

Le cation méthylèncyclopropyle - Transposition allylique méthylèncyclopropane  
→ cyclopropène en milieu acide.

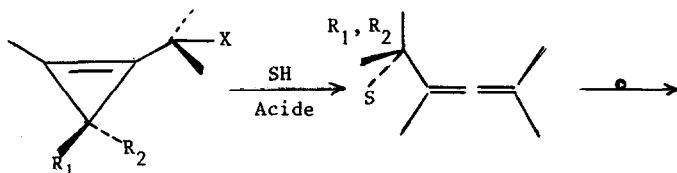
Michel VIDAL, André DUSSAUGE, Maurice VINCENS.

Laboratoire de Chimie Organique, Université Scientifique et Médicale de Grenoble - B.P. 53  
Centre de tri - 38041 GRENOBLE CEDEX - FRANCE.

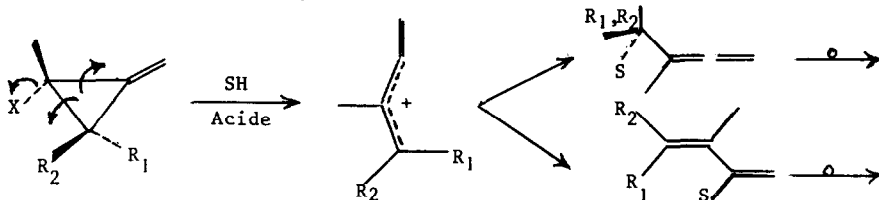
(Received in France 9 November 1976; received in U.K. for publication 28 December 1976)

Le but de cette note est de signaler l'interaction de la double liaison et de la charge positive dans le cation méthylèncyclopropyle ou cyclopropényl-1 carbinyle. A notre connaissance ce type d'interaction n'a jamais été mis en évidence et souvent rejeté par les auteurs.

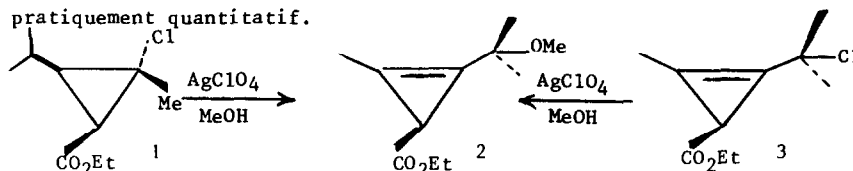
Les substrats cyclopropéniques substitués en  $\alpha$  de la double liaison par un groupe partant, lorsqu'ils sont placés dans des conditions expérimentales  $S_N1$ , ne fournissent en effet que les produits d'ouverture du cycle (1).



De même, dans les conditions expérimentales identiques, ou milieu tamponné, les dérivés homologues méthylèncyclopropaniques subissent une ouverture du cycle en  $C_3$  (2 à 4) ; les auteurs admettent en général que le départ du groupe partant est assisté par les orbitales p dont la formation résulte de la rupture d'une liaison  $\sigma$  du cycle propanique (6,7). La stéréochimie des produits de réaction s'interprète sur la base d'un mécanisme disrotatoire (5).



Lorsque l'on traite le chloro-1 méthyl-1 éthoxycarbonyl-2 diméthylméthylène-3 cyclopropane 1 par le perchlorate d'argent en solution dans le méthanol, le seul dérivé détecté dans le mélange réactionnel est le produit de transposition allylique, le (méthoxy-1 méthyl-1 éthyl)-1 méthyl-2 éthoxycarbonyl-3 cyclopropène. Dans ce cas, on évite donc non seulement l'ouverture du cycle, mais on réalise la transposition méthylèncyclopropane → cyclopropène avec un rendement pratiquement quantitatif.



Comme il fallait s'y attendre, le traitement acide dans les mêmes conditions expérimentales de l'isomère cyclopropénique 3 ne provoque pas l'ouverture du cycle; le seul dérivé de substitution isolé est l'ester cyclopropénique 2.

L'ester chloré 3 a été obtenu par transfert de l'éthoxycarbonylcarbène sur le chloro-2-pentyne-3.

Infrarouge :  $\nu(\text{C=O}) = 1720 \text{ cm}^{-1}$ , " $\nu(\nabla)$ " =  $1900 \text{ cm}^{-1}$ .

La localisation de la vibration de cycle est particulièrement caractéristique. En R.M.N., la localisation du proton cyclopropénique ( $\delta = 2,20 \text{ ppm}$ ) et celle du méthyle vinylique très déblindé ( $\delta = 2,12 \text{ ppm}$ ) sont très caractéristiques (8)  $\delta(\text{CH}_3\text{-CH}_2) = 1,27 \text{ ppm}$ , t, (3);  $\delta((\text{CH}_3)_2\text{C}) = 1,70$ , s, (6);  $\delta(\text{CH}_3\text{-}) = 2,12 \text{ ppm}$ , s, (3);  $\delta(\text{-H}) = 2,20 \text{ ppm}$ , s, (1);  $\delta(\text{CH}_3, \text{CH}_2) = 4,10 \text{ ppm}$ , t, (2).

L'ester chloré méthylèncyclopropanique 1 a été obtenu par transposition thermique de 3. La migration du chlore est quantitative et stéréospécifique: l'halogène et le groupe éthoxy-carbonyl sont trans par rapport au cycle (9). En infrarouge la localisation des vibrations  $\nu(\text{C=C}) = 1700 \text{ cm}^{-1}$  et  $\nu(\text{C=O}) = 1725 \text{ cm}^{-1}$  sont en accord avec la structure proposée; l'analyse R.M.N. confirme la structure proposée :

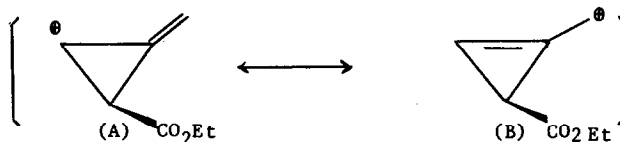
$\delta(\text{CH}_3\text{-CH}_2) = 1,25 \text{ ppm}$ , t, (3);  $\delta(\text{>H}) = 1,53 \text{ ppm}$ , m, (1);  $\delta(\text{>CH}_3) = 1,77 \text{ ppm}$ , s, (3);  $\delta(\text{-CH}_3) = 1,80$ , d, (3),  $^5J = 2,1 \text{ Hz}$  et  $1,94 \text{ ppm}$ , d, (3),  $^5J = 2,1 \text{ Hz}$ ;  $\delta(\text{CH}_3\text{-CH}_2) = 4,60 \text{ ppm}$ , q, (3).

L'ester 2 est identique en IR et RMN au produit de transfert de l'éthoxycarbonylcarbène sur le méthyl-2 méthoxy-2-pentyne-3.

I.R. :  $\nu(\text{C=O}) = 1725 \text{ cm}^{-1}$ , " $\nu(\nabla)$ " =  $1900 \text{ cm}^{-1}$ .

R.M.N. :  $\delta(\text{CH}_3\text{-CH}_2) = 1,22 \text{ ppm}$ , t, (3);  $\delta(\text{CH}_3)_2\text{C} = 1,32$ , s, (6);  $\delta(\text{>H}) = 2,02$ , s, (1);  $\delta(\text{CH}_3\text{-}) = 2,14$ , s, (3);  $\delta(\text{O-CH}_3) = 3,17$ , s, (3);  $\delta(\text{CH}_3\text{-CH}_2) = 4,08$ , q, (2).

Ce résultat démontre que dans le cation méthylèncyclopropyle il y a interaction entre la charge positive et la double liaison.



Lorsque le cycle est substitué en position 3 par un groupe électroaccepteur, la structure limite A est très défavorisée par rapport à B ce qui permet d'éviter l'ouverture du cycle en  $\text{C}_3$ . Ces observations permettent d'envisager l'étude du cation méthylèncyclopropyle libre en utilisant comme précurseur des substrats cyclopropéniques non substitués en position 3 par un groupe électroaccepteur. On évitera en effet ainsi, le risque d'une ouverture concertée disrotatoire difficile à exclure lors du départ d'un groupe nucléophile porté par un cycle méthylèncyclopropanique. L'étude générale de la réactivité en milieu acide et basique des esters du type 1 et 3 est actuellement en cours.

#### Bibliographie

- (1) G.L. CLOSS, *Advances in alicyclic Chemistry*, Academic Press, New York (1966).
- (2) G. LEANDRI, M. MONTI et M. BERTRAND, *Bull. Soc. Chim.*, 1919 (1974).
- (3) J.C. MEINWALD, J.W. WAEELER, A.A. NIMETZ et J.S. LIU, *J.org Chem.*, **30**, 1038 (1965).
- (4) R.M. BABB et P.C. GARDNER, *Tetrahedron Letters*, **59**, 6197 (1968).
- (5) G. LEANDRI, A. MONTI et M. BERTRAND, *Tetrahedron*, **30**, 289 (1974).
- (6) D.T. CLARK et G. SMALE, *Tetrahedron*, **25**, 13 (1969).
- (7) VOLKER-BUSS et Coll., *Carbanium ions* (3), G.A. OLAH Edit., 253 (1973).
- (8) P. ARNAUD, J.L. PIERRE et M. VIDAL, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3810 (1967).
- (9) A paraître.