

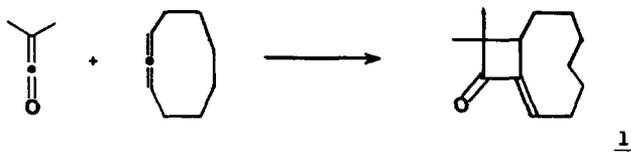
STEREOCHIMIE DE L'ADDITION
DU DIMETHYLCETENE ET DU CYCLONONADIENE-1,2

Marcel Bertrand et Jean-Louis Gras
Laboratoire associé au C.N.R.S. N°109, Université de Provence
Place Victor Hugo, 13-Marseille (3°)

Jacques Goré
Laboratoire de chimie organique, Université de Lyon
Bld du 11 novembre 1918 , 69-Villeurbanne

(Received in France 17 February 1972; received in UK for publication 21 February 1972)

La réaction de cycloaddition thermique d'un allène et d'un cétène constitue une méthode de préparation rapide et à bons rendements de certaines cyclobutanones α -éthyléniques (1) . Par exemple , la réaction du diméthylcétène sur le cyclononadiène-1,2 permet d'obtenir la cétone 1 avec un rendement de 76 % (1b) .

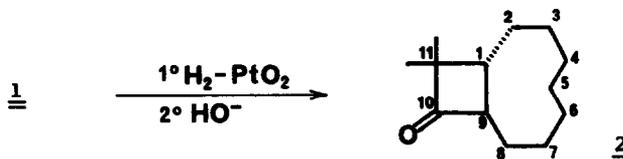


Si les stéréochimies de la cycloaddition cétène + alcène (2) et de la dimérisation des allènes (3) ont été élucidées , aucun résultat n'a encore été publié concernant celle de l'addition d'un cétène sur un allène .

Dans le but de l'étudier , la réaction de synthèse de 1 a été effectuée sur un cyclononadiène-1,2 optiquement actif . Celui-ci a pu être obtenu par la méthode mise au point par CASERIO et Coll. sur le diméthyl-1,3 allène (4) et qui consiste en une hydroboration incomplète de l'hydrocarbure racémique à l'aide du tétraisopinocampényldiborane . Le traitement du cyclononadiène-1,2 par un défaut de ce borane préparé à partir du (+) pinène permet une résolution partielle et l'obtention de l'un des énantiomères qui présente un pouvoir rotatoire négatif $[\alpha]_D^{20} = -7,6$ (CCl₄) . Récemment , MOORE et Coll. ont montré que le cyclononadiène ne suit pas la règle de LOWE (5) et que la configuration absolue de l'isomère lévogyre est S (6) . Ce résultat a été confirmé par l'interprétation du signe des dichroïsmes circulaires de divers allènes (7) .

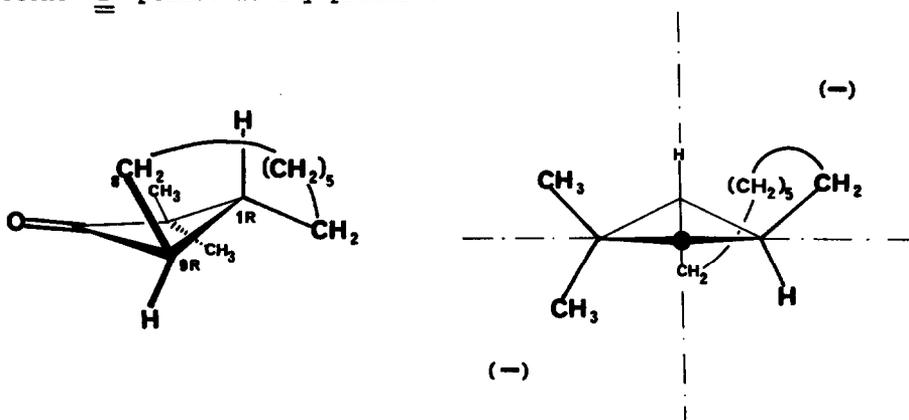
La cycloaddition de ce S(-) cyclononadiène et du diméthylcétène conduit à une cétone 1 optiquement active : $[\alpha]_D^{20} = +2,2$ (CCl₄) ;

dichroïsme circulaire $\Delta\epsilon_{372} = +0,040$ et $\Delta\epsilon_{357} = +0,037$ (hexane)^{*} .
 L'hydrogénation catalytique de 1 (PtO_2 - 1 atm) conduit à un mélange de cétones saturées cis (35 à 40 %) et trans (60 à 65 %) . Le traitement basique de ce mélange permet d'obtenir la cétone trans 2 pure . Cette cétone 2 présente au niveau du carbone 1 la même configuration absolue que 1 .



Cette cétone 2 est optiquement active : $[\alpha]_D^{20} = -2,00$;
 $\Delta\epsilon_{304} = -0,113$ (hexane) . Le signe de son dichroïsme circulaire permet , par application de la règle des octants (8) dont la validité a été démontrée pour les cyclobutanones (9) , de déterminer la configuration absolue R du carbone 1 .

En effet , ce signe est fixé par l'emplacement dans le diagramme d'octant du carbone 8 qui joue un rôle équivalent à celui d'un substituant α -axial (10) et dont la contribution doit largement l'emporter sur celle des atomes 3 à 7 qui , du fait de la mobilité du grand cycle , peuvent , sous certaines conformations , se projeter dans un octant positif . Le carbone 8 doit donc se trouver dans un octant négatif et seule la configuration 1(R) 9(R) de la cétone 2 permet de l'y placer .



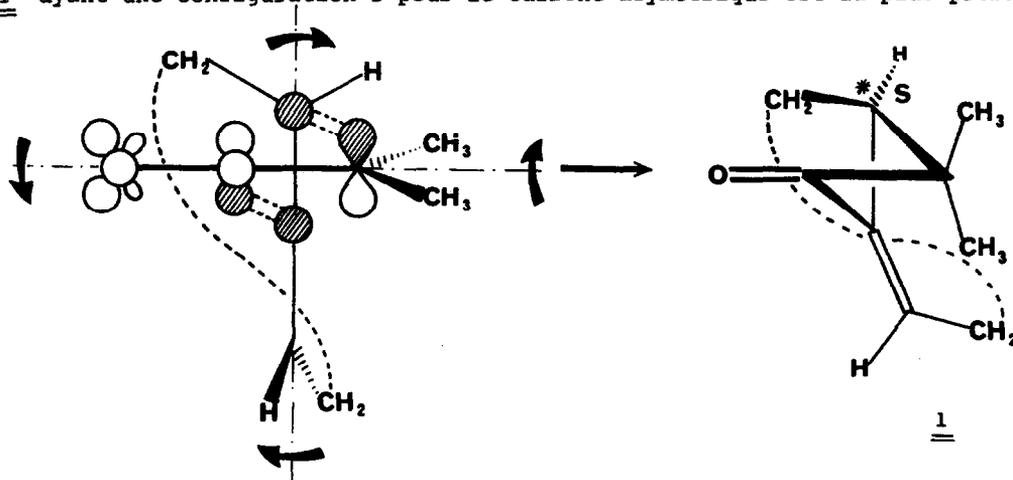
Configuration et diagramme d'octant de l'isomère lévogyre de 2

* L'enregistrement des spectres de dichroïsme circulaire est dû à l'obligeance de M. UNGERER et de Mme GAGNE des établissements JOUAN , 163 avenue Gambetta à Paris .

La configuration absolue du carbone asymétrique de 1 s'en déduit, puisqu'elle ne peut avoir été modifiée au cours de la réaction d'hydrogénation : cette configuration est S .

La réaction du diméthylcétène sur le cyclononadiène est donc une réaction stéréospécifique , au moins partiellement : l'allène de configuration S conduit à la cyclobutanone 1 de configuration S pour le carbone asymétrique . Cette spécificité est en accord avec un mécanisme d'approche orthogonale analogue à celui donné par WOODWARD et HOFFMANN pour la cycloaddition thermique cétène + alcène (2) et récemment vérifié sur un certain nombre d'exemples (11) .

Dans le cas du cyclononadiène-1,2 et du diméthylcétène , le sens de l'approche serait déterminé par l'encombrement stérique du cycle d'une part , du gemdiméthyle de la molécule de cétène d'autre part . Des diverses possibilités d'approche , celle représentée sur la figure suivante et qui conduit à la cétone 1 ayant une configuration S pour le carbone asymétrique est la plus probable .



On peut logiquement supposer que , comme dans la cycloaddition des cétènes et des alcènes , le cétène réagit de manière antarafaciale et l'allène de manière suprafaciale . De plus , vu le caractère très électrophile du carbone du carbonyle du cétène et le caractère nucléophile du carbone sp de l'allène , il est normal de s'attendre à une forte attraction entre ces deux carbones : ceci explique l'obtention unique d'une cétone α -éthylénique .

L'approche orthogonale des réactifs apparaît alors grandement favorisée dans le sens représenté sur la figure ci-dessus dans laquelle le cétène approche de l'allène :

- en se tenant au plus loin du cycle du cyclononadiène ;
- en plaçant son gemdiméthyle préférentiellement du côté de l'hydrogène du carbone allénique terminal .

Ce contrôle stérique confère au carbone asymétrique de 1 la configuration S .

Il convient de noter que si la stéréochimie de la cycloaddition thermique du diméthylcétène au cyclononadiène-1,2 vérifie bien les prévisions faites par WOODWARD et HOFFMANN pour la réaction cétène + alcène (cycloaddition concertée $\pi^2_s + \pi^2_a$) (2) , elle n'exclut pas un mécanisme analogue à celui proposé par MOORE et Coll. pour la dimérisation du cyclononadiène-1,2 qui pourrait s'effectuer en deux étapes contrôlées par les facteurs stériques et par des facteurs de conservation de symétrie des orbitales.(3).

La cyclisation thermique allènes + cétènes est donc , au moins partiellement , stéréospécifique et elle peut de ce fait constituer un mode de synthèse des cyclobutanones actives et de configuration absolue déterminée.

Des études actuellement en cours élargissent le champ de la réaction en l'appliquant à d'autres allènes optiquement actifs et tentent de déterminer le pourcentage de stéréospécificité de la cycloaddition.

Bibliographie

- 1 (a) J.C.Martin, P.G.Gott, W.V.Goodlett et R.H.Hasek , J.Org.Chem., 30 , 4175 (1965)
- (b) M.Bertrand, R.Maurin et J.L.Gras , C.R.Acad.Sci., 267 , 417 (1968)
- 2 (a) R.B.Woodward et R.Hoffmann , "The conservation of orbital symmetry"
Verlag Chemie , Weinheim (1970) , p.163
- (b) Nguyen Trong Anh , "Les règles de Woodward-Hoffmann" Ediscience, Paris, p.100
3. W.R.Moore, R.D.Bach et T.M.Ozretich , J.Amer.Chem.Soc. , 91 , 5918 (1969)
4. W.L.Waters, W.S.Linn et M.C.Caserio , J.Amer.Chem.Soc. , 90 , 6741 (1968)
5. G.Lowe , Chem.Comm., 1965 p.411
6. W.R.Moore, H.W.Anderson, S.D.Clark et T.M.Ozretich , J.Amer.Chem.Soc.,
93 , 4932 (1971)
7. P.Crabbé, E.Velarde, H.W.Anderson, S.D.Clark, W.R.Moore, A.F.Drake et S.F.Mason ,
Chem.Comm., 1971 p.1261
8. W.Moffit, R.B.Woodward, A.Moscowitz, W.Klyne et C.Djerassi , J.Amer.Chem.Soc.,
83 , 4013 (1961)
- 9 (a) J.M.Conia et J.Goré , Bull.Soc.Chim., 1964 p.1968
- (b) J.Goré, C.Djerassi et J.M.Conia , Bull.Soc.Chim., 1967 p.950
10. P.Crabbé, "Applications de la dispersion rotatoire et du dichroïsme circulaire
optique en chimie organique " , Gauthier-Villars, Paris (1968) , p. 148
11. A.Hassner, V.R.Fletcher et D.P.G.Hamon , J.Amer.Chem.Soc., 93, 264, (1971)