

ISOMERISATION THERMIQUE D'ALKYLIDENECYCLOBUTANONES : PIEGEAGE DU DIRADICAL INTERMEDIAIRE PAR MIGRATION -1,5 D'HYDROGENE.

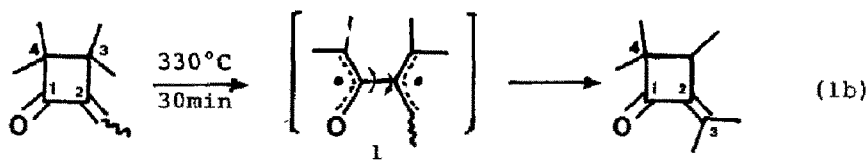
G. GIL, J-L GRAS et M. BERTRAND

Laboratoire Associé au C.N.R.S. n° 109 - Université des Sciences et Techniques de Saint-Jérôme - Rue Henri Poincaré - F. 13397 MARSEILLE CEDEX 4

**RESUME** : The biradical intermediate which results from the thermal ring fission of alkylidene cyclobutanones 2 serves as a common precursor of isomerised cyclobutanones 3 (1,3 carbon shift), and of dienones 4 by way of intramolecular 1,5 hydrogen shift.

Le comportement pyrolytique des petits cycles constitue un aspect particulièrement intéressant de leur chimie.

De précédents travaux ont défini l'autoconversion de certaines alkyldènecyclobutanones (1), et montré que ce phénomène opère par intermédiaire d'une espèce diradicalaire 1. Par exemple :



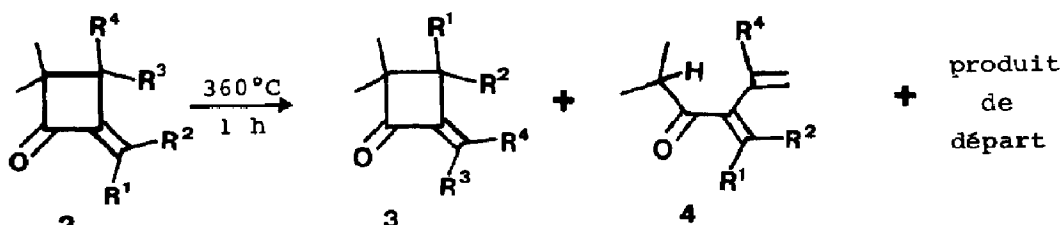
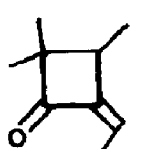
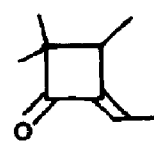
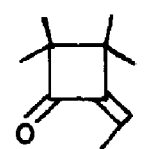
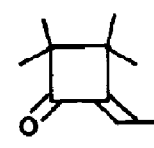

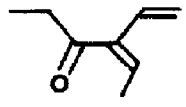
A côté de l'automérisation, d'autres transformations chimiques ont pu être également observées, notamment la génération de triènes (dans le cas de la thermolyse de dimères d'allènes) ou de diénones (2).

Nous présentons ici des résultats apportant de nouvelles informations sur le mode d'ouverture du cyclobutane, et suggérant qu'un intermédiaire commun peut être à l'origine de plusieurs réarrangements du squelette.

Un large éventail d'alkylidènecyclobutanones est maintenant accessible (3), ce qui permet l'introduction de tout un choix de substituants qui ne doivent pas changer notablement les données énergétiques du système microcycloclique. Par contre on peut ainsi introduire toute une variété de repères qui autorisent l'observation directe de la réaction en question par l'examen des différents produits de la réaction.

La pyrolyse prolongée à 360° pendant 60 mn des adduits diméthylcétène-allènes 2 (300 mg dans un tube de 200 cm<sup>3</sup> scellé sous 0,2 Torr), conduit avec un rendement d'environ 70 % à la formation de cyclobutanones isomérisées 3 et, en quantité égale, à de nouveaux produits 4 qui ne sont pas décelés à plus basses températures (Tableau I). Toutes les données spectroscopiques concordent pour identifier 4 comme diénones acycliques, conjuguées, comportant les substituants indiqués (4).

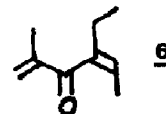
TABLEAU I

				
	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	produit de départ
a		—	a $\left. \begin{array}{l} R^1 = CH_3 \\ R^2 = R^4 = H \end{array} \right\}$ 46% b $\left. \begin{array}{l} R^2 = CH_3 \\ R^1 = R^4 = H \end{array} \right\}$ 43%	11% Z : 60 E : 40
b		—	a $\left. \begin{array}{l} R^1 = CH_3 \\ R^2 = R^4 = H \end{array} \right\}$ 40% b $\left. \begin{array}{l} R^2 = CH_3 \\ R^1 = R^4 = H \end{array} \right\}$ 56%	4%
c		50%	$\left. \begin{array}{l} R^1 = CH_3 \\ R^2 = H \\ R^3 = R^4 = CH_3 \end{array} \right\}$ 44%	5%
d		48%	$\left. \begin{array}{l} R^1 = H \\ R^2 = CH_3 \\ R^3 = R^4 = CH_3 \end{array} \right\}$ 45%	6%
e		—	 50% (rendement)	—

L'originalité de ces résultats concerne l'identification du site que quitte l'atome d'hydrogène migrant. A la différence des résultats antérieurs, obtenus à plus basses températures, et où un hydrogène allylique est mis en jeu, le déplacement prototropique s'effectue ici à partir d'un atome de carbone lié au C<sub>3</sub> du composé cyclobutanique traité. Les exemples c et d apportent des preuves convaincantes en faveur de cette origine.

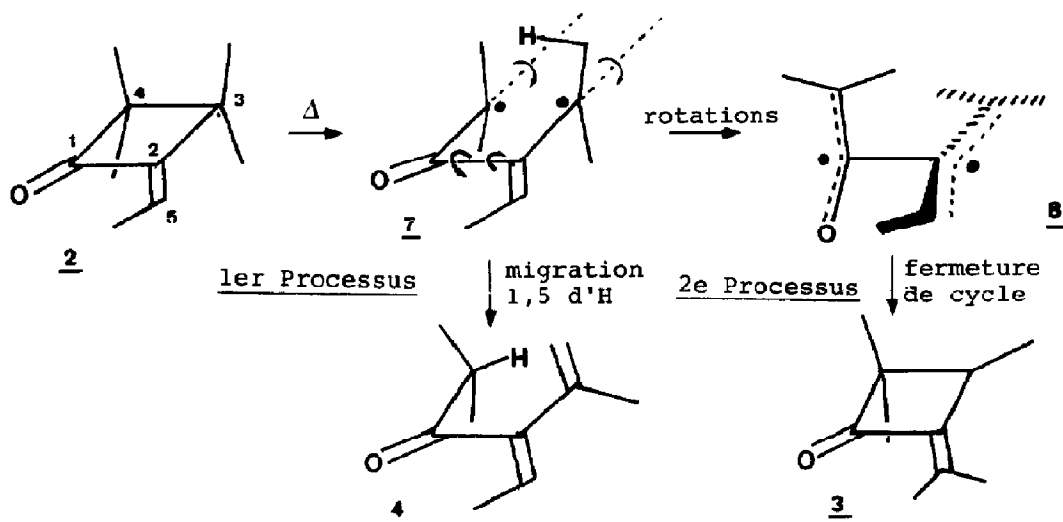
D'autre part, les exemples a et b permettent d'exclure, pour les

diénones 4 une structure du type 6, où l'atome d'hydrogène migrant devrait provenir du groupe gem-diméthyle situé en  $\alpha$  du carbonyle.



La formation contrôlée des diénones 4 confirme l'intervention d'un diradical dans le mécanisme de l'automérisation des alkylidèncyclobutanones, puisque l'espèce radicalaire est piégée par la migration intramoléculaire d'un atome d'hydrogène.

De plus, cet intermédiaire doit servir de précurseur commun aux produits 3 et 4. Le schéma suivant rend raisonnablement compte des conversions observées :



Le diradical intermédiaire 7 qui résulte de la rupture homolytique initiale du cycle peut être piégé dans le processus de migration avant la rotation autour de la liaison  $\sigma$  centrale  $C_1-C_2$ , alors qu'il n'y a pas d'interaction liante appréciable entre  $C_4$  et  $C_5$ , et que les systèmes électroniques  $\pi$  ne sont pas encore mis en jeu.

D'autre part, les rotations conrotatoires autour des liaisons  $C_1-C_4$  et  $C_2-C_3$  qui amènent les plans occupés par les méthyles, à être coplanaires avec le carbonyle et le groupe alkylidène, suivies de la rotation autour de  $C_1-C_2$ , conduisent à l'intermédiaire perpendiculaire 8 dans lequel la conjugaison allylique a été pleinement réalisée. Finalement, la fermeture du cycle en  $C_5$  produit la cyclobutanone transposée 3.

On doit noter que l'ouverture initiale et le transfert d'hydrogène du premier procédé, pourraient être entièrement concertés. Lorsque des températures plus basses sont mises en jeu ( $<320^\circ\text{C}$ ) l'état de transition de la rupture du cycle est assisté par stabilisation allylique, et seul le second processus est observé.

Enfin, la formation des diénones 4 à partir des alkylidèncyclobutanones transposées 3 est à exclure du fait de la résistance vérifiée des dérivés 3c et 3d au cours de thermolyses prolongées (résultats à rapprocher de (2a)).

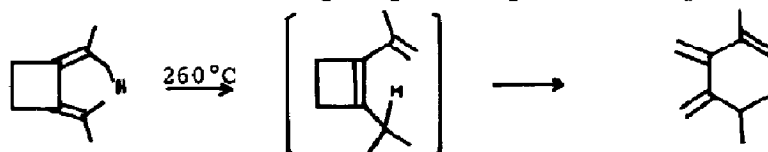
La migration d'hydrogène que nous décrivons ici est donc particulièrement significative, puisqu'elle permet de capturer l'intermédiaire diradicalaire évoqué dans l'isomérisation thermique des alkyldènecyclobutanones ou du système du diméthylénecyclobutane.

D'autres études précisant la régiosélectivité de processus de ce genre sur des substrats plus élaborés sont en cours.

#### REFERENCES ET NOTES

- 1 - a) P.R. BROOK, J.M. HARRISON, K. HUNT, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 733, (1973).  
 b) M. BERTRAND, J.L. GRAS, G. GIL, *Tetrahedron Letters*, 37, (1974).  
 c) H.A. BAMPFIELD, P.R. BROOK, K. HUNT, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 146, (1976).
- 2 -- a) J.K. CRANDALL, D.R. PAULSON, *J. Org. Chem.*, 33, 991, (1968)  
 b) E.F. KIEFER, C.H. TANNA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 4478, (1969).  
 c) J.J. GAJEWSKI, C.N. SHIH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 5900, (1969).  
 d) H.A. BAMPFIELD, P.R. BROOK, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 172, (1974).

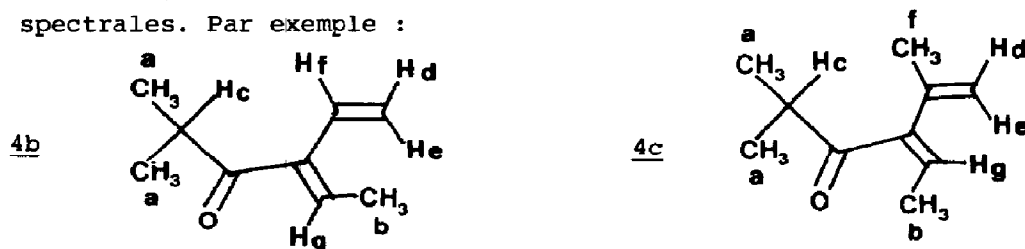
Ces résultats font intervenir le déplacement d'un hydrogène allylique, suivi par l'ouverture électrocyclique du cyclobutène qui en résulte :



- 3 - M. BERTRAND, R. MAURIN, J.L. GRAS, *Compt. Rend. Acad. Sci. PARIS, Série C*, 267, 417, (1968).

M. BERTRAND, R. MAURIN, J.L. GRAS, G. GIL, *Tetrahedron*, 31, 849, (1975).

- 4 - Tous les produits isolés ont été identifiés sur la base de leurs données spectrales. Par exemple :



I.R.  $\text{cm}^{-1}$  : 3095, 1680, 1630, 1600.

R.M.N. ( $\delta$ ppm,  $\text{CCl}_4$ ) :

Ha : 1,03 d Jac : 7 Hz  
 Hb : 1,92 d Jbg : 7 Hz  
 Hc : 3,02 sept.  
 Hd : 5,20 m  
 He : 5,44 massif  
 Hf : 6,2 à 6,8 m  
 Hg : 6,41 q

I.R.  $\text{cm}^{-1}$  : 30,85, 1675, 1620, 1610

R.M.N. ( $\delta$ ppm,  $\text{CCl}_4$ )

Ha : 1,06 d Jac = 7 Hz  
 Hb : 1,66 d Jbg = 7,5 Hz  
 Hc : 2,75 sept.  
 Hd : 4,60 m  
 He : 4,90 m  
 Hf : 1,85 s élargi  
 Hg : 5,76 q