

TRANSPOSITION HOMOPROPARGYLIQUE. FORMOLYSE DE TOSYLATES β -ACÉTYLÉNIQUES.

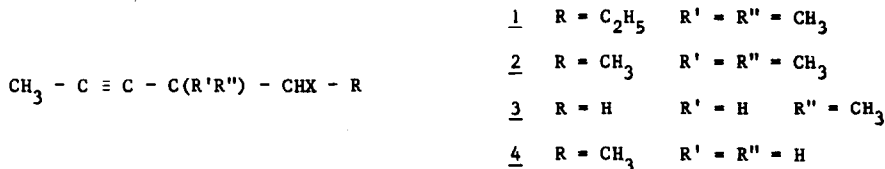
R. Garry et R. Vessière

Groupe de Recherche de Chimie Organique 2, U.E.R. des Sciences Exactes et Naturelles,
Université de Clermont-Fd, 17 ter, rue Paul Collomp, 63 - Clermont-Ferrand, France.

(Received in France 6 June 1972; received in UK for publication 12 June 1972)

La participation de la triple liaison acétylénique (transposition homopropargylique) dans la solvolysé de dérivés du type $\text{-C}\equiv\text{C}-\overset{\text{I}}{\text{C}}-\overset{\text{II}}{\text{C}}-\text{X}$ ($\text{X} = \text{pMeC}_6\text{H}_4\text{SO}_3$, $\text{mNO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$ etc...) a fait l'objet de nombreuses publications, particulièrement de la part de Hanack et Coll. (pour une revue du sujet on pourra consulter (1)).

Nous nous proposons ici d'indiquer les résultats que nous avons personnellement obtenus dans la formolyse des tosylates ou brosylates de diméthyl-4,4 heptyne-5 yl-4 1, de diméthyl-3,3 hexyne-4 yl-2 2, de méthyl-2 pentyne-3 yl-1 3, d'hexyne-4 yl-2 4, l'objet de cette étude étant d'évaluer qualitativement et quantitativement l'influence des groupements R, R', R'' en position α et β par rapport à la triple liaison.



I - PRODUITS DE LA REACTION.

A) Formolyse des tosylates ou brosylates 1 et 2.

Lorsqu'on suit l'évolution de la réaction en fonction du temps par prélèvements successifs, étude RMN et IR des produits isolés, on constate la formation des composés ci-dessous dans l'ordre suivant :

a- le formiate transposé : $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CHR}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCHO}$

RMN R= CH_3 : δ 1,73(s, CH_3); 1,47 et 1,59(2s, $(\text{CH}_3)_2$); 2,76 à 3,11(CH); 1,13(d,R); 7,85(s,OCHO).

R= C_2H_5 : δ 1,82(s, CH_3); 1,48 et 1,59(2s, $(\text{CH}_3)_2$); 2,59 à 2,91(CH); 0,93 à 1,72(R); 7,85(s,OCHO).

b- l'ester d'énol : $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}(\text{OCHO})-\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{CH}_3)_2$

RMN R= CH_3 (cis+trans) : δ 1,54 et 1,60(d, CH_3); 5,30 et 5,02(q,CH); 1,74(R et $(\text{CH}_3)_2$); 7,91 et 7,96(s,OCHO).

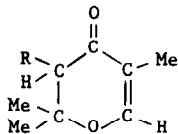
R= C_2H_5 : δ 1,53(d, CH_3); 5,29(q,CH); 1,76(s, $(\text{CH}_3)_2$); 0,92 et 2,12(t et q,R); 7,91(s,OCHO).

c- la cétone α,β -éthylénique : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C(=O)-CR=C(CH}_3)_2$

RMN $\text{R}=\text{CH}_3$: δ 1,02(t, CH_3); 2,46(q, CH_2); 1,79(R et $(\text{CH}_3)_2$).

$\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$: δ 0,96(t, CH_3); 2,24(q, CH_2); 1,72(s, $(\text{CH}_3)_2$); 1,02 et 2,45(t et q, R).

d- la dihydro-2,3 pyrone-4 :



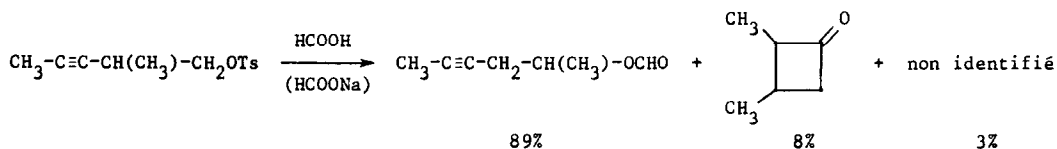
RMN $\text{R}=\text{CH}_3$: δ 6,97(q, CH); 1,59(d, CH_3); 1,04(d, CH_3); 2,41(q, CH); 1,25 et 1,40(2s, $(\text{CH}_3)_2$).

$\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$: δ 6,90(q, CH); 1,59(d, CH_3); 0,92(t, CH_3 de R); 1,29 et 1,38(2s, $(\text{CH}_3)_2$); 1,50 à 2,67(CH_2 et CH).

Ces résultats sont comparables à ceux décrits par Wilson (2) pour la solvolysse du tosylate primaire ($\text{R}=\text{H}$; $\text{R}'=\text{R}''=\text{CH}_3$), toutefois cet auteur n'ayant pas mis en évidence la formation de la dihydropyrone, considérait la cétone éthylénique comme stade ultime de la réaction (3).

B) Formolyse du tosylate 3.

L'alcool dont est issu le tosylate 3 a été obtenu par isomérisation par le tert.-butylate de potassium dans l'alcool tert.-butylique de l'alcool allénique $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ décrit par Macomber (4). La formolyse du tosylate 3 conduit à côté d'un produit non identifié (~3%), au formiate transposé (89%) - RMN : δ 1,78(t, CH_3); 5,02(q, CH); 1,34(d, CH_3); 2,27 à 2,53 (CH_2); 7,98(s, OCHO) - et à la diméthyl-2,3 cyclobutanone (~8%) - IR : 1785 cm^{-1} C=O - RMN : δ 1,12 et 1,35(2d, CH_3 sur C_2 et C_3); 1,68 à 3,45(protons du cycle).



II - CINÉTIQUE.

Nous avons déterminé la vitesse de solvolysse des tosylates 2 et 3 par la méthode de Servis et Roberts (5), consistant à suivre en RMN la vitesse de disparition du pic du groupe p-méthyle du tosylate et d'apparition du pic du groupe p-méthyle de l'acide p-toluènesulfonique libre. Les valeurs des constantes de vitesse k ainsi déterminées sont données ci-dessous :

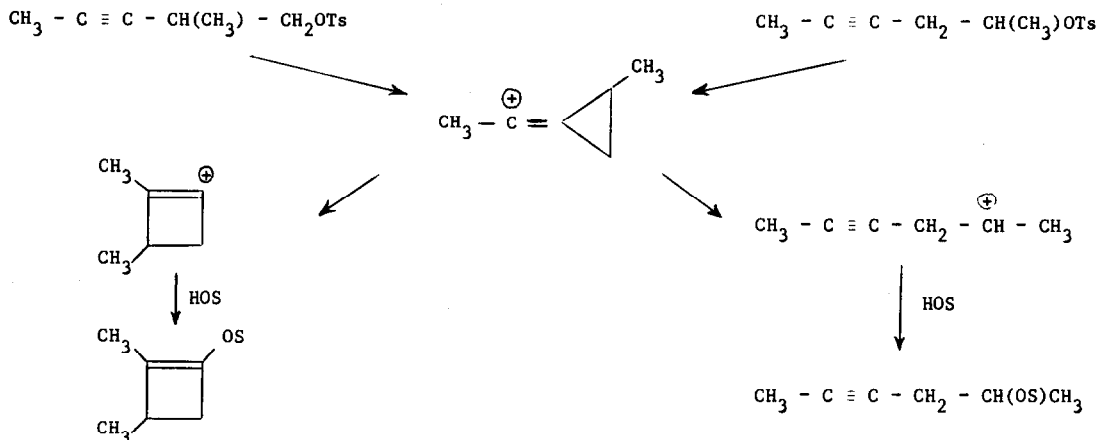
Tosylates (C = 0,5 M)	T°C	k. 10 ⁻⁴ s ⁻¹	Réf.
CH ₃ -C≡C-C(CH ₃) ₂ -CH ₂ OTs	75°	3,0	(2)
CH ₃ -C≡C-C(CH ₃) ₂ -CH(CH ₃)OTs <u>2</u>	75°	53	
CH ₃ -C≡C-CH(CH ₃)-CH ₂ OTs <u>3</u>	75°	1,14	
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -CH ₂ OTs	75°	0,5	(2)
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH(CH ₃)CH ₂ OTs	75°	0,36	

Les résultats que nous avons obtenus appellent les remarques suivantes :

1) Le tosylate 3 se solvolysé environ 3 fois plus rapidement que le dérivé saturé correspondant ; il en est de même, à un degré plus élevé, pour le tosylate de diméthyl-2,2 pentyne-3 yl. De tels faits suggèrent une participation de la triple liaison.

2) Par ailleurs, l'introduction d'un groupe méthyle sur le carbone 1 ou 2 accélère la réaction, ce qui avait déjà été observé sur les substrats alléniques isomères CH₂=C=CH-C(R'R'')-CH₂OTs (6,7,8).

3) La trifluoroacétolyse du m-nitrobenzènesulfonate d'hexyne-4 yl-2 CH₃-C≡C-CH₂-CH(OSO₂C₆H₄-NO₂m)-CH₃, réalisée par Hanack (9) conduit qualitativement aux mêmes produits que ceux isolés dans la formolyse de 3. Compte tenu de la nature différente des deux solvolyses et pour obtenir des bases de comparaison plus sûres, nous avons réalisé la formolyse du tosylate CH₃-C≡C-CH₂-CH(OTs)CH₃ 4 et constaté que la réaction fournissait la même distribution de produits que celle observée au départ de 3. Ceci suggère pour les deux réactions le passage par un intermédiaire commun. Ce dernier pourrait être le cation vinylique CH₃-C⁺=C(CH₃)-CH₂ lequel peut provenir indifféremment du tosylate de méthyl-2 pentyne-3 yl-1 ou du tosylate d'hexyne-4 yl-2. Si l'on admet que la liaison du cyclopropane la plus substituée est la plus réactive, un agrandissement de cycle conduit à la cyclobutanone alors qu'une rétrotransposition homopropargylique aboutit à l'hexyne-4 ol-2 :



Cette interprétation peut être rapprochée des résultats obtenus par Hanack et Coll. (10) : le chlorure de diméthylcyclopropylidène ne conduit par solvolysé qu'aux dérivés du méthyl-2 pentyne-4 ol-2. Dans l'hypothèse où le cation cyclopropylidène serait l'intermédiaire "actif" de la transposition homopropargylique, on vérifie aussi que les dérivés néopentyliques 1 et 2 se transposent uniquement en dérivés tertiaires.

Les cétones α, β -insaturées isolées au départ des tosylates 1 et 2 proviennent des formiates acétyléniques (2,9).

Les dihydropyrones sont formées par formyloxylation des cétones éthyléniques (11).

B I B L I O G R A P H I E

- (1) V. Gold, *Advances in Physical Organic Chemistry*, Academic Press, London and New-York, 185, (1971).
- (2) J.W. Wilson, *J. amer. chem. Soc.*, 91, 3238, (1969).
- (3) Nous avons repris cette expérience et constaté que, dans ce cas également, la réaction évoluait jusqu'à la dihydropyrone (R=H).
- (4) R.S. Macomber, *J. amer. chem. Soc.*, 92, 7101, (1970).
- (5) a- K.L. Servis et J.D. Roberts, *J. amer. chem. Soc.*, 86, 3773, (1964).
b- K.L. Servis et J.D. Roberts, *J. amer. chem. Soc.*, 87, 1331, (1965).
- (6) a- T.L. Jacobs et R.S. Macomber, *J. amer. chem. Soc.*, 91, 4824, (1969).
b- R.S. Macomber, *J. amer. chem. Soc.*, 92, 7101, (1970).
- (7) a- M. Santelli et M. Bertrand, *Tetrahedron Letters*, 2511, (1969).
b- M. Santelli et M. Bertrand, *Tetrahedron Letters*, 3699, (1969).
- (8) R.S. Bly et S.U. Kooock, *J. amer. chem. Soc.*, 91, 3292, (1969).
- (9) M. Hanack, S. Bocher, I. Herterich, K. Hummel et V. Vött, *Liebigs Ann. Chem.*, 733, 5, (1970).
- (10) A. Ghenciulescu et M. Hanack, *Tetrahedron Letters*, 2827, (1970).
- (11) R. Garry et R. Vessière, *Bull. Soc. chim.*, sous presse.