

FORMATION D'UN METHYLENE CYCLOPENTANE PAR ATTAQUE INTRAMOLECULAIRE
D'UN CARBANION SUR UNE LIAISON ACETYLENIQUE

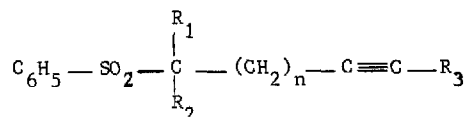
Marcel MIOUQUE, Henri MOSKOWITZ et Serge LABIDALLE

Laboratoire de Chimie Organique, Centre d'Etudes Pharmaceutiques,
3, rue Jean-Baptiste-Clément 92290 - Châtenay-Malabry, Université Paris Sud.

(Received in France 23 May 1976; received in UK for publication 22 June 1976)

Alors que l'hétérocyclisation d'amines ou d'alcools acétyléniques a été souvent étudiée (voir notamment 1 et 2), les cas de formation de cycles par attaque intramoléculaire d'un carbanion sur une liaison acétylénique sont peu fréquents (3 à 10).

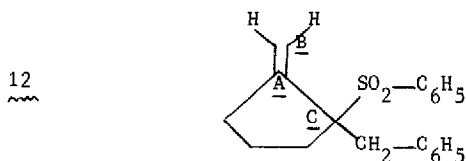
Nous rapportons ici une cyclisation de ce type, observée au cours de l'alkylation de la sulfone 1, avec formation de méthylène-2 phényl-sulfonyl-1 benzyl-1 cyclopentane 12. L'alkylation de la sulfone 1 (1 mole) a été conduite dans l'ammoniac liquide par le chlorure de benzyle (1 mole) en présence d'amidure de sodium (2 moles). Elle pouvait donner, en fonction du site d'alkylation (méthylène en α du groupement sulfonyle ou fonction acétylénique), les composés 2 à 6.



- 1 n = 3 ; R₁=R₂=R₃=H
2 n = 3 ; R₁=R₂=H ; R₃=-CH₂-C₆H₅
3 n = 3 ; R₂=R₃=H ; R₁=-CH₂-C₆H₅
4 n = 3 ; R₃=H ; R₁=R₂=-CH₂-C₆H₅
5 n = 3 ; R₁=H ; R₂=R₃=-CH₂-C₆H₅
6 n = 3 ; R₁=R₂=R₃=-CH₂-C₆H₅
7 n = 2 ; R₁=R₂=R₃=H
8 n = 4 ; R₁=R₂=R₃=H
9 n = 3 ; R₁=R₂=H ; R₃=-nC₄H₉
10 n = 3 ; R₁=R₂=H ; R₃=-COOCH₃
11 n = 3 ; R₁=R₂=H ; R₃=-C₆H₅

Nos expériences ont conduit régulièrement à un mélange de trois composés. Les dérivés 3 et 4 ont été isolés avec des rendements respectifs de 35 à 40 % et de 25 à 30 %, et leurs structures, confirmées sans difficulté par l'analyse et les données spectrographiques.

Le troisième composé (rendement 20 - 25 %) est un isomère de 3 pour lequel nous proposons la formule 12, au vu de divers arguments spectrographiques.



Le spectre de masse indique une masse moléculaire de 312 et comporte des pics correspondant à des fragmentations et réarrangements rencontrés dans les sulfones (11 à 13), mais ne donne pas de précision sur la structure linéaire ou cyclisée du produit. Le spectre IR (KBr) ne présente pas de bandes acétyléniques, mais on y remarque, outre les bandes 1150 et 1300 cm^{-1} attribuables au groupement sulfone (15), les bandes 1640 cm^{-1} ainsi que 910 et 1820 cm^{-1} imputables à un groupement méthylénique juxtacyclique.

Le spectre ^1H RMN (CDCl_3 , δ ppm, ref. TMS) comporte les signaux suivants :

- 7,95 (massif, 2, aromatiques en ortho de $-\text{SO}_2$) ;
- 7,60 (massif, 3, aromatiques en méta et para de $-\text{SO}_2$) ;
- 7,20 (massif, 5, aromatiques $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2$) ;
- 5,50 (q, 2, $=\text{CH}_2$) ;
- 3,40 (d, 2, $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$) ;
- 1,9 (massif, 6, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) .

Le spectre ^{13}C RMN (CDCl_3 , δ ppm, ref. TMS) présente les signaux suivants :

- 148 (s, 1 carbone quaternaire A) ;
- 130 (massif, 12 carbones aromatiques) ;
- 114 (t, 1 carbone secondaire $=\text{CH}_2$ B) ;
- 75 (s, 1 carbone quaternaire C) ;
- 40 (t, 1 carbone secondaire benzylique D) ;
- 35, 32, 22 (3t, 3 carbones secondaires $-\text{CH}_2-$) .

Tous ces arguments spectrographiques sont donc en accord avec la formule 12 et impliquent l'attaque nucléophile intramoléculaire du carbanion en α de $-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_5$, sur la triple liaison.

L'utilisation d'autres agents basiques (amidure de lithium dans l'ammoniac liquide, phényl-lithium dans l'éther et hydrure de sodium dans le tétrahydrofurane) conduit exclusivement à des mélanges de dérivés mono et dialkylés 3 et 4, formés cependant avec de moins bons rendements ; quelles que soient les proportions de réactifs mises en oeuvre, le dérivé cyclique 12 n'a pu être mis en évidence au cours de ces expériences. En l'absence de chlorure de benzyle, la cyclisation n'a pas été observée.

Nous avons fait varier la distance séparant le site anionique en α de $-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ de la fonction acétylénique ; les homologues 7 et 8 subissent la mono et la dialkylation, sans former de dérivé cyclique. La formation préférentielle de cycles pentagonaux est d'ailleurs la règle dans les cyclisations de ce type déjà connues (3 à 10).

Les acétyléniques bisubstitués 9, 10 et 11 ont été soumis à la même réaction ; ils conduisent à des mélanges peu stables à la distillation et dont les constituants n'ont pu être séparés complètement par chromatographie sur colonne. L'étude spectrographique des différentes fractions apporte toutefois les éléments suivants :

- le composé 9 ne se cyclise pas ; toutes les fractions présentent une bande IR inchangée à 2240 cm^{-1} et aucun signal attribuable à un proton oléfinique n'est visible en ^1H RMN. Ce résultat est en accord avec la polarisation défavorable de la triple liaison par le reste $\text{n-C}_4\text{H}_9$;

- le composé 10, dont le groupement attracteur conjugué à la triple liaison favorise l'attaque nucléophile, livre un mélange de produits cyclisés. Les spectres IR des fractions étudiées ne présentent plus la bande acétylénique à 2220 cm^{-1} , mais une bande située vers 1600 cm^{-1} , et les spectres de ^1H RMN (CDCl_3 , δ ppm, ref. TMS) comportent un signal imputable à un proton oléfinique : 6,7 (t, 1, =CH-).

- le composé 11 conduit à un mélange dont un produit a pu être isolé (rendement de formation de 20 % environ).

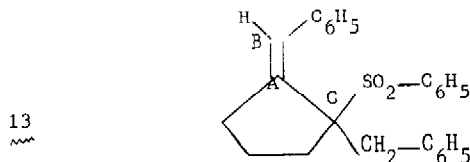
L'étude spectrographique de ce produit de transformation de 11 indique : en IR, une disparition de la bande acétylénique à 2230 cm^{-1} et une apparition d'une bande vers 1600 cm^{-1} et en ^1H RMN (CDCl_3 , δ ppm, ref. TMS) :

- 7,95 (massif, 2, aromatiques en ortho de $-\text{SO}_2$) ;
- 7,60 (massif, 3, aromatiques en méta et para de $-\text{SO}_2$) ;
- 7,35 (massif, 5, aromatiques $=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$) ;
- 7,20 (massif, 5, aromatiques $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$) ;
- 7,00 (t, 1, oléfinique $=\text{CH}-$) ;
- 3,5 (d, 2, $\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$) ;
- 2,1 (massif, 6, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) .

Le spectre ^{13}C RMN (CDCl_3 , δ ppm, ref. TMS) présente les signaux suivants :

- 140 (s, 1 carbone quaternaire A) ;
- 133 (d, 1 carbone tertiaire B) ;
- 130 (massif, 18 carbones aromatiques) ;
- 77 (s, 1 carbone quaternaire C) ;
- 39 (t, 1 carbone secondaire benzylique) ;
- 33, 31, 23 (3t, 3 carbones secondaires $-\text{CH}_2-$) .

En accord avec l'analyse, ces données spectrographiques permettent d'attribuer à ce composé la structure cyclique 13.



BIBLIOGRAPHIE :

- 1 - K.N. CAMPBELL, F.C. FATORA et B.K. CAMPBELL, J. org. Chem., 1952, 17, 1141.
- 2 - M. MIOCQUE, M. DUCHON d'ENGENIERES et J. SAUZIERES, Bull. Soc. chim., 1975, 1777.
- 3 - S.A. KANDIL et R.E. DESSY, J. amer. chem. Soc., 1966, 88, 3027.
- 4 - R.E. DESSY et S.A. KANDIL, J. Org. chem., 1973, 38, 1767.
- 5 - H.R. WARD, J. amer. chem. Soc., 1967, 89, 5517.
- 6 - H.G. RICHEY Jr. et A.M. ROTHMAN, Tetrahedron Letters, 1968, 1457.
- 7 - G. EGLINTON et M.C. WHITING, J. chem. Soc., 1953, 3052.

- 8 - H.G. RICHEY Jr., W.C. KOSSA et T.C. REES, Tetrahedron Letters, 1971, 3455.
- 9 - M.V. MAVROV et V.F. KUCHEROV, Izv. Akad. Nauk. SSSR, ser. Khim, 1967, 7, 1559.
- 10 - J.K. CRANDALL, P. BATTIONI, J.T. WEHLACZ et R. BINDRA, J. amer. chem. Soc., 1975, 97, 7171
- 11 - I.D. ENTWISTLE, R.A.W. JOHNSTONE et B.J. MILLARD, J. chem. Soc. C., 1967, 302.
- 12 - H.I. KINSTLE, W.R. OLIVER et L.A. OCHRYMOVYCZ, Org. Mass. Spectrom., 1970, 3 (2), 241.
- 13 - D.S. WEINBERG, C. STAFFORD et M.W. SCOGGINS, Tetrahedron, 1968, 24, 5409.
- 14 - J.H. BOWIE, B.K. SIMONS et S.O. LAWESSON, Rev. Pure and Appl. Chem., 1969, 19, 61.
- 15 - P.M.G. BAVIN, G.W. GRAY et A. STEPHENSON, Spectrochimica Acta, 1960, 16, 1312.