

Un nouveau carbène ambiphile : 1' α -cyclohexylidène-cyclobutylidène.

A. TUBUL⁺, A. MEOU⁺ et M. BERTRAND⁼

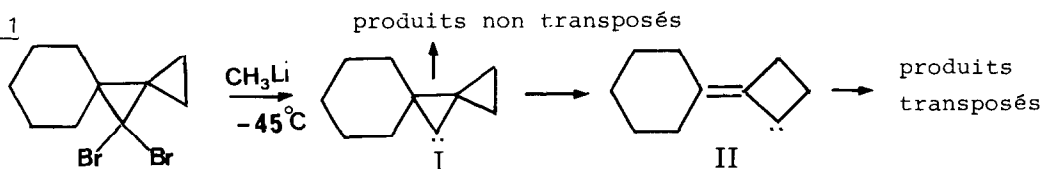
⁺ Faculté de Pharmacie, Boulevard Jean Moulin, Marseille Cédex 4 France

⁼ Laboratoire associé au CNRS, n° 109 - Université d'Aix-Marseille III, Rue Henri Poincaré, Marseille Cédex 13 France.

Summary : α -Cyclohexylidene-cyclobutylidene, a new ambiphilic carbene, undergoes addition to 1,1-diethoxyethylene and *t*.butylfumarate and insertion into activated carbon-hydrogen bonds.

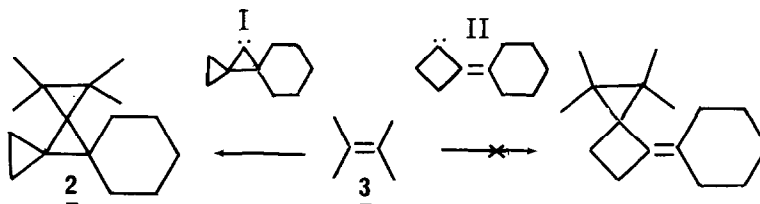
Nous avons récemment mis en évidence l'existence d'une transposition spiro [2.2] pentylidène, I \rightarrow méthylèncyclobutylidène, II lors de la réduction du dibromo-10,10 dispiro [2.0.5.1] décane 1 par les organolithiens ¹ (schéma 1).

Schéma 1



Le caractère électrophile du carbène I se traduit, par exemple, par la formation de l'adduit 2 lorsque la réduction est effectuée en présence d'oléfines telles que le tétraméthyléthylène 3. Par contre, le carbène II apparaît inerte vis à vis de ce carbure, résultat qui fait douter de son caractère électrophile (schéma 2).

Schéma 2



Selon Moss², l'activité d'un carbène vis à vis d'une oléfine est liée à la valeur du paramètre m_{Cxy} ³ (dédit des constantes σ_R et σ_I des substituants portés par le carbone). L'étude d'une série de carbènes α , de fait, permis de préciser que pour les valeurs $m_{Cxy} < 1,5$, les carbènes étaient électrophiles⁴ alors que pour certains carbènes nucléophiles, ce paramètre dépassait $2,2$ ⁵.

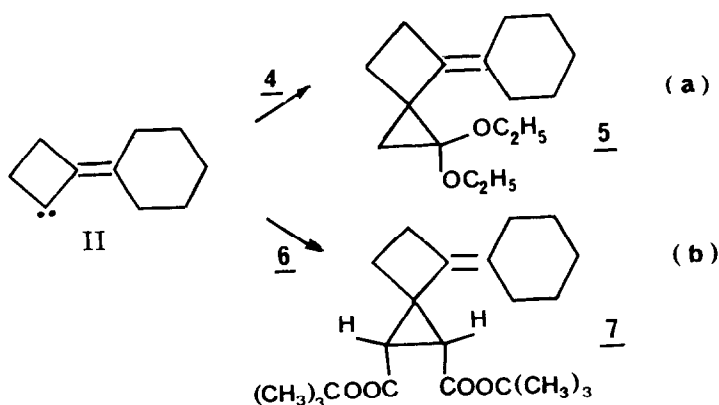
Or, il existe certainement une analogie entre le carbène II dont l'orbitale vacante est portée par un carbone lié à un système oléfinique, et un certain nombre d'autres carbènes⁶ dans lesquels l'orbitale 2p "vide" est partiellement occupée par délocalisation du système π voisin et qui présentent de ce fait une valeur $m_{Cxy} > 2,70$ ⁷, ou qui ne manifestent aucun caractère de chimio-sélectivité quelle que soit la nature de l'oléfine antagoniste^{8,9}.

L'ensemble de ces données nous a conduits à examiner le caractère nucléophile ou ambiphile du carbène II : une solution étherée de 1 a été traitée par le méthyllithium à basse température et en présence d'oléfines susceptibles d'être alimentées en électrons π (acétal de cétène¹⁰) ou appauvries par conjugaison avec un groupement électroattracteur (ester fumarique) :

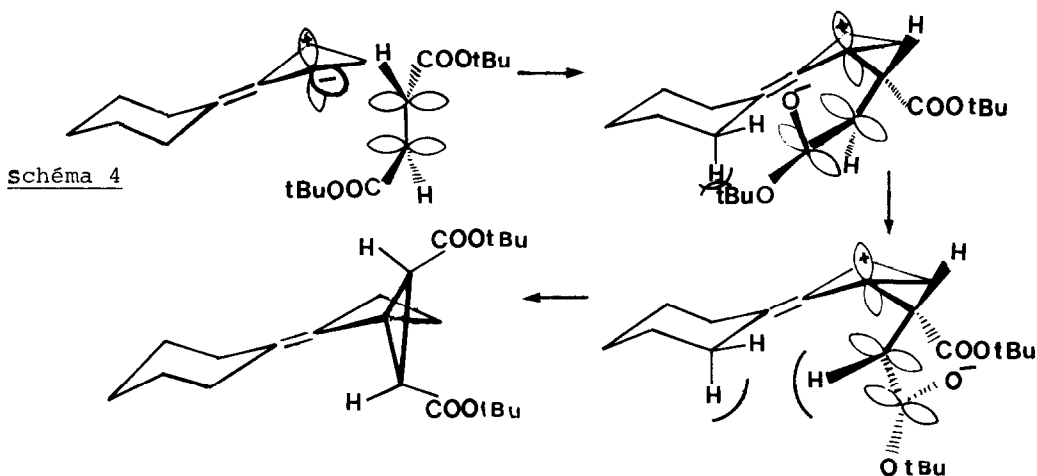
- En présence du diéthylacétal de cétène 4, l'adduit 5¹¹, issu de l'addition électrophile de II sur la double liaison, se forme avec un rendement supérieur à 70% (schéma 3a).

- Lorsque la réduction est conduite en présence de fumarate de t.butyle 6¹², on isole, à côté du diol formé par attaque de l'organolithien sur l'ester, 35% d'un adduit 7¹³, mélange des deux stéréoisomères cis (90%) et trans (10%) (schéma 3b).

schéma 3



Ce résultat indique clairement que la réaction de II sur l'ester fumarique n'est pas concertée, mais débute vraisemblablement par une addition nucléophile 1-4, suivie de la formation du cycle à trois chaînons qui place les substituants t.butoxycarbone en position cis. C'est ce qui correspond à la situation la plus confortable sur le plan stérique comme le montre l'examen des modèles moléculaires (schéma 4).



Il découle de ces expériences que l' α -cyclohexylidène-cyclobutylidène II présente vis à vis des oléfines une activité ambiphile. L'étude énergétique et cinétique de la réaction devrait permettre une approche plus théorique et la détermination de la valeur du paramètre $m_{C_{xy}}$. Eu égard aux résultats antérieurs de la littérature⁴, cette valeur devrait se situer dans la zone intermédiaire $1,50 < m_{C_{xy}} < 2,2$. Toutefois l'inertie de II vis à vis d'oléfines telles le tétraméthyléthylène 3, laisse penser que cette valeur sera plus proche de la valeur limite inférieure propre aux carbènes nucléophiles que de celle qui caractérise les carbènes électrophiles.

Etant donné le caractère exceptionnel du phénomène observé (transposition carbène électrophile — carbène ambiphile), il nous a semblé utile de révéler son existence.

Notes et Références :

- 1 - A. TUBUL, M. BERTRAND et C. GHIGLIONE, J. Chem. Research, sous presse .
- 2 - R.A. MOSS, C.B. MALLON et C.T. HO, J. Amer. Chem. Soc., 1977, 99, 4105 .
- 3 - $m_{C_{xy}} = -1,10 \sum_{xy} \sigma_R^+ + 0,53 \sum_{xy} \sigma_I - 0,31$.
- 4 - R.A. MOSS, Acc. Chem. Res., 1980, 13, 58 .
- 5 - R.A. MOSS et R.C. MUNJAL, Tetrahedron Letters, 1979, 4721 .
- 6 - R. GLEITER et R. HOFFMANN, J. Amer. Chem. Soc., 1968, 90, 5475 .
- 7 - W.W. SCHOELLER, Tetrahedron Letters, 1980, 1509 .

- 8 - V.T. YUE, J.C. COURSON, M.R. BRINKMAN et P.P. GASPAR, J. Org. Chem., 1978, 43, 4873.
- 9 - M.F. SEMMELHACK et R.J. DEFRANCO, Tetrahedron Letters, 1971, 1061.
- 10 - U. SCHÖLLKOPF et E. WISKOTT, Angew. Chem., 1963, 75, 725.
- 11 - 5 : Cyclohexylidène-4 diéthoxy-1,1 spiro [2.3] hexane :
 I.R. (film) : 3080, 1115, 1045 cm^{-1} ; M.S. m^+/e : 250 (M^+), 175 ($C_{12}H_{15}O^+$), 133 ($C_{10}H_{13}^+$) ; 1H R.M.N. (CCl_4) : δ : 0,70 (1H, d, $J = 6,5$ Hz), 1,20 (7H, t, $J = 7,5$ Hz), 1,98 (6H, m), 2,40 (2H, m), 3,60 (4H, q) ; ^{13}C R.M.N. ($CDCl_3$) : δ : 15,4 (q), 23,4 (t), 24,3 (t), 25,8 (t), 26,7 (t), 27,7 (t), 28,8 (t), 30,5 (t), 38,8 (s), 93,2 (s), 128,6 (s), 130,9 (s).
- 12 - Le fumarate de t.butyle a été choisi en raison de l'encombrement du groupe alcoyle qui gêne l'attaque de la fonction ester. Il a été préparé par action du t.butylate de lithium sur le chlorure de fumaryle à ébullition du t.butanol durant 48 heures.
 $F = 62^\circ C$; 1H R.M.N. ($CDCl_3$) : δ : 1,46 (9H, s), 6,42 (1H, s).
- 13 - 7 : Cyclohexylidène-4 dicarbo t.butoxy-1,2 spiro [2.3] hexane :
 I.R. (film) : 3020, 1735 cm^{-1} ; M.S. m^+/e : 362 (M^+ faible), 289 ($C_{18}H_{25}O_3^+$), 147 ($C_{11}H_{15}^+$), 133 ($C_{10}H_{13}^+$) ; 1H R.M.N. (CCl_4) : δ : 1,19 (2H, d, $J = 8$ Hz), 1,43 (18H, s), 1,44 (6H, m), 1,75 (2H, m), 1,84 (4H, m), 2,18 (1H, m), 2,28 (1H, m) ; ^{13}C R.M.N. ($CDCl_3$) : 7 cis : δ : 12,9 (d), 24,9 (t), 25,7 (t), 26,7 (t), 27,7 (t), 27,9 (q), 28,1 (q), 29,9 (t), 35,7 (t), 36,6 (t), 58,4 (s), 81,9 (s), 82,3 (s), 133,4 (s), 136,2 (s), 170,8 (s), 171,1 (s) ; 7 trans : δ : 13,6 (d), 15,7 (d), 28,0 (q), 82,0 (s), 82,5 (s).

(Received in France 20 June 1983)