

Solvolyse de substrats dérivant du

méthylèncyclopropylcarbinol.

par H.MONTI et M.BERTRAND.

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

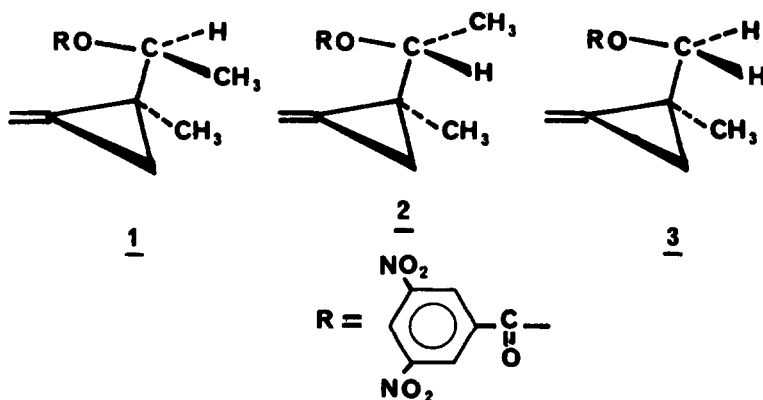
Université de Provence - Place V.HUGO

13 - MARSEILLE (3ème) - FRANCE

(Received in France 16 June 1972; received in UK for publication 19 June 1972)

Si la solvolyse de substrats α cyclopropaniques a fait l'objet de nombreux travaux (pour une revue voir 1,2,3), il ne semble pas que les dérivés de méthylèncyclopropylcarbinyle (qui constituent des systèmes homoallyliques particuliers) aient été étudiés de ce point de vue. Les seules publications récentes dans cette série concernent la désamination nitreuse de la méthylèncyclopropylcarbinylamine (4) et l'hydrolyse du chlorure de méthylèncyclopropylcarbinyle (5).

Nous présentons ici des résultats relatifs à la solvolyse des dinitro-3,5 benzoates (D.N.B) de (méthyl-1 méthylène-2 cyclopropyl)-méthylcarbinyle diastéréoisomères 1 et 2 et du dinitro-3,5 benzoate de (méthyl-1 méthylène-2 cyclopropyl)-carbinyle 3 (6).



La répartition des produits résultant de l'hydrolyse en milieu tamponné est indiquée dans le tableau I* pour les D.N.B 1 et 2 et dans le tableau II* pour le D.N.B 3 (conditions opératoires : mélange acétone-eau 60/40 100 ml; 1,2,3, 6,5 mmoles ; 2,6-lutidine 10 mmoles; 15 h à 115°C pour 1 et 2 ; 40 h

à 140°C pour 3.)

TABLEAU I

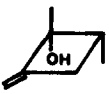
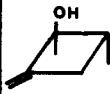

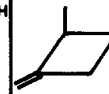
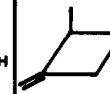
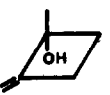
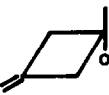

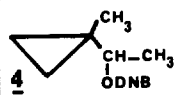
D.N.B	$\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-C}^{\text{CH}_3}\text{=CH-CH}_3$					
<u>1</u>	4	12,5	19,8	13,2	48	0
<u>2</u>	<1	1,7	2,7	2,7	49,4	41,8

TABLEAU II

DNB	$\text{CH}_3\text{-CO-CH=C}^{\text{CH}_3}\text{-CH}_3$			
<u>3</u>	12,3	11,9	54,6	21,2

Une étude cinétique de la réaction d'hydrolyse des D.N.B 1 et 2 a été effectuée comparativement à celle de l'analogue cyclopropanique 4, afin de mettre en évidence une éventuelle participation de la double liaison homoallylique (7). Les données cinétiques obtenues sont portées dans le tableau III.

TABLEAU III

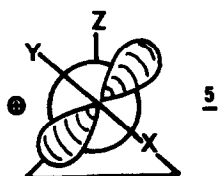
		<u>1</u>	<u>2</u>
K_t (s ⁻¹)	$54,5 \cdot 10^{-5}$	$2,20 \cdot 10^{-5}$	$6,19 \cdot 10^{-5}$
Kréol	24,8	1	2,8

Ces résultats appellent les remarques suivantes :

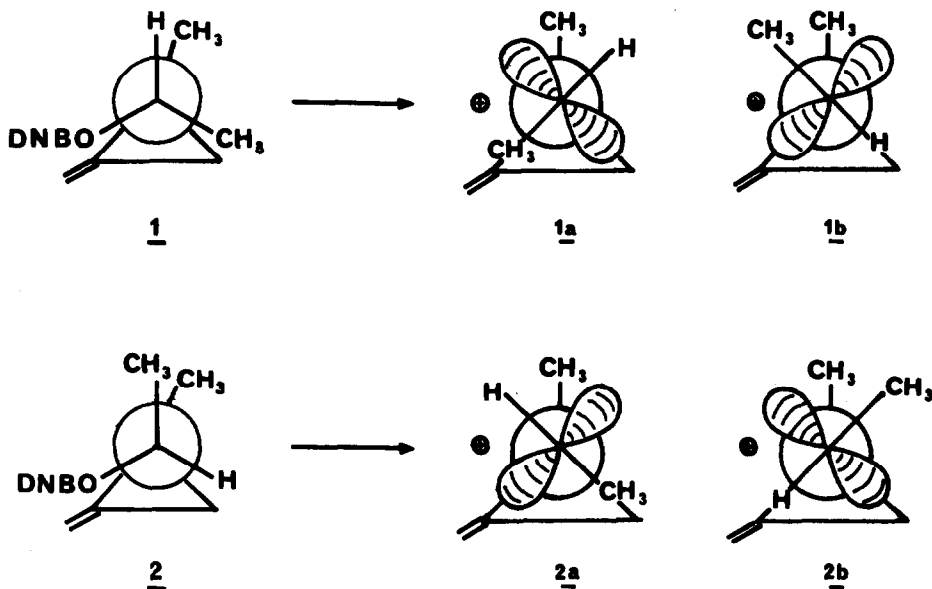
- Des deux liaisons intracycliques susceptibles d'intervenir dans l'expansion du cycle, c'est celle qui porte le groupement méthylène qui migre préféren-

tiellement : on peut voir, en effet, que dans le cas du D.N.B 3 (tableau II) le méthylène-3 cyclobutanol est environ 5 fois plus abondant que le méthylène-2 cyclobutanol isomère (il n'y a pas d'interconversion dans les conditions de la réaction). On note de plus que le méthylène-2 cyclobutanol et l'oxyde de mésityle se forment en quantités relativement importantes compte-tenu du fait que ces produits n'apparaissent ni dans la désamination nitreuse de la méthylènecyclopropylcarbinylamine (4), ni dans l'hydrolyse du chlorure de méthylènecyclopropylcarbinyle (5). Le substituant méthyle joue certainement un rôle qui reste à préciser.

- Les deux D.N.B diastéréoisomères 1 et 2 ont un comportement différent (tableau I) et leur réaction d'hydrolyse est moins rapide que celle de l'analogue saturé correspondant 4, ce qui semble ne pas être en faveur d'une participation des électrons π de la double liaison exocyclique dans l'étape d'ionisation.



La participation d'une liaison appartenant à un cycle à trois carbones au départ d'un groupe partant porté par un carbone exocyclique en α est particulièrement favorisée lorsque le groupe partant et la liaison courbe sont antipériplanaires, c'est-à-dire lorsqu'il y a possibilité d'interaction entre cette liaison et le lobe arrière de l'orbitale 2p qui se développe au cours de l'ionisation (8,9).



Or les carbocations issus de 1 et 2 peuvent avoir, par analogie avec le cation cyclopropyle 5, deux conformations différentes la et lb d'une part, 2a et 2b d'autre part, qui correspondent à l'une des formes privilégiées admises pour le cation cyclopropyle (pour discussions voir réf. citées dans 9).

Dans le cas du D.N.B. 2, la conformation du cation la plus favorable sur le plan stérique, soit 2a, est la conformation pour laquelle c'est précisément la liaison courbe la plus apte à migrer qui se trouve bien placée pour donner un agrandissement de cycle. La situation est nettement moins bonne dans la conformation 2b (interaction maximale des méthyles). On constate alors que les produits majeurs, les méthylène-3 cyclobutanols et le D.N.B. de retour interne (tableau I) qui ont 2a pour précurseur représentent 93,9% des produits de solvolyse. Par contre dans le cas du D.N.B. 1, la liaison courbe la plus apte à migrer est bien placée pour participer dans la conformation lb qui est défavorisée stériquement (interaction maximale des méthyles) et de fait les méthylène-2 cyclobutanols issus de la conformation favorisée stériquement la représentent alors 32,3% des produits (contre 4,4% dans le cas de 2) bien qu'ils proviennent de la participation de la liaison courbe la moins réactive.

- Les hypothèses qui viennent d'être développées sont en accord avec les données cinétiques puisqu'elles permettent de concevoir pourquoi la vitesse d'hydrolyse de 2 est plus rapide (environ 2,8 fois) que celle de 1.

BIBLIOGRAPHIE

* Les caractéristiques spectroscopiques sont en accord avec les structures proposées et seront données ultérieurement.

- 1- R.BRESLOW, Molecular Rearrangements, éd. par P.DE MAYO, tome 1, p.254, Interscience Publishers, New-York, 1963.
- 2- S.SAREL, J.YOVEL et M.SAREL-IMBERT, Angew.Chem.Int.Ed., 1968, p.577.
- 3- K.B.WIBERG, B.A.ANDES Jr. et A.J.ASHE, Carbonium Ions, éd. par G.A.OLAH et P.von R.SCHLEYER, Vol.III, Wiley-Interscience, New-York, sous presse.
- 4- A.NISHIMURA, M.OHTA et H.KATO, Bull.chem.Soc.Japan, 83, 1530, (1970).
- 5- J.E.CHRISTENSEN, Thèse Univ.Californie, Davis, 1968, (Diss.Abst.Order n°68-14,593)
- 6- Pour la détermination des configurations des alcools correspondants voir G.LEANDRI, H.MONTI et M.BERTRAND, C.R.Acad.Sci., 271, p.560 (1970) et Références citées.
- 7- La cinétique a été effectuée dans les conditions suivantes: dans chaque cas une solution 0,006M de dinitro-3,5 benzoate (solvant acétone-eau 60/40) a été préparée et des portions de 3ml environ ont été mises en ampoules scellées. A des temps réguliers, un tube est retiré du bain thermostaté (température 81,1°C) et dosé avec une solution de soude 0,005 M. Les résultats sont traités à l'aide d'une calculatrice électronique.
- 8- K.B.WIBERG et T.NAKAHIRA, J.amer.chem.Soc., 93, 5193 (1971).
- 9- P.G.GASSMAN, E.A.WILLIAMS et F.J.WILLIAMS, J.amer.chem.Soc., 93, 5199 (1971).