

L'ADDITION DU CARBENE ANTHONYLIDENE SUR LA DOUBLE LIAISON CARBONE-CARBONE.
 II - EFFETS ELECTRONIQUES ET MULTIPLICITE DE L'ESPECE REAGISSANTE¹.

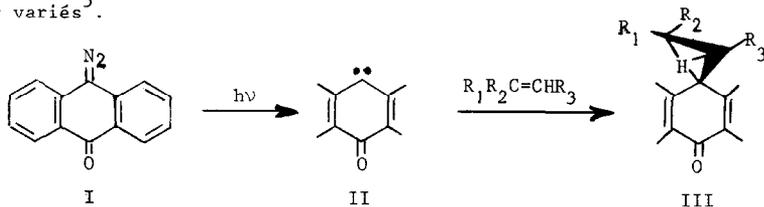
Georges Cauquis et Gilbert Reverdy

Laboratoire d'Electrochimie Organique et Analytique,
 Centre d'Etudes Nucléaires, Cedex 85, 38 - Grenoble-Gare, France.

(Received in France 4 October 1971; received in UK for publication 6 October 1971)

Une étude précédente¹ a été consacrée à l'addition du carbène anthronylidène II, issu de la décomposition photochimique de la diazo-9 anthrone-10 I, sur la double liaison carbone-carbone d'éthylènes diversement phénylés. Elle a montré en particulier que la formation des spirannes du type III était sévèrement contrôlée par des facteurs stériques. Nous avons par ailleurs établi² qu'il existe, au moins au sein du benzène, un équilibre entre la forme singulet de ce carbène, douée de propriétés électrophiles, et la forme triplet correspondante qui réagit comme un biradical. Une étude complète de la réactivité du carbène II vis-à-vis de la double liaison carbone-carbone doit donc définir les rôles qui reviennent à chacun de ces états de multiplicité dans la réaction d'addition.

Compte tenu de l'existence d'un équilibre entre ces deux états et de l'influence prépondérante des conditions stériques, le critère de Skell³ n'était pas utilisable*. Le carbène II a donc été opposé à divers éthylènes substitués par des groupements aux pouvoirs donneur et accepteur variés⁵.

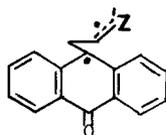


On observe en premier lieu (Tableau I) que les limitations dues aux effets stériques se retrouvent quels que soient les effets électroniques de ces substituants. C'est ainsi que les dérivés cis-disubstitués g et i et les dérivés trisubstitués f et j ne subissent aucune addition. Naturellement, lorsque cette réaction est défavorisée, on observe la réaction concurrente, c'est-à-dire l'arrachement d'atomes d'hydrogène du substrat par la forme triplet du carbène qui a déjà été observé⁶. Mais cet arrachement peut encore être la seule réaction obser-

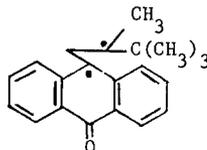
* Une étude à température variable semblable à celle qu'a effectuée Closs⁴ à propos du diphenylméthylène qui présente aussi l'équilibre singulet-triplet n'était pas avantageuse. En effet, en raison de l'encombrement que présentent la plupart des éthylènes cis-disubstitués, seules des additions sur des composés trans auraient pu être utilisées¹. Or, celles-ci n'offrent généralement qu'une faible non-stéréospécificité lorsqu'elles réagissent avec un carbène triplet.

vable même si l'addition n'est pas interdite par les facteurs stériques. Il suffit pour cela que le substrat possède des substituants alkyles porteurs d'atomes d'hydrogène faiblement liés. C'est le cas, par exemple, du dérivé h qui présente la configuration trans propice à l'addition mais qui a également des atomes d'hydrogène allyliques tertiaires.

Par contre, l'addition domine lorsque l'oléfine est, d'une part, stériquement favorable et, d'autre part, porteuse de groupements phényle (a), acyle (b et c) ou éthoxycarbonyle (d), c'est-à-dire de groupements capables de stabiliser par résonance un intermédiaire biradicalaire du type IV résultant de l'addition du carbène triplet. On remarque, de plus, que ces



IV



V

substituants tous accepteurs d'électrons ne favorisent pas l'addition d'un carbène singulet électrophile.

Tableau I : Résultats des irradiations de solutions benzéniques de diazoanthrone $1,25 \cdot 10^{-2}$ M et d'éthylènes $1,5 \cdot 10^{-1}$ M, à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure à haute pression Philips SP 500, munie d'une fenêtre de verre.

	Ethylènes substitués	Pourcentage du produit d'addition III*	Pourcentage total des produits d'arrachement*.
<u>a</u>	α -méthylstyrène	91	1
<u>b</u>	Méthylvinylcétone	70	9
<u>c</u>	Isopropénylméthylcétone	60	10
<u>d</u>	Fumarate de diéthyle	58	13
<u>e</u>	Triméthyl-2,3,3 butène-1	58	29
<u>f</u>	Oxyde de mésityle	0	76
<u>g</u>	Maléate de diéthyle	0	41
<u>h</u>	<u>Trans</u> -méthyl-4 pentène-2	0	81
<u>i</u>	<u>Cis</u> -méthyl-4 pentène-2	0	83
<u>j</u>	Méthyl-2 pentène-2	0	85

* Ces valeurs représentent les pourcentages de diazoanthrone qui sont à l'origine de la formation des produits considérés eux-mêmes isolés par chromatographie sur couche mince.

Les oléfines e et h présentent sensiblement les mêmes encombrements stériques que les précédentes mais elles portent, à l'inverse, des groupements donneurs. A priori, elles semblent donc devoir additionner aisément la forme singulet du carbène. Or, l'oléfine h ne fournit pas de spiranne III. On note seulement à son propos que l'addition de la forme triplet que l'on pouvait également attendre est devancée par l'arrachement, facile, d'atomes d'hydrogène. Toutefois, cette absence d'addition qui est ainsi observée aux faibles concentrations de l'oléfine ne permet pas de conclure que la forme singulet est totalement inapte à ce type de réaction. En effet, si l'on admet l'existence de l'équilibre singulet-triplet, l'addition du singulet peut être supprimée du fait de la grande réactivité du triplet pour les atomes d'hydrogène allyliques tertiaires. Quant à la molécule e, elle ne porte que des hydrogènes allyliques primaires. Elle devrait donc se condenser plus aisément que la précédente sur le carbène singulet. Mais l'addition du triplet est également plus favorisée car il lui correspond un intermédiaire biradicalaire V particulièrement stable. Les 58 pour cent de spiranne isolés dans le cas de l'oléfine e peuvent donc aussi bien provenir de l'addition du singulet que de celle du triplet ou que des deux additions simultanées. Aussi, le cas particulier de cette oléfine fera-t-il l'objet d'une communication ultérieure⁷.

Il a été noté précédemment que les résultats obtenus avec les oléfines a, b, c et d s'expliquaient bien en admettant que ces composés additionnent la forme triplet du carbène. Cette interprétation se trouve confirmée par des réactions de compétitions dans lesquelles on a irradié des solutions benzéniques $1,25 \cdot 10^{-2}$ M de diazoanthrone contenant un mélange équimoléculaire ($1,5 \cdot 10^{-1}$ M) des oléfines a et e ou bien a et h. On isole dans les deux cas 90 pour cent du spiranne correspondant à l' α -méthylstyrène a. L'intermédiaire qui est à l'origine de ce fort pourcentage ne peut être que l'état triplet, très sélectif, du carbène. Dans le premier cas, lui seul peut réagir préférentiellement sur la double liaison du composé a qui a la densité électronique la plus faible mais qui conduit au biradical IV, plus stable que l'intermédiaire V qui serait issu de e. Dans le second cas, il est également le seul des deux états qui puisse donner lieu à une addition sur le méthylstyrène devançant l'arrachement de l'atome d'hydrogène allylique tertiaire de h. En effet, l'irradiation de la diazoanthrone en présence de l'oléfine h seule a montré que cet arrachement se faisait de préférence à l'addition du singulet et l'on constate ici un fort pourcentage d'addition sur une oléfine qui est pourtant moins apte que h à subir ce type de réaction de la part de la forme singulet.

Il ressort des essais précédents, à l'exception de celui qui concerne l'oléfine e qui pose un problème particulier⁷, que la seule forme réactive du carbène II vis-à-vis des oléfines considérées est son état triplet qui participe soit à des réactions d'addition, soit à des réactions d'arrachement d'atomes d'hydrogène. Au cours d'un travail consacré à l'irradiation de la diazoanthrone en présence de divers hétérocycles⁸, c'est en étendant la conclusion précédente, c'est-à-dire en admettant de nouveau que le carbène II s'additionne sous la forme triplet pour donner naissance à des intermédiaires du type IV, que nous avons pu expliquer la formation des produits isolés.

NOTES ET REFERENCES

- (1) La publication I de cette série est constituée par G. Cauquis et G. Reverdy, Tetrahedron Letters, 1085 (1968).
- (2) G. Cauquis et G. Reverdy, Tetrahedron Letters, sous presse.
- (3) R.M. Etter, H.S. Skovronek et P.S. Skell, J. Amer. Chem. Soc., 81, 1008 (1959).
- (4) G.L. Closs, Top. Stereochem., 3, 193 (1968).
- (5) Les spirannes III correspondant aux composés éthyléniques a, c et e n'étaient pas connus. Ils ont été identifiés par leurs analyses centésimales et leurs diverses propriétés spectroscopiques.
- (6) G. Cauquis et G. Reverdy, Tetrahedron Letters, 1493 (1967).
- (7) G. Cauquis et G. Reverdy, à paraître.
- (8) a - G. Cauquis, B. Divisia, M. Rastoldo et G. Reverdy, Bull. Soc. Chim. France, 3022 (1971).
b - G. Cauquis, B. Divisia et G. Reverdy, ibid., 3027 et 3031 (1971).