

STEREOCHIMIE DE L'ADDITION DU DIMETHYL CETENE  
ET DU DIMETHYL-1,3 ALLENE

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 9 May 1972; received in UK for publication 11 May 1972)

Nous avons récemment publié (1) nos résultats concernant la stéréochimie de l'addition thermique du diméthylcétène au S(-) cyclononadiène-1,2. L'obtention d'une cyclobutanone optiquement active et de configuration absolue 1(S) permettait de conclure :

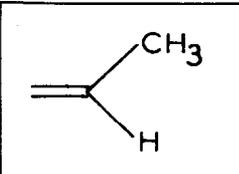
-que la réaction était, au moins partiellement, stéréospécifique.

-que le schéma réactionnel devait être identique à celui proposé par WOODWARD et HOFFMANN pour les cycloadditions ( $\pi^2_s + \pi^2_a$ ) alcène + cétène (2) : approche orthogonale des réactifs, le cétène intervenant de façon antarafaciale et l'allène de façon suprafaciale, la stéréospécificité de la réaction résultant d'un contrôle stérique qui favorise l'approche des réactifs par leur côté le moins encombré.

Une étude récente de CASERIO et MOORE portant sur l'addition thermique du t-butylcyanocétène au R(+) cyclononadiène-1,2 vérifie en partie ces conclusions (3).

Dans le but de préciser le mécanisme de la cycloaddition cétènes + allènes, nous avons examiné le cas d'un allène non cyclique, le R(-) diméthyl-1,3 allène 1 qui peut être obtenu selon (4) par hydroboration partielle du racémique ( $[\alpha]_D^{25}$  de 1 = -9,7°).

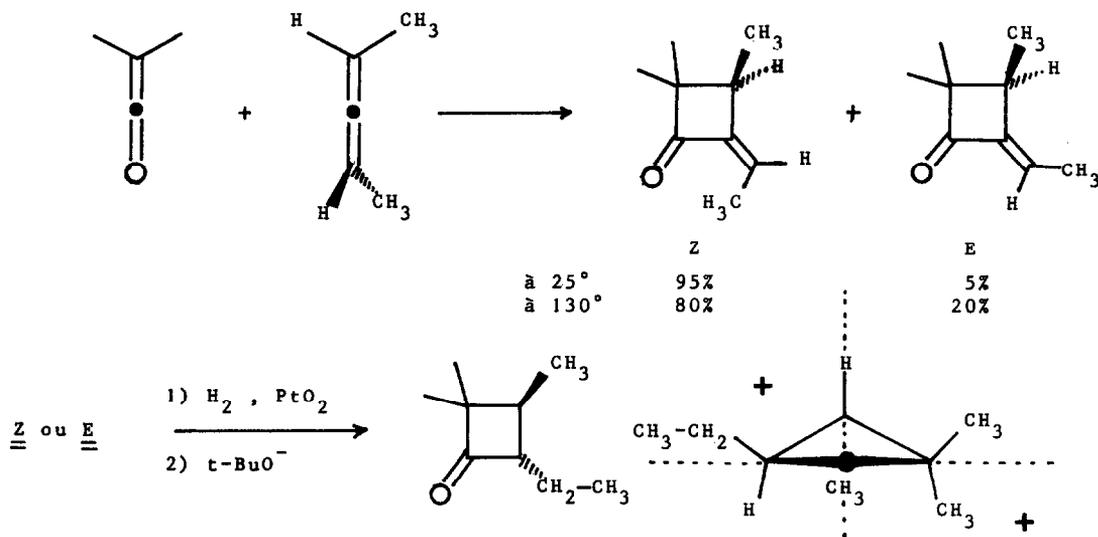
L'addition thermique du diméthylcétène à 1 conduit aux deux isomères Z et E de l'éthylidène-2 triméthyl-3,4,4 cyclobutanone. Ces deux cétones ont été caractérisées par IR ( $\nu_{C=O}$  1750  $cm^{-1}$ ,  $\nu_{C=C}$  1670  $cm^{-1}$ ) et différenciées en RMN par les déplacements chimiques du méthyle allylique et de l'hydrogène vinylique.

	Cétone Z	Cétone E
	1,98 ppm doublet dédoublé J=7 et 2,5 Hz	1,79 ppm doublet dédoublé J=7 et 1,5 Hz
	5,60 ppm quadruplet dédoublé J=7 et 2,5 Hz	6,27 ppm quadruplet dédoublé J=7 et 2,5 Hz

La position de ces signaux est en accord avec les spectres de composés voisins déjà décrits (5,6) .

Les deux cétones Z et E , qui présentent une activité optique ( $[\alpha]_D^{25} = -0^{\circ},15$  pour Z et  $-2^{\circ},92$  pour E dans  $\text{CCl}_4$ ) , ont été hydrogénées ( $\text{H}_2$  ,  $\text{PtO}_2$ ) et les cyclobutanones obtenues équilibrées en isomères trans ( $\text{tBuO}^-$  dans  $\text{tBuOH}$ ) . Les deux échantillons d'éthyl-4 triméthyl-2,2,3 cyclobutanone ont été étudiés en dichroïsme circulaire\*. Ils présentent tous deux un D.C. faiblement positif : celui qui provient de la cétone Z a un  $\Delta\epsilon$  de  $+0,013$  à  $305 \text{ nm}$  , celui obtenu à partir de la cétone E a un  $\Delta\epsilon$  de  $+0,05$  à  $305 \text{ nm}$  . L'application de la règle des octants (7) permet d'attribuer à ces deux échantillons la configuration 3(S) et , par voie de conséquence , la configuration 3(R) aux cétones Z et E . Ces résultats , ainsi que le diagramme d'octants de la cyclobutanone saturée sont regroupés dans la figure 1 où sont indiqués les pourcentages des cétones Z et E formées à  $25^{\circ}$  et à  $130^{\circ}\text{C}$  , et on peut voir que la cétone Z est d'autant plus abondante que la réaction est conduite à plus basse température : elle constitue le produit cinétique, les deux adduits ne s'interconvertissant pas au-dessous de  $200^{\circ}\text{C}$  . Le fait que la réaction donne deux cétones isomères de même configuration absolue , la cétone Z ayant une pureté optique inférieure à celle de la cétone E , peut être justifié par les hypothèses représentées dans la figure 2 .

Figure 1



- la cétone E est formée préférentiellement par le mécanisme 2a semblable à celui invoqué dans le cas du cyclononadiène-1,2 (1) (allène suprafacial , cétène antarafacial , approche correspondant au minimum d'interactions stériques) et qui conduit à la cétone 3(R) .

- la cétone Z provient de deux processus compétitifs :

Dans l'un, soit 2b (allène suprafacial, cétène antarafacial), l'approche se fait par la tranche la plus encombrée de l'allène (côté méthyle). Cette approche défavorisée thermodynamiquement conduit à la cétone 3(S).

Dans l'autre, soit 2c, le cétène est le partenaire suprafacial, et l'allène le partenaire antarafacial et l'approche se fait suivant le minimum d'encombrement, et donne la cétone 3(R). Ce processus tout à fait inhabituel (2) est justifié par les faits suivants :

- l'approche 2b ne conduit pas à la configuration trouvée pour la cétone Z, dont le pourcentage diminue lorsqu'on élève la température de la réaction ; résultat incompatible avec le caractère défavorisé de cette approche par rapport à l'approche 2a.

- la pureté optique de l'isomère Z est inférieure à celle de l'isomère E

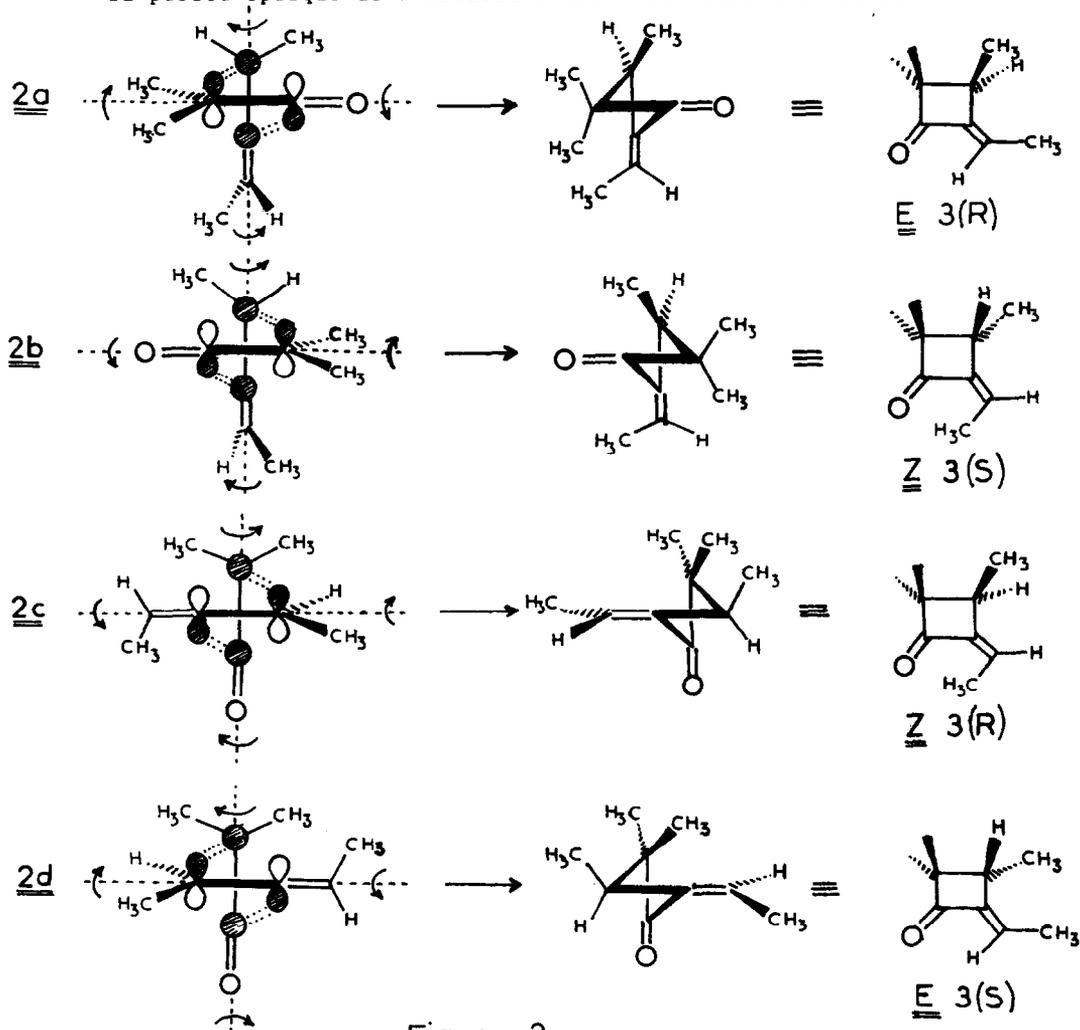


Figure 2

formé au cours de la même réaction, ce qui implique nécessairement que la cétone Z provient de deux réactions parallèles donnant des produits de configuration opposée. Cette dualité des mécanismes trouve une confirmation dans le fait que la cyclobutanone Z obtenue par condensation à 200°C est dextrogyre  $[\alpha]_D^{25} = +0^{\circ},13$ ; ( pour 1 utilisé  $[\alpha]_D^{25} = -6^{\circ},67$  ). L'inversion observée ne peut être due à l'interconversion  $E \rightleftharpoons Z$ , l'isomérisation à 200°C d'un échantillon E  $[\alpha]_D^{25} = -1^{\circ},73$  donnant l'isomère Z de rotation spécifique  $[\alpha]_D^{25} = -0^{\circ},24$ .

Enfin, dans le cas de la cétone E, un mécanisme tel que 2d ( cétène suprafacial, allène antarafacial, approche parallèle au méthyle de l'allène) ne peut être écarté. Mais vu les différences de pureté optique des deux adduits, et compte-tenu du fait que le pouvoir rotatoire spécifique de l'adduit E est à peu près indépendant de la température alors qu'il diminue nettement pour l'isomère Z lorsqu'on élève cette température, on peut conclure :

- que le processus favorisé dans la cycloaddition diméthylcétène + diméthylallène est 2c qui donne la cétone Z (produit cinétique) de configuration R. Ce processus doit être interdit dans le cas du cyclononadiène-1,2 : il conduirait à un produit présentant des contraintes stériques importantes liées à la position de la double liaison et à sa configuration trans à l'intérieur du cycle.

- que le processus 2d est certainement le plus défavorisé, 2a et 2b devant avoir des poids du même ordre vers 130°C.

Néanmoins, pour éclaircir les problèmes nouveaux soulevés par la présente étude, il est nécessaire de corrélérer la pureté optique des allènes utilisés et celles des adduits afin d'estimer les poids relatifs des divers processus susceptibles d'intervenir dans la réaction : nous tentons de le faire.

Les auteurs remercient vivement M. UNGERER et Mme GAGNE des Etablissements JOUAN-QUETIN\* qui ont effectué les mesures de D.C. ainsi que le Pr B.WAEGELL pour ses suggestions pertinentes et l'intérêt qu'il a manifesté pour ce travail.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 - M. BERTRAND, J.L. GRAS et J. GORE, Tetrahedron Letters, 1972, 1189.
- 2 - R.B. WOODWARD et R. HOFFMANN, "The conservation of orbital symmetry", Verlag Chemie, WEINHEIM, 1970, p. 163; NGUYEN TRONG ANH, "Les règles de Woodward-Hoffmann", Ediscience, PARIS, 1971, p. 100.
- 3 - W. WEYLER, L.R. BYRD, M.C. CASERIO et H.W. MOORE, J. amer. chem. Soc., 1972, 94, 1027.
- 4 - W.L. WATERS, W.S. LINN et M.C. CASERIO, J. amer. chem. Soc., 1968, 90, 6741.
- 5 - M. BERTRAND, R. MAURIN et J.L. GRAS, C.R. Acad. Sci., 1968, 267, 417.
- 6 - J. GORE, C. DJERASSI et J.M. CONIA, Bull. Soc. chim., 1967, p. 950.
- 7 - J.M. CONIA et J. GORE, Bull. Soc. chim., 1964, p. 1968.