyliques (1), les cations cyclopropyl-1 vinyliques ont fait l'objet de peu d'études (2)(3), les principaux travaux étant dus à R.G. BERGMAN et à ses collaborateurs(4) .

Nous présentons ici les résultats concernant l'hydrolyse du *trans*-(chloro-1 vinyl)-1 diméthyl-1,2 cyclopropane 1 obtenu à partir du *trans*-acétyl-1 diméthyl-1,2 cyclopropane 2 (5) .



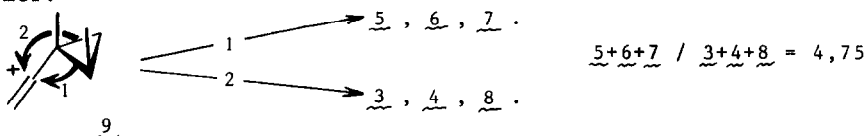
L'hydrolyse en présence d'ions argent conduit aux produits mentionnés dans le tableau II, (conditions opératoires : eau pure, $1 \cdot 10^{-3} M$; NO_3Ag , $2 \cdot 10^{-3} M$; CO_3Ca , $3 \cdot 10^{-3}$; 12 h. à $100^\circ C$) .

La composition du mélange est très modifiée lorsqu'on opère en l'absence de tampon (les isomères *trans* 4 et 6 étant alors les produits majeurs). Mais avec un excès de CO_3Ca et une agitation vigoureuse (6), nous pensons que la répartition observée est très proche de la répartition cinétique.

Sur la structure et la répartition des produits, on peut faire les remarques suivantes :

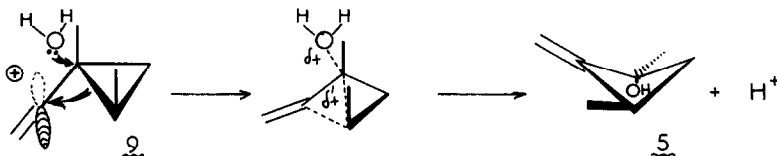
- les dérivés cyclobutaniques constituent les produits majeurs de la réaction (92 %). Ce résultat s'interprète très bien en admettant la formation du cation cyclopropylvinylique 9 à partir du précurseur 1 . Ce cation 9 peut conduire aux dérivés cyclobutaniques par transposition de WAGNER-MEERWEIN .

-des deux liaisons courbes 1 et 2 qui peuvent migrer, la liaison 1 doit être la plus nucléophile parce que la plus substituée, ce que l'expérience paraît confirmer.

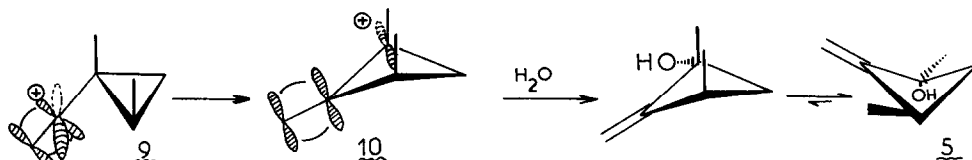


- malgré la présence de deux substituants méthyle en *cis*, les méthylène-cyclobutanols 3 et 5 sont très abondants, ce qui nous conduit à envisager deux modes préférentiels de formation des dérivés 3 et 5 à partir de 9 :

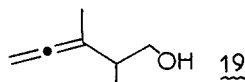
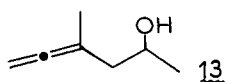
a- une ouverture concertée avec l'attaque de l'eau, la migration de la liaison σ étant synchrone avec l'établissement de la liaison carbone-oxygène :



b- une ouverture conduisant à un cation méthylène-2 cyclobutyle 10 qui conserverait l'asymétrie initiale. Ce cation est peu différent du cation cyclobutyle car la délocalisation par conjugaison est faible. En effet dans le modèle de cation cyclobutyle gauche ("buckled") décrit par K.B.WIBERG (7), l'orbitale vacante est pointée vers le carbone n°3, et dans un cation tel que 10 le recouvrement avec les orbitales 2p de la double liaison ne peut être que partiel (8). Ce processus est en accord avec les résultats expérimentaux dans la mesure où le solvant attaque le cation 10 avant qu'il ne devienne plan.



- on ne détecte absolument pas en C.P.V., la présence des alcools β alléniques 13 et 19, qui auraient pu éventuellement se former.

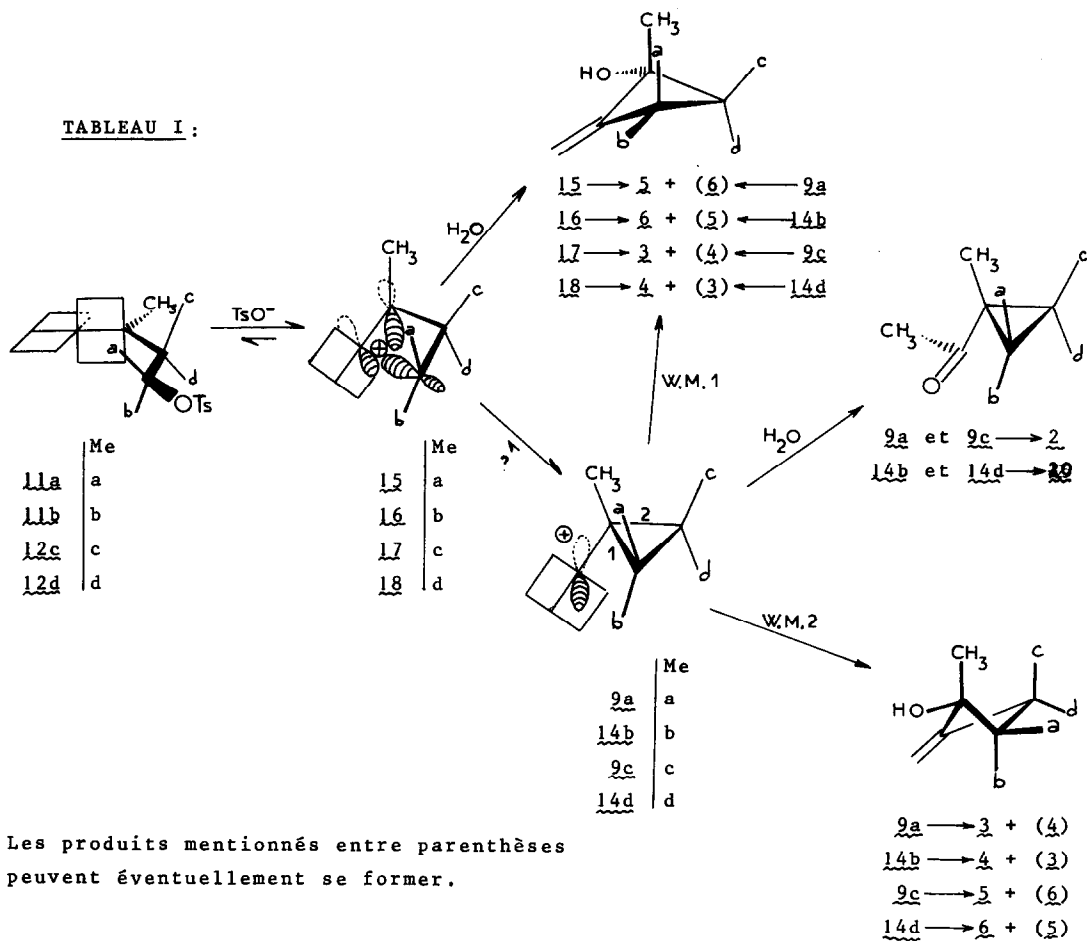


L'hydrolyse des tosylates β alléniques 11 et 12 conduit aux mêmes produits que 1, ce qui incite à penser que les deux réactions évoluent par des intermédiaires communs. Si les cations cyclopropylvinyliques 9 et 14 étaient les seuls intermédiaires, la répartition des produits formés par l'hydrolyse de 11 ou de 12 devrait être à peu de chose près la même puisque les cations 9 et 14 issus de ces substrats sont identiques. Le fait que cette répartition soit très différente (voir tableau II), nous oblige à considérer qu'entre les tosylates 11 ou 12 et les cations 9 ou 14 existent d'autres intermédiaires cationiques susceptibles de réagir avec le solvant, et auxquels nous attribuons une structure de méthylènebicyclobutonium 15 à 18.

En outre, en n'invoquant que les cations 9 ou 14, on réaliserait mal que les méthylènebicyclobutanols formés préférentiellement à partir de 12 soient 3 et 4 qui résultent de la migration de la liaison courbe la moins nucléophile. Par contre, si on admet que les cations méthylènebicyclobutonium peuvent être attaqués par le solvant avant de s'isomériser en cation 9 ou 14, la justification de la répartition des produits d'hydrolyse devient plus facile: les deux cations 15 et 16 issus de 11 conduisent aux méthylènebicyclobutanols 5 et 6 qui sont les produits majeurs, tandis que les cations 17 et 18 issus de 12 donnent comme produits principaux 3 et 4.

Le fait que la proportion des méthylènebicyclobutanols "non transposés" 3 et 4 obtenus à partir de 12 (55,48 %) soit supérieure à celle des méthylène-

TABLEAU I :



Les produits mentionnés entre parenthèses peuvent éventuellement se former.

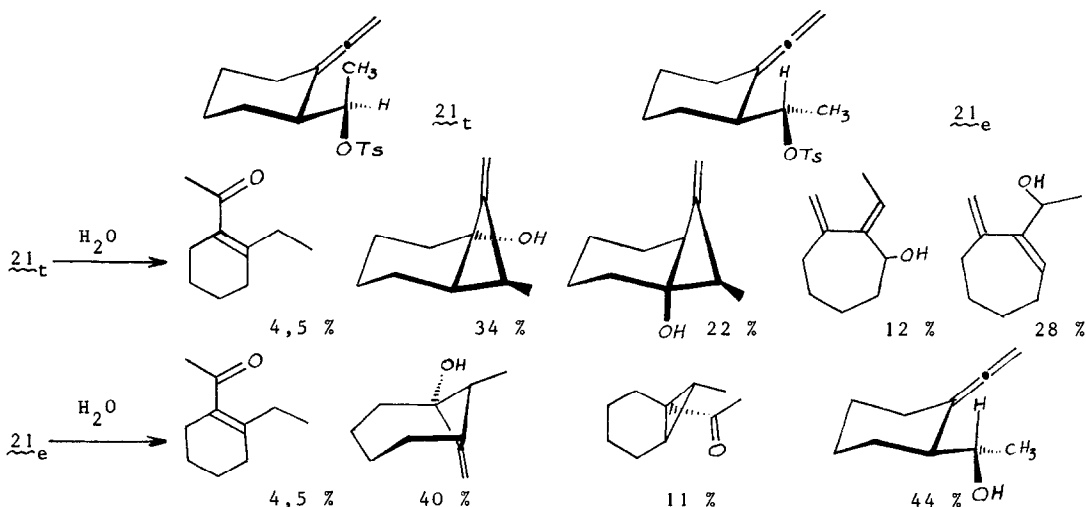
TABLEAU II :

pro- duits	conditions opératoires										
		2	20	3	4	5	6	7	8	13	19
1	eau. NO ₃ Ag. CO ₃ Ca. 100°C	7,36	0	6,35	6,52	46,94	18,47	12,56	1,80	0	0
11	eau/acétone 90/10. CO ₃ Ca 55°C	4,00	2,35	13,50	15,66	33,20	12,72	6,30	4,10	8,82	≈0
12	idem	9,00	1,00	23,87	31,59	12,55	6,00	1,44	5,70	2,47	≈0

cyclobutanol "non transposés" 5 et 6 obtenus à partir de 11 (45,2 %) indiquerait que l'attaque par l'eau des cations 17 et 18 est beaucoup plus importante que celle des cations 15 et 16, dont la nature serait plutôt celle d'un partenaire cationique de l'état de transition que celle d'un intermédiaire (10).

La situation est schématisée dans le tableau I : pour chacun des tosylates 11 et 12, nous proposons deux processus faisant intervenir à chaque étape des cations diastéréoisomères sans qu'il y ait possibilité d'interconversion entre eux, ce qui est justifié par les faits suivants :

- on n'observe pas la formation de 20 au cours de l'hydrolyse de 1.
- l'hydrolyse des tosylates diastéréoisomères 21_t et 21_e conduit à des produits différents (conditions opératoires: eau/dioxane: 70/30; CO₃Ca; 75 °C).



BIBLIOGRAPHIE :

- 1 M. Hanack, Accounts of Chemical Research, 3, 321, (1970)
- 2 M. Hanack et T. Bassler, J. Am. Chem. Soc., 91, 2117, (1969).
- 3 M. Santelli et M. Bertrand, Tetrahedron Lett., 1969, p. 2515
- 4 S.A. Sherrod et R.G. Bergman, J. Am. Chem. Soc., 93, 1925, (1971).
D.R. Kelsey et R.G. Bergman, *ibid.*, 93, 1941 et 1953, (1971)
- 5 C. Santelli-Rouvier, M. Santelli et M. Bertrand, C.R. Acad. Sci., sous presse.
- 6 K.B. Wiberg, J.E. Hiatt et K. Hsieh, J. Amer. Chem. Soc., 92, 544, (1970)
- 7 K.B. Wiberg et G. Szeimies, *ibid.*, 92, 571, (1970)
- 8 Les auteurs de la référence 4 ont envisagé cette hypothèse, mais sans support expérimental.
- 9 M. Bertrand et M. Santelli, C.R. Acad. Sci., 266, 231, (1968)
- 10 Il est à noter que les cations cyclopropylcarbinyle primaires ont une structure non-classique beaucoup plus marquée que leurs homologues secondaires ou tertiaires, voir par exemple :
G.A. Olah, D.P. Kelly, C.L. Jewell, R.D. Porter, J. Am. Chem. Soc., 92, 2544, (1970)