

L'ADDITION DU CARBENE ANTHONYLIDENE SUR LA DOUBLE LIAISON CARBONE-CARBONE.

III - MULTIPLICITE DE L'ESPECE REAGISSANT AVEC LES OLEFINES ALKYLEES

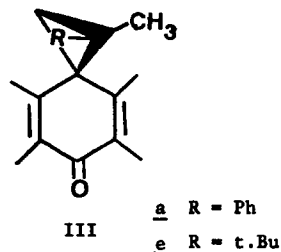
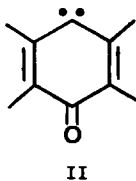
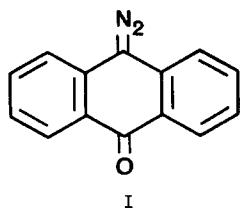
Georges Cauquis et Gilbert Reverdy

Laboratoire d'Electrochimie Organique et Analytique,

Centre d'Etudes Nucléaires, Cedex 85, 38 - Grenoble-Gare, France.

(Received in France 11 July 1972; received in UK for publication 11 July 1972)

Nous avons montré précédemment<sup>1</sup> que l'irradiation de la diazoanthrone I en solution benzénique conduit au carbène anthronylidène II sous ses deux états de multiplicité par deux processus photodissociatifs primaires faisant intervenir un état singulet et un état triplet excités de la diazoanthrone (schéma I). Plusieurs séquences réactionnelles mettant en jeu les deux états du carbène ont été mises en évidence<sup>1</sup>. Ainsi, selon la nature et la concentration des réactifs opposés au carbène, on peut observer deux réactions devant tout croisement intersystème et, par conséquent, indépendantes (séquence 1), ou deux réactions faisant intervenir effectivement l'équilibre singulet-triplet (séquence 2) ou bien encore une réaction du seul état triplet, ce qui interdit alors l'établissement d'un véritable équilibre (séquence 3).



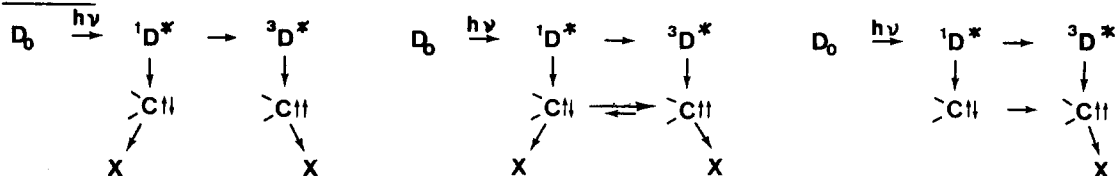
Il a également été montré<sup>2</sup> que l'état triplet du carbène II s'additionne sur les doubles liaisons carbone-carbone portant des groupements tels que le phényle, les acyles, alkyloxy-carbonyles, etc... capables de stabiliser un intermédiaire biradicalaire obtenu dans un premier temps et qui conduit finalement aux composés du type III. La très grande affinité de l'état triplet pour ce type de doubles liaisons a été plus particulièrement démontrée dans le cas de l' $\alpha$ -méthylstyrène a. On constate, en effet, que l'addition sur cette oléfine n'est pas affectée par la présence dans le milieu, à une concentration voisine de celle du composé insaturé, d'un autre substrat offrant au triplet un second mode réactionnel que l'on sait aisé, à savoir l'arrachement d'un atome d'hydrogène allylique tertiaire.

Ces résultats ne permettent pas de rejeter l'éventualité d'une addition du carbène singulet électrophile se faisant concurremment à celle du triplet. En particulier, une telle addition a toutes chances de se réaliser lorsque le substrat choisi est une oléfine dont la double liaison possède une forte densité électronique du fait de la présence de substituants alkyles. En fait, si une addition est bien observée avec ce type d'oléfines, elle semble cependant plus facilement concurrencée par des réactions d'arrachement d'hydrogène. Ainsi, après irradiation d'une solution benzénique de diazoanthrone  $1,25 \cdot 10^{-2}$  M et de triméthyl-2,3,3 butène-1 e  $15 \cdot 10^{-2}$  M, on isole bien

58% du spiranne III e<sup>\*</sup> mais ils sont accompagnés de 29% de bianthronyle (tableau I, essai n° 1), et si l'oléfine est le trans-méthyl-4 pentène-2 h, les seuls produits isolés résultent de l'arrachement de son hydrogène allylique tertiaire. En outre, si l'on irradie (tableau I, essai n° 5) la diazoanthrone en présence de concentrations égales d'une oléfine alkylée telle que e et d'une oléfine phénylée telle que a qui présentent sensiblement le même encombrement stérique, on n'isole que le produit III a correspondant au substrat phénylé. Cette dernière observation permet de conclure qu'une séquence de type 1 n'intervient pas même lorsque l'irradiation est menée en présence de la seule oléfine e (essai n° 1).

Cette dernière oléfine ne présente, comme le montre l'essai n° 5, qu'une réactivité limitée vis-à-vis de l'état triplet. Elle constitue donc vraisemblablement le substrat le plus favorable à l'établissement d'une séquence de type 2 et aussi, par conséquent, à l'éventuelle observation d'une addition de la forme singulet par ailleurs facilitée, dans son cas, par la forte densité électronique existant au niveau de la double liaison.

Schéma I :



Séquence 1

Séquence 2

Séquence 3

D = Diazoanthrone

X = produits de réaction.

Il a été montré<sup>2, 3</sup> que l'état triplet ne s'additionne pas sur les oléfines cis-disubstituées et que, d'une façon qui n'est d'ailleurs pas classique, il s'additionne stéréospécifiquement sur les oléfines trans-disubstituées. Par conséquent, une étude analogue à celle que CLOSS a réalisée à propos du diphénylméthylène<sup>4</sup> pour confirmer ou infirmer l'existence de l'addition du singulet nous est interdite. Dans le cas du carbène II, le même problème peut être résolu en étudiant comment varie le rapport pourcentage d'addition/pourcentage d'arrachement lorsqu'on irradie la diazoanthrone en présence de l'oléfine e avec ou sans accepteur de triplet.

Lors de l'étude<sup>1</sup> de la réaction du carbène singulet avec le pyridine N-oxyde, il a été établi que le cyclohexène est suffisamment réactif vis-à-vis du triplet pour assurer l'établissement d'une séquence de type 3. Cette séquence peut donc exister. En outre, c'est précisément elle qu'il convient de réaliser dans un milieu contenant l'oléfine e pour effectuer l'étude envisagée. En effet, dans ces conditions, la conversion triplet-singulet n'existe pas. Il est alors

\* Dans un souci de clarté, nous conservons le symbolisme en a, e et h qui a déjà été utilisé dans un travail antérieur<sup>2</sup> dans lequel nous avons laissé en suspens la multiplicité de l'espèce réagissant avec e.

certain que l'addition et l'arrachement d'hydrogène sont tous deux le fait du seul triplet et le rapport addition/arrachement est alors une caractéristique de ce dernier. Par conséquent, en l'absence d'accepteur, qu'il y ait ou non équilibre rapide entre singulet et triplet, si l'addition est également due uniquement au triplet, le rapport addition/arrachement sera le même que dans le cas précédent.

Bien qu'il soit capable d'établir une séquence de type 3, le cyclohexène ne peut être utilisé comme accepteur. Il subit, en effet, l'arrachement d'hydrogène<sup>5</sup>. Par contre, conviennent l'oxygène qui conduit à l'antraquinone et l' $\alpha$ -méthylstyrène a qui additionne le carbène avec un rendement de 91% et qui ne subit qu'un arrachement d'hydrogène très limité (1%)<sup>2</sup>. Les concentrations de l'un ou de l'autre de ces deux accepteurs assurant une séquence de type 3 ont été déterminées à l'aide de réactions de compétitions entre ces accepteurs et le cyclohexène<sup>6</sup>.

Les résultats du tableau I montrent que la présence d'oxygène ou d' $\alpha$ -méthylstyrène limite à la fois l'addition et l'arrachement sur la molécule e. Mais leurs pourcentages restent dans un rapport voisin de 2. Ce dernier résultat permet de conclure que dans l'essai n° 1 effectué sans accepteur, le carbène ne s'additionne vraisemblablement que sous sa seule forme triplet.

TABLEAU I\*

Essai	Accepteur	% réaction sur l'accepteur**	% d'addition (produit III <u>e</u> ).	% arrachement (bianthronyle).	<u>addition</u> <u>arrachement</u>
1	sans		58	29	2,0
2	O <sub>2</sub>	38	38	19	2,0
3	<u>a</u> 1,25.10 <sup>-2</sup> M	52	25	13	1,9
4	<u>a</u> 2,50.10 <sup>-2</sup> M	63	17	9	1,9
5	<u>a</u> 15.10 <sup>-2</sup> M	91	0	1	

\* Irradiations de solutions benzéniques de diazoanthrone 1,25.10<sup>-2</sup> M et de triméthyl-2,3,3 butène-1 e 15.10<sup>-2</sup> M en présence d'accepteurs. Lampe à vapeur de mercure à haute pression munie d'un filtre de Pyrex. Les valeurs indiquées représentent les pourcentages de diazoanthrone à l'origine de la formation du produit considéré.

\*\* Anthraquinone ou composé III a.

Une séquence de type 1 qui a précédemment été rejetée dans le cas de l'oléfine e à la concentration 15.10<sup>-2</sup> M pouvait néanmoins exister en présence d'une forte concentration d'un composé éthylénique. On a tenté de mettre en évidence cette éventualité non pas sur e mais sur le trans-méthyl-4 pentène-2 n qui possède aussi une forte densité électronique et la propriété de ne pas additionner le carbène triplet du fait de la présence d'un hydrogène allylique tertiaire<sup>2</sup>.

Mais après irradiation d'une solution benzénique de diazoanthrone  $1,25 \cdot 10^{-2}$  M et d'oléfine h 40 M, on n'isole que 82% de produits correspondant à un arrachement d'hydrogène, en absence totale de composé spirannique. De même, l'irradiation de  $10^{-3}$  mole de diazoanthrone en suspension dans 30 ml d'oléfine h ne fournit aucun produit d'addition.

En conclusion, il semble donc que l'addition de la forme triplet du carbène anthro-nylidène sur les doubles liaisons soit un phénomène général lorsque ne s'y opposent pas des conditions stériques défavorables ou la possibilité d'une réaction concurrente aisée telle qu'un arrachement d'hydrogène. Quant à l'addition de la forme singulet sur des substrats tels que e et h qui sont pourtant des plus favorables du point de vue des effets électroniques, elle semble fort peu probable.

#### NOTES ET REFERENCES

- (1) G. Cauquis et G. Reverdy, Tetrahedron Letters, 3771 (1971).
- (2) G. Cauquis et G. Reverdy, Tetrahedron Letters, 4289 (1971).
- (3) G. Cauquis et G. Reverdy, Tetrahedron Letters, 1085 (1968).
- (4) G.L. Closs, Top. Stéréochim., 3, 193 (1968).
- (5) G. Cauquis et G. Reverdy, Tetrahedron Letters, 1493 (1967).
- (6) Les détails de ces déterminations seront développés dans un article définitif à paraître.