

PARTICIPATION ALLYLIQUE ANTARAFACIALE DANS L'ISOMERISATION
THERMIQUE D'ALKYLIDENECYCLOBUTANONES

Marcel Bertrand, Jean-Louis Gras et Gérard Gil

Laboratoire associé au C.N.R.S. N° 109, Université de Provence
Place Victor Hugo, 13003 - Marseille.

(Received in France 16 November 1973; received in UK for publication 23 November 1973)

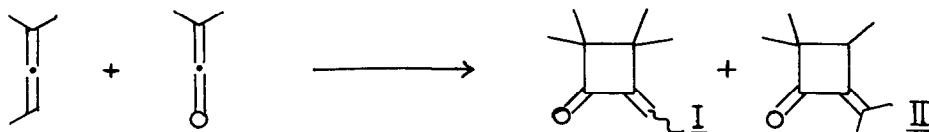
Des travaux récents (1,2,3) ont mis en évidence l'isomérisation, sans modification de squelette, de dérivés du méthylène et du diméthylènenecyclobutane.

Les déplacements d'atomes qui sont observés permettent d'avancer des hypothèses raisonnables sur le mécanisme de la réaction : celle-ci évoluerait par l'intermédiaire d'une espèce diradicalaire susceptible de se recombiner après rotation autour de la liaison centrale.



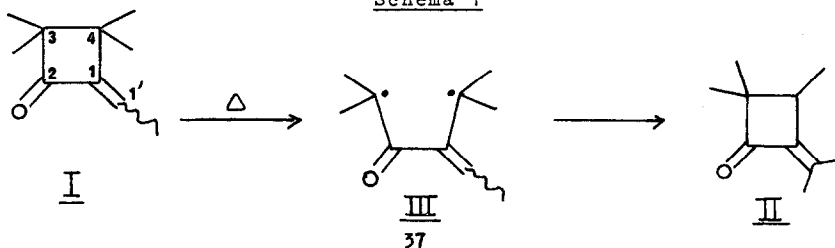
Les résultats que nous rapportons ici, et qui concernent des substrats plus élaborés, donnent un complément d'information sur le mode d'ouverture du cyclobutane et permettent une analyse précise des processus impliqués dans la transposition.

L'éthylidène-2 tétraméthyl-3,3,4,4 cyclobutanone I obtenue par cycloaddition thermique du diméthylcétène au triméthylallène (4) nous paraît constituer un substrat de choix pour l'étude de la rupture et de la recombinaison.

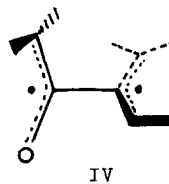


Par pyrolyse en phase vapeur à 330°C I donne l'isopropylidène-2 triméthyl-3,4,4cyclobutanone II. La migration sigmatropique 1,3 d'un méthyle étant exclue, ce résultat s'interprète bien si on admet la rupture de la liaison C₃-C₄ suivie de la migration du C₄ sur le carbone C₁' de l'entité allylique, avec rotation autour de la liaison C₁-C₂ (schéma 1).

Schéma 1



L'intermédiaire diradicalaire III dans lequel les carbones porteurs des électrons sont en α d'un système insaturé doit avoir une structure délocalisée plane ou orthogonale telle que IV.

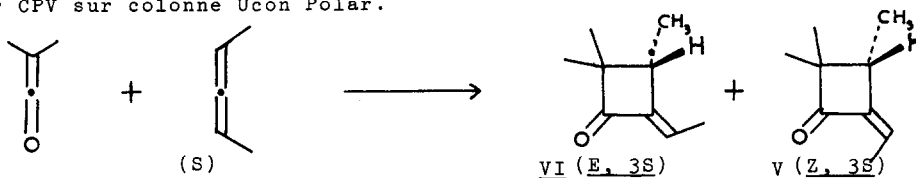


On n'observe jamais la présence d'oxétanes dans les produits de la réaction, ce qui montrerait que le facteur de délocalisation allylique avec l'oxygène est probablement faible.

Selon la théorie de la conservation de la symétrie des orbitales (5) il existe deux processus autorisés pour une transposition thermique concertée d'ordre (1,3) :

- l'un implique une inversion de configuration du carbone migrant C_4 et une participation suprafaciale de l'entité allylique,
- dans l'autre il y a rétention de configuration du carbone migrant C_4 et intervention antarafaciale de l'entité allylique.

L'utilisation de substrats optiquement actifs tels que les cétones V et VI devrait permettre de vérifier l'intervention de chacun de ces processus dans l'isomérisation. Les deux isomères Z (V) et E (VI) obtenus par addition du diméthylcétène au diméthyl-1,3 allène (6) partiellement dédoublé selon (7) sont isolés par CPV sur colonne Ucon Polar.



Les configurations attribuées à C_3 sont déduites des courbes de dichroïsme circulaire des cyclobutanones VII obtenues par hydrogénation (6).

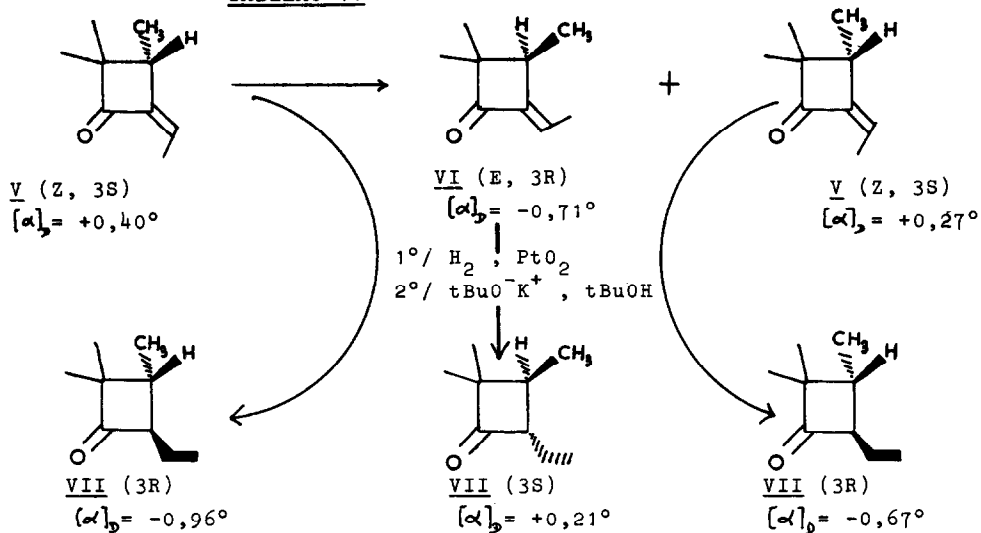
La cétone V chauffée en phase vapeur à 330°C pendant 30 minutes s'isomérisse par transposition sigmatropique (1-3) en un mélange d'isomères Z et E de configuration différente au niveau du C_3 : c'est ce que montrent sans ambiguïté les valeurs des pouvoirs rotatoires spécifiques des cyclobutanones VII obtenues par hydrogénation des deux échantillons Z et E préalablement séparés par CPV (tableau 1).

Le résultat important est certainement l'inversion de configuration observée au cours du passage V (Z) \longrightarrow VI (E). Cette inversion, bien que son taux soit faible, (*) mérite une explication. Elle peut être justifiée si l'on examine les différents processus permis par les règles de sélection et représentés dans le schéma 2.

On peut noter que la voie A est plus favorisée que la voie B du fait de l'interaction CH_3-CH_3 qui se manifeste dans l'état de transition de B.

L'intervention d'un processus tel que 3 où le carbone C_4 intervient

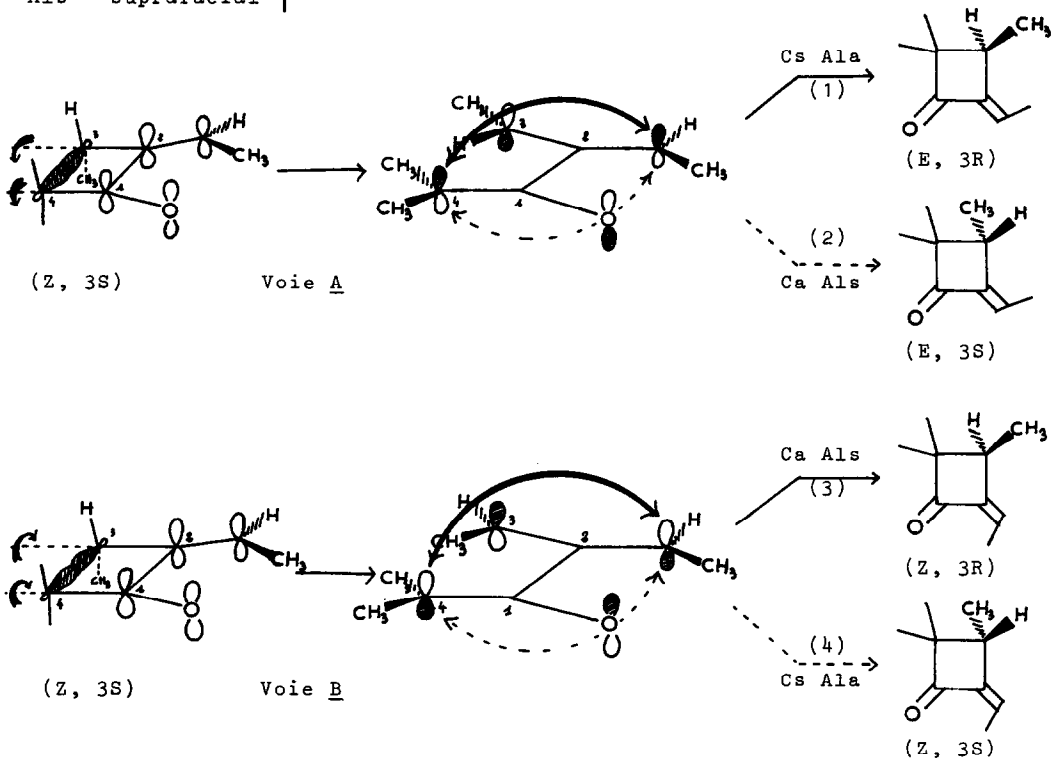
TABLEAU 1.



SCHEMA 2.

Ca = antarafacial
Cs = suprafacial
Ala = antarafacial
Als = suprafacial

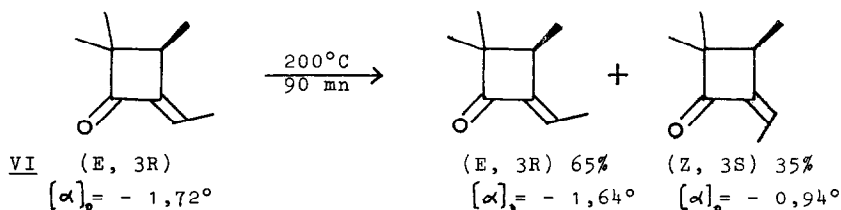
par rapport au C₄
par rapport au radical allyle



antarafacialement (inversion) et le radical allyle suprafacialement explique bien le taux de racémisation notable observé dans la transposition thermique \underline{V} (Z) \longrightarrow \underline{V} (Z). Mais l'obtention de la cétone \underline{VI} (E, 3R) à partir de son isomère \underline{V} (Z, 3S) implique nécessairement l'intervention prédominante dans la formation de \underline{VI} (E) du processus $\underline{1}$ où le carbone intervient de façon suprafaciale (rétention) et le radical allyle de façon antarafaciale. Une étude identique effectuée sur l'isomère \underline{VI} (E, 3S) aboutit aux mêmes conclusions.

Nos résultats confirment les propositions avancées par J.E. Baldwin et R.H. Fleming concernant le mécanisme de l'isomérisation thermique d'éthylidène-1 méthyl-2 cyclobutanes deutériés (2).

(*) On doit convenir qu'une légère racémisation de \underline{V} (Z, 3S) peut se produire au cours de la réaction. En effet, lorsque l'on chauffe \underline{VI} (E, 3R) à 200°C pendant 90 minutes, on observe déjà une diminution du pouvoir rotatoire spécifique de l'échantillon (E, 3R) récupéré.



BIBLIOGRAPHIE

- (1)- J.J Gajewski et Chung Nan Shih, J. Amer. Chem. Soc., 91, 5900, (1969)
- (2)- J.E. Baldwin et R.H. Fleming, J. Amer. Chem. Soc., 94, 2140, (1972);
- ibid - , 95, 5256 et 5261, (1973)
- (3)- W.V.E. Doering et W.R. Dolbier, J. Amer. Chem. Soc., 89, 4534, (1967)
- (4)- M. Bertrand, R. Maurin, J.L. Gras et G. Gil, à paraître
- (5)- R.B. Woodward et R. Hoffmann, "The conservation of orbital symmetry",
Verlag Chemie, 1970, p. 114
- (6)- M. Bertrand, J.L. Gras et J. Goré, Tetrahedron Letters, 1972, 2499
- (7)- W.L. Waters, W.S. Linn et M.C. Caserio, J. Amer. Chem. Soc., 90, 6741, (1968)