

CYCLOPROPYLIDENECYCLANES - IV COMPORTEMENT INATTENDU DU E-TÉTRAMÉTHYL-2,2,2',2'
 BICYCLOPROPYLIDÈNE VIS À VIS D'HALOGÉNOCARBÈNES.

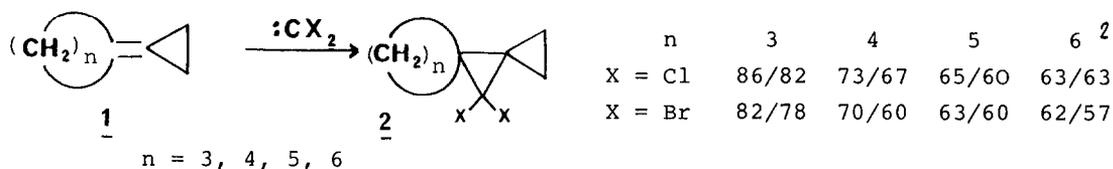
A. TUBUL[†] ET M. BERTRAND[‡]

[†] 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 : (E)-2,2,2',2'-tetramethylcyclopropylidene undergoes a double addition
 of dibromocarbene leading to a tetrabromobicyclo [5.1.0] octene deri-
 vative.

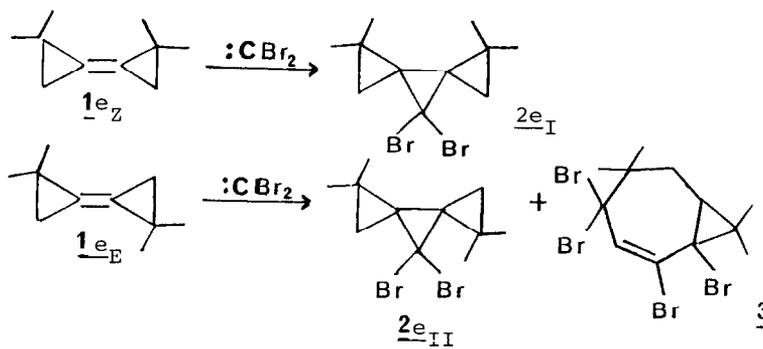
L'addition électrophile des gem-dihalogénocarbènes sur les cyclopropylidènenecy-
 clanes, 1a-d, conduit aux seuls gem-dihalogénodispiro [2.1.n.0] alcanes, 2a-d,¹
 avec de bons rendements (schéma 1)

schéma 1



Au contraire, le traitement du mélange des deux stéréoisomères du tétraméthyl-
 2,2,2',2'bicyclopropylidène, 1e, par un excès bromoforme/t.butylate de potas-
 sium, donne à côté des adduits dispiranniques 2e_I et 2e_{II}³ attendus et majori-
 taires, un dérivé tétrabromé, 3, auquel l'ensemble des données spectroscopiques
 permet d'attribuer la structure du tétrabromo-1,2,4,4tétraméthyl-5,5,8,8 bicy-
 clo [5.1.0] octène-2⁴. L'étude conduite sur chaque isomère de 1e, établit que
 seule la configuration E intervient dans le processus conduisant à 3 (10%) (sché-
 ma 2)

schéma 2

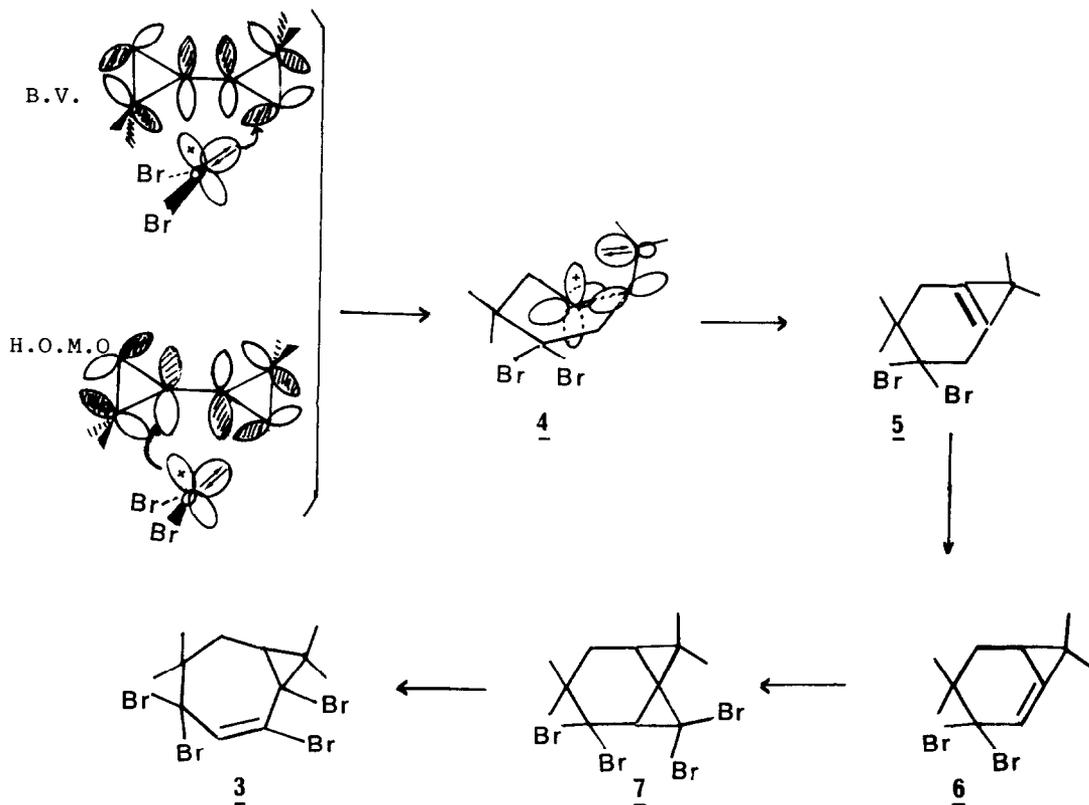


La présence de 3 ne peut être attribuée à une attaque du dibromocarbène sur 2e_{II} car le traitement de ce dernier par un excès de réactif laisse la molécule inchangée.

La formation du dérivé 3 résulte vraisemblablement d'une attaque de la molécule de substrat 1e_E avec participation de l'ensemble des noyaux cyclopropaniques.

Le schéma suivant pourrait alors être envisagé (schéma 3) :

schéma 3



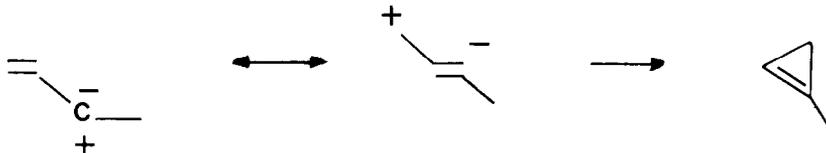
- en effet si l'orthogonalité des orbitales p de la double liaison et des orbitales courbes des cyclopropanes leur interdit toute conjugaison, il existe, dans le plan qui contient les deux cycles, une "conjugaison" entre les orbitales de Walsh décrivant le système. Ce phénomène devrait être renforcé par l'hyperconjugaison due aux groupements méthyle. L'enrichissement en densité électronique qui en résulte pourrait permettre une attaque électrophile du carbène sur un cycle dans la HOMO du système bicyclique et conjointement une attaque nucléophile du carbène sur le second cycle dans la BV du substrat.

Les recouvrements nécessaires à ces interactions sont compatibles avec l'examen des modèles moléculaires.

- l'entité dipolaire 4, issue de l'attaque du dibromocarbène sur le système

bicyclique, est l'analogie de l'un des hybrides de résonance qui décrivent les vinylcarbènes ⁵, espèces dont l'aptitude à donner des cyclopropènes est bien connue ⁶ (schéma 4)

schéma 4



- un réarrangement alkylcyclopropène \rightarrow alkylidènecyclopropane provoqué par le t. butylate de potassium ⁷ conduit alors à 6 qui additionne une nouvelle entité dibromocarbène ;

- la réorganisation du système tricyclique tendu 7^δ fournit ensuite la molécule 3 isolée en fin de réaction.

Le mécanisme postulé permet de comprendre l'absence de réactivité des cyclopropylidènecyclanes ($n > 2$) dans ce type d'addition que seule la "conjugaison" des deux cyclopropanes coplanaires rend possible. Il permet, également, d'expliquer la différence de comportement des deux isomères le_Z et le_E : l'attaque électrophile des orbitales courbes du cyclopropane est favorisée sur la liaison porteuse d'un gem-diméthyle dont le pouvoir nucléophile est augmenté ; mais dans l'isomère Z, l'approche planaire est considérablement gênée par la présence du second couple de méthyles portés par le deuxième cycle : l'attaque de la liaison courbe ne se fait pas.

Les auteurs remercient Monsieur le Professeur Santelli ainsi que le rapporteur de cet article pour leurs critiques constructives.

NOTES ET REFERENCES

- 1 - M. BERTRAND, A. TUBUL et C. GHIGLIONE, J. Chem. Research, (S), 251, (1983)
- 2 - La gem-dihalogénocyclopropanation des différents cyclopropylidènecyclanes a été effectuée soit en phase homogène (pentane/t.butylate de potassium/haloforme) soit par transfert de phase en utilisant la soude aqueuse en présence de T.E.B.A.

Le premier chiffre du Tableau I concerne les rendements obtenus par la première méthode (durée 2 heures) ; le second, ceux donnés par la méthode en système biphasique.

- 3 - 2e_I et 2e_{II} : dibromo-4,4 tétraméthyl-1,1,6,6 dispiro [2.1.2.0] heptane
¹H_{RMN}CCl₄ : δ = 0,62 (2H,d., J=4 Hz) ; 0,92 (2H,d.) ; 1,11 (3H,s.) ;
 1,18 (3H,s.) ; 1,40 (3H,s.) ; 1,43 (3H,s.)
¹³C_{RMN}CDCl₃ : δ = 21,1 (t.) ; 22,0 (q.) ; 22,3 (q.) ; 22,9 (t.) ; 24,3 (q.)

$\delta = 25,4$ (q.) ; $27,1$ (s.) ; $38,0$ (s.) ; $40,0$ (s.) ; $40,8$ (s.) ;
 $42,3$ (s.)

$m^+/e = 295/293/291$; 41 (100).

4 - 3 = Tétrabromo-1,2,4,4 tétraméthyl-5,5,8,8 bicyclo [5.1.0] octène-2.

$^1\text{H}_{\text{RMN}}_{\text{CDCl}_3}$: $\delta = 0,8$ (1H, dd., $J = 8,5$, $J' = 4,5$ Hz) ; $0,96$ (s., 3H) ;
 $1,08$ (3H, s.) ; $1,30$ (3H, s.) ; $1,32$ (3H, s.) ;
 $1,80$ (1H, dd., $J = 8,5$, $J' = 1,0$ Hz) ; $1,86$ (1H, dd.,
 $J = 4,5$, $J' = 1$ Hz) ; $6,10$ (1H, s.).

$^{13}\text{C}_{\text{RMN}}_{\text{CDCl}_3}$: $\delta = 16,9$ (s.) ; $21,3$ (d.) ; $22,1$ (t.) ; $22,7$ (q.) ;
 $23,0$ (q.) ; $26,6$ (q.) ; $29,6$ (q.) ; $32,3$ (s.) ;
 $39,5$ (s.) ; $56,9$ (s.) ; $135,7$ (d.).

m^+/e : Heptuplet centré 480 ; 159 (100) ; $239/241$ (25).

- 5 - W. Le NOBLE, "Highlights of Organic Chemistry", M. DEKKER, New-York, (1974), p. 577.
- 6 - G.L. CLOSS et L.E. CLOSS, J. Amer. Chem. Soc., 83, 2015, (1961).
- 7 - R. KÜSTER, S. ARORA et P. BINGER, Synthesis, 322, (1971).
- 8 - J. HATEM et B. WÄGELL, Tetrahedron Letters, 2069, (1971).

(Received in France 25 December 1983)