

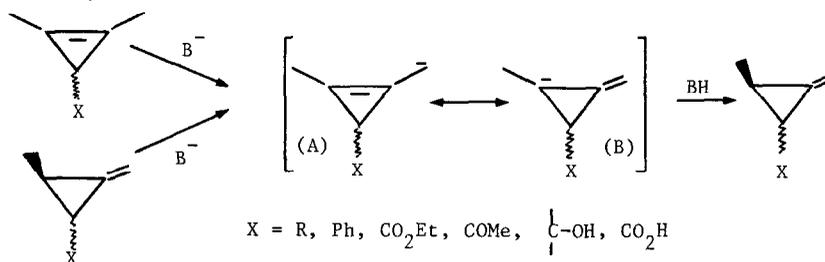
LE RADICAL (CYCLOPROPENE-1 YL)-1 ALKYLE. STEREOSELECTIVITE
 DE LA SUBSTITUTION RADICALAIRE ALLYLIQUE EN SERIE CYCLOPROPENIQUE

Maurice Vincens, Said Choubani, Michel Vidal*

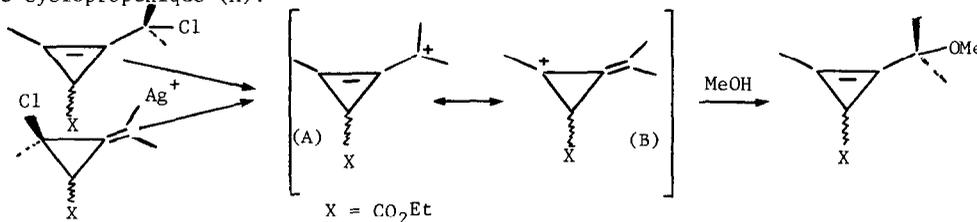
Laboratoire d'Etudes Dynamiques et Structurales de la Sélectivité (LEDSS IV)
 B.P. 53X ; 38041 Grenoble Cedex, France.

The halogenation of ethyl 1,2-dialkyl cyclopropanecarboxylate by t-butyl hypochlorite occurs spontaneously in the dark. The conjugated radical is well depicted by the methylene-cyclopropane structure.

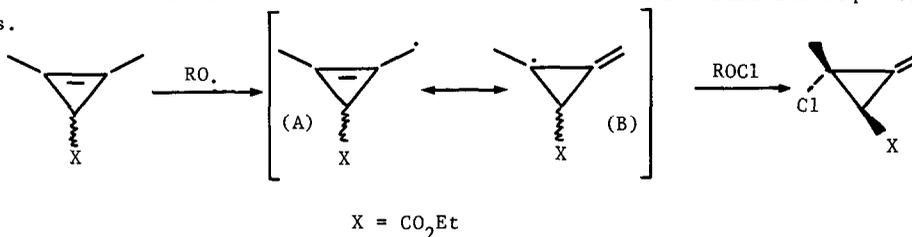
L'interaction de la double liaison et de la charge négative dans l'anion α -cyclopropénique permet d'interpréter la migration exocyclique de la double liaison cyclopropénique. La participation de la structure (A) à la description de l'anion allylique intermédiaire est probablement extrêmement faible car, traités par une base en milieu protique ou en milieu aprotique, les substrats cyclopropéniques et cyclopropylidéniques conduisent uniquement aux dérivés du méthylènegcyclopropane (1, 2).



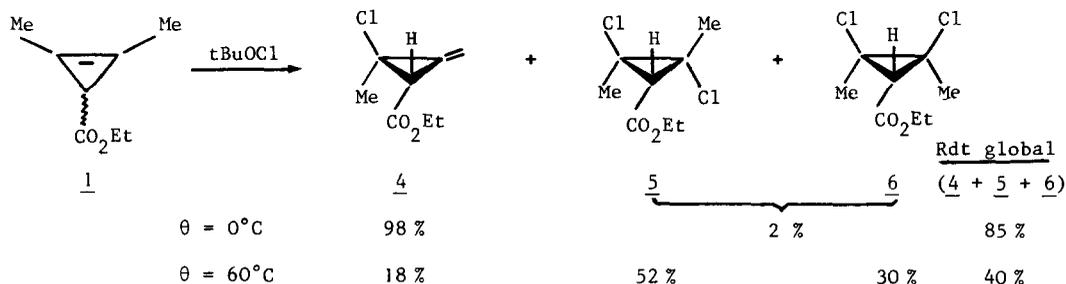
Le cation allylique homologue n'a pu être mis en évidence que très récemment. Dans les conditions expérimentales S_N1, ces substrats cycliques insaturés qui portent un groupe partant en position allylique subissent en effet une ouverture du cycle en C₃ (3 à 5). Cependant cette ouverture ne se produit pas si l'on substitue l'un des hydrogènes du cycle par un groupe électroaccepteur (6). Dans ce cas, la migration intracyclique de la double liaison est quantitative ; contrairement à l'anion, le cation allylique est essentiellement décrit par la structure cyclopropénique (A).



Le but de cette note est de rapporter les premiers résultats que nous avons obtenus au cours de la substitution radicalaire de l'hydrogène allylique des substrats cyclopropéniques. Cette étude nous a permis de mettre en évidence l'interaction de l'électron célibataire et de la double liaison dans le radical (cyclopropène-1 yl)-1 alkyle et de réaliser, avec une sélectivité très élevée, la transposition radicalaire cyclopropène → cyclopropylidène. Nos résultats, par ailleurs en accord avec ceux de Bertrand et coll. obtenus au cours de la monoréduction des dibromo-2.2 méthylène-3 cyclopropanes (7), démontrent que la participation de la structure cyclopropylidénique (B) dans la description du radical est, comme dans le cas du carbanion allylique, très nettement prépondérante. Par contre la stéréosélectivité de la substitution allylique observée se différencie nettement de celle mentionnée par ces mêmes auteurs.



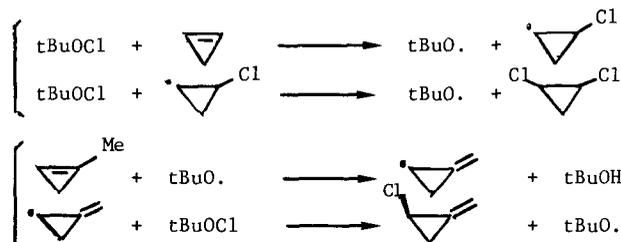
Si en milieu polaire les réactions de chloration par tBuOCl mettent en jeu des intermédiaires ioniques (8, 9), réalisées en milieu non polaire, ces réactions sont réputées être radicalaires (10 à 12). A basse température (0°C) et à l'obscurité, le diméthyl-2.3 cyclopropèncarboxylate d'éthyle 1 en solution dans CCl₄, conduit essentiellement au chloro-2 méthyl-2 méthylène-3 cyclopropanecarboxylate d'éthyle 4 dans lequel l'atome de chlore et le groupement fonctionnel présentent une relation trans. On note par ailleurs la formation des dérivés d'addition 5 et 6 à l'état de traces. Dans ces conditions expérimentales, la chloration du substrat cyclopropénique présente une régiosélectivité très élevée (V (substitution)/V (addition) ≈ 50) et la substitution allylique est stéréosélective par rapport au cycle en C₃ : les isomères de 4, de configuration relative 1R* 2R*, ne sont pas détectés dans le mélange réactionnel. Si on élève la température de réaction (60°C), on constate d'une part une diminution du rendement de la chloration (40%) essentiellement due à la formation de polymères et d'autre part une inversion de la régiosélectivité (V (substitution)/V (addition) ≈ 0,25).



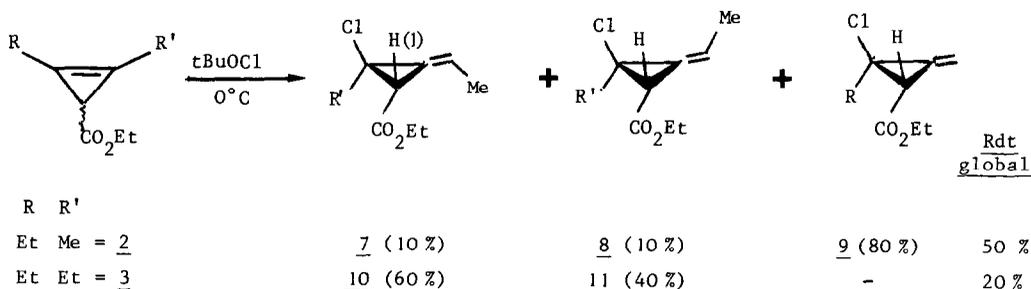
Nous avons contrôlé le caractère radicalaire de cette réaction en étudiant l'influence de l'addition d'un piège radicalaire sur la cinétique de la substitution allylique et de l'addition du chlore :

A 60°C et à l'obscurité, lorsque l'on traite l'ester 1 par 3 équivalents de tBuOCl, les périodes d'induction de la substitution allylique et de l'addition sont respectivement de 18mn et 10mn alors que ces périodes sont supérieures à 1 heure en présence de galvinoxyle (1 mole pour 1 mole de 1) (13, 14). De même, à 0°C, dans les mêmes conditions expérimentales et lorsque l'on opère sans inhibiteur, la chloration allylique est pratiquement terminée après 4 heures de réaction alors qu'en présence de galvinoxyle l'ester 1 est retrouvé inchangé au bout de 15 heures.

L'influence du galvinoxyle sur les vitesses de la substitution et de l'addition démontre le mécanisme radicalaire de ces deux réactions ; par ailleurs, le fait que la période d'induction de la chloration allylique soit supérieure à celle de l'addition ne peut s'interpréter que par l'hypothèse formulée par Walling et coll. au cours de la chloration du butyne-2 : la réaction d'addition produit des radicaux tBuO qui initient la réaction de substitution (11).



A 0°C, l'action de tBuOCl sur les esters 2 et 3 provoque également la migration exocyclique de la double liaison cyclopropénique et conduit aux esters chlorés 7 à 11. Comme précédemment, la chloration allylique est stéréosélective et l'addition du chlore au cycle reste, à cette température, négligeable. Le faible rendement de la chloration en α de la double liaison s'explique par l'instabilité des esters 7, 8, 10, 11 qui, dans les conditions de la réaction semblent subir une migration de la double liaison. Notons cependant que les vinylcyclopropanes ainsi formés n'ont pas été isolés mais seulement détectés en RMN ¹H dans le mélange réactionnel brut. Par ailleurs, bien que le rendement global de la chloration de 2 soit relativement faible et que les composés 7 et 8 soient instables dans les conditions de la réaction, on peut noter que le rapport 7 + 8/9 est en contradiction avec les prévisions que l'on pouvait faire à partir des réactivités comparées des liaisons C-H des carbones allyliques primaire et secondaire vis-à-vis de tBuO.



L'identification des esters cyclopropylidéniques chlorés est fondée sur leurs données IR et RMN de ^1H , en particulier en infra-rouge le groupe CO_2Et est conjugué : $\nu(\text{C}=\text{O}) \approx 1725\text{cm}^{-1}$. On note par ailleurs les vibrations normalement attendues : pour les composés 4 et 9, $\nu(\text{C}-\text{H}) \approx 3085\text{cm}^{-1}$ et dans le cas de 7, 8, 10, 11 $\nu(\text{C}-\text{H}) \approx 3020\text{cm}^{-1}$. En RMN le proton H_1 résonne entre 2,50 et 2,65 ppm, les protons vinyliques vers 5,7 ppm pour les esters 4 et 9 et entre 5,9 et 6,3 ppm lorsque le proton est géminé avec un méthyle (7, 8, 10 et 11)*. Le méthyle géminé du chlore résonne dans tous les cas vers 1,80 ppm. La comparaison des glissements induits par le tris (dipivalométhano)europium ($\text{Eu}(\text{dpm})_3$) des esters 4, 7, 8, 10, 11 à ceux observés dans le cas du diméthyl-3,3 méthylène-2 cyclopropanecarboxylate de méthyle a permis de déterminer la stéréochimie de ces composés ; le méthyle cis du groupement CO_2Et subit en effet un glissement induit très supérieur à celui du méthyle situé en position trans. De même, les méthyles géminés du chlore des esters 5 et 6 résonnent, comme précédemment, vers 1,8 ppm et la comparaison des glissements induits par $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ sur ces méthyles permet de distinguer facilement les configurations relatives de ces deux dérivés cyclopropaniques.

Nous poursuivons actuellement l'étude du radical (cyclopropène-1 yl)-1 alkyle en utilisant d'autres voies d'accès que la chloration radicalaire : l'hydrogénation radicalaire et la transposition thermique des chlorures α -cyclopropéniques.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - G.L. Closs, *Advances in alicyclic Chemistry*, Academic Press, New York (1966).
 - 2 - M. Vincens, C. Dumont et M. Vidal, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2811 (1974) et réf. citées.
 - 3 - G. Leandri, M. Monti et M. Bertrand, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1919 (1974).
 - 4 - R.M. Rabb et P.C. Gardner, *Tetrahedron Letters*, 6197 (1968).
 - 5 - J. Meinwald, J.W. Waeeler, A.A. Nimetz et J.S. Liu, *J. org. chem.*, 30, 1038 (1965).
 - 6 - M. Vidal, A. Dussauge, M. Vincens, *Tetrahedron Letters*, 313 (1977).
 - 7 - G. Leandri, H. Monti et M. Bertrand, *Tetrahedron*, 30, 283 (1974).
 - 8 - V.R. Kartashov, V.P. Pushkarev et I.V. Bodrikov, *Zhur. org. Khim.*, 8, 24 (1972).
 - 9 - V.R. Kartashov, V.P. Pushkarev, I.V. Bodrikov et K.N. Tishkov, *Zhur. Org. Khim.*, 7, 1570 (1971).
 - 10 - C. Walling et B.B. Jacknow, *J. amer. chem. Soc.*, 82, 6108 (1960).
 - 11 - C. Walling et W. Thaler, *J. amer. chem. Soc.*, 83, 3877 (1961).
 - 12 - C. Walling, L. Heaton et D.D. Tanner, *J. amer. chem. Soc.*, 87, 1714 (1965).
 - 13 - B. Bartlett et T. Funahashi, *J. amer. chem. Soc.*, 84, 2596 (1962).
 - 14 - V.D. Pokhodenko, V.A. Bidzilya et V.A. Khizhnyi, *Doklady Akad. Nauk, SSSR*, 185, 644 (1969)
- * La configuration de la double liaison des composés 7, 8, 10 et 11 est déterminée sans ambiguïté en comparant les glissements induits par $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ observés pour les protons et les méthyles vinyliques.

(Received in France 15 April 1981)