

TRANSPOSITION SIGMATROPIQUE DE CETONES
 α -CYCLOPROPENIQUES EN MILIEU ACIDE

Maurice Vincens, Claude Dumont, Michel Vidal

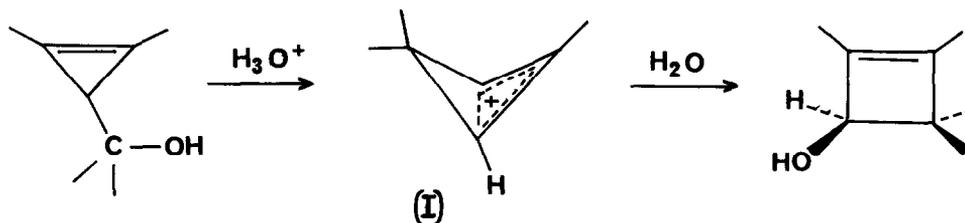
Laboratoire d'Etudes Dynamiques et Structurales de la Sélectivité (LEDSS IV)
B.P. 68 ; 38402 Saint Martin d'Hères Cédex, France.

Abstract.

In protic media 1-acyl 2-cyclopropene derivatives undergo a highly selective ring expansion reaction leading to cyclobutenes. This homoallylic 1-(2-cyclopropenyl) 1-hydroxy-ethylium cation rearrangement is an excellent approach to difunctional cyclobutene derivatives.

La protonation des cyclopropène-2 yl alkyl cétones constitue, a priori, une bonne voie d'accès au cation homoallylique cyclopropène-2 yl méthylium, structure limite de la cétone protonée qui par réarrangement doit conduire, dans des conditions expérimentales assez douces, aux dérivés cyclobuténiques difonctionnels dont la synthèse reste actuellement délicate.

Lorsque le substrat cyclopropénique n'est pas fonctionnalisé en position homoallylique par un groupe à caractère basique, en milieu acide, on observe en général l'attaque électrophile de la double liaison et l'ouverture du cation cyclopropanique intermédiaire par un processus disrotatoire (1 à 5). La réactivité du cation cyclopropène-2 yl méthylium a fait l'objet d'un certain nombre d'études : obtenu par ouverture en milieu acide de l'un des cycles des bicyclopropényles, il conduit au bicyclo [2.2.0] hexadiène-2,5 (benzène de Dewar)(6,7). Par ailleurs les (cyclopropène-2 yl)-2 propanol-2, traités en milieu acide, se réarrangent en cyclobutène-2 ols avec un excellent rendement (8).

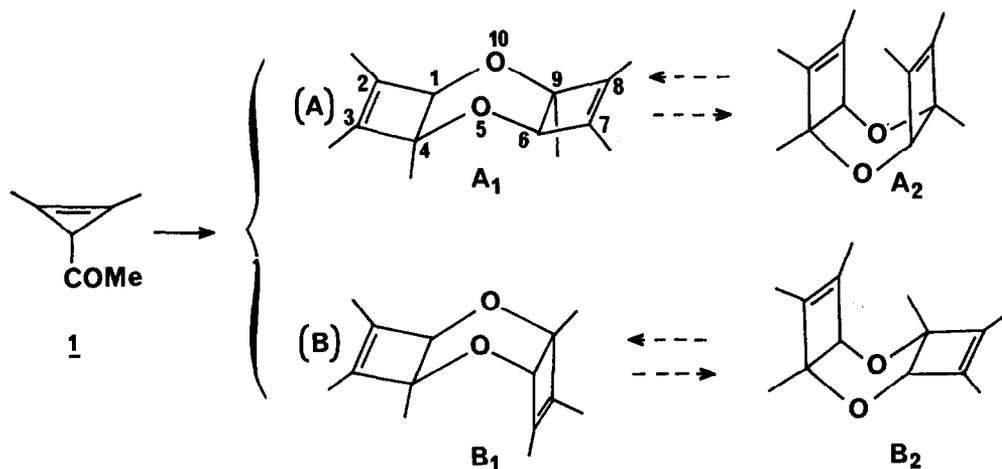


L'intermédiaire I que nous avons antérieurement décrit comme un cation homoaromatique (8) a également été envisagé lors de la solvolysse de tosylates aromatiques α -cyclopropéniques (9), de la réduction en milieu acide de Lewis des alcools homologues (10) et de

la solvolyse en milieu fortement ionisant des dérivés gem-dichlorés en position homoallylique (11). Par contre l'ion (cyclopropène-2 yl)-1 hydroxy-1 éthylum est totalement inconnu ; dans une première étape, il nous a paru nécessaire de préciser les conditions de formation de ce cation et d'étudier son évolution en présence et en l'absence de nucléophile.

- Cétones cyclopropéniques en milieu acide et en l'absence de nucléophile

La (diméthyl-2,3 cyclopropène-2) yl méthyl cétone 1 et la (méthyl-2 tertio-butyl-3 cyclopropène-2) yl méthyl cétone 2 soumises à l'action de l'acide paratoluènesulfonique en solution $10^{-1}M$ dans le benzène à $10^{\circ}C$, conduisent respectivement à un mélange d'éthers isomères tricycliques dans les proportions suivantes : $\frac{4}{5} = \frac{7}{3}$ et $\frac{6}{7} = 1$. Ces dérivés, obtenus avec un rendement de 90 et 50 %, ont été isolés par CPG à basse température ($40^{\circ}C$). L'attribution de structure est fondée sur la spectrométrie de masse (dans le cas de 4 et 5 la masse $M = 220$ correspond bien à une "dimérisation apparente" de la cétone initiale 1), l'analyse et l'ensemble des données RMN et IR.



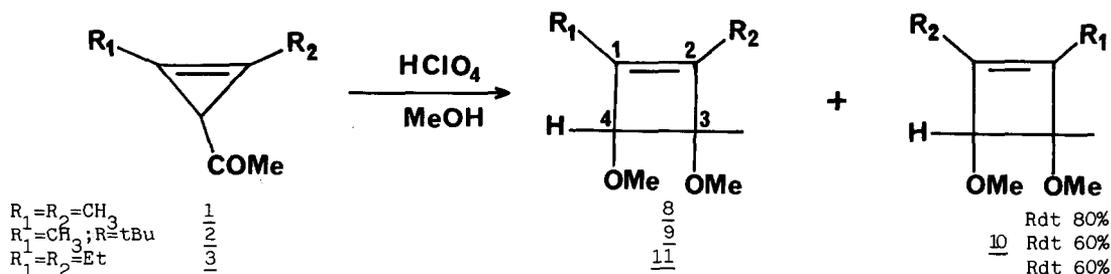
. La RMN 1H de 4 et 5 traduit la symétrie élevée de ces composés : les méthyles vinyliques présentent le même déplacement chimique et les glissements induits par $Eu(FOD)_3$ (12) sur ces protons sont également identiques. Ces résultats impliquent que les méthyles tête de pont soient portés par les carbones 4 et 9 (ou 1 et 6) et non 1 et 9 (ou 4 et 6).

. Deux configurations A et B peuvent être a priori envisagées. Dans 4 les glissements induits par $Eu(FOD)_3$ sur les déplacements chimiques des méthyles vinyliques et allyliques sont du même ordre de grandeur alors que dans l'isomère 5 le rapport des pentes des courbes $\Delta\delta \text{ ppm} = f([\text{diéther}]/[Eu(FOD)_3])$ $\Delta Me_{-}/\Delta Me_{4et9}$ est de 0,25. Une telle différence de propriété serait en accord avec deux conformations bloquées A_1 (4) et A_2 (5) ; cependant une étude RMN avec variation de température ne nous a pas permis de confirmer cette hypothèse. Compte tenu du fait que dans le cas de 5 les données expérimentales n'excluent pas la configuration B et qu'il est par ailleurs difficile d'interpréter la formation d'un seul épimère, les configurations A et B sont attribuées respectivement à 4 et 5.

IR éther 4 et 5 $\nu_{C=C}$:1690 cm^{-1} ν_{C-O} :1070 et 1140 cm^{-1} éther 6 et 7 $\nu_{C=C}$:1675 cm^{-1} ν_{C-O} :1050 cm^{-1}
 RMN¹H 60MHz (CCl₄/TMS) éther 4 et 5 $\delta(O-C-H)$ =3,87ppm, s large, 2 et $\delta(=Me)$ =1,58ppm, s large, 12; $\delta(Me)$ =1,16ppm, s large, 6; $^4J(H-CH_3)$ < 1Hz et $^5J(CH_3)_2-(CH_3)_3 \approx 1\text{Hz}$; (C₆D₆/TMS: éther 4 $\delta(O-C-H)$ =4,31ppm: éther 5 : 4,15ppm)- éther 6 et 7 $\delta(O-C-H)$ =4ppm, s, 2; $\delta(Me=)$ =1,70ppm, s, 6; $\delta(Me)$ =1,18ppm, s, 6 ; δtBu =1,10ppm, s, 18.

- Cétones cyclopropéniques en milieu acide et en présence d'un nucléophile

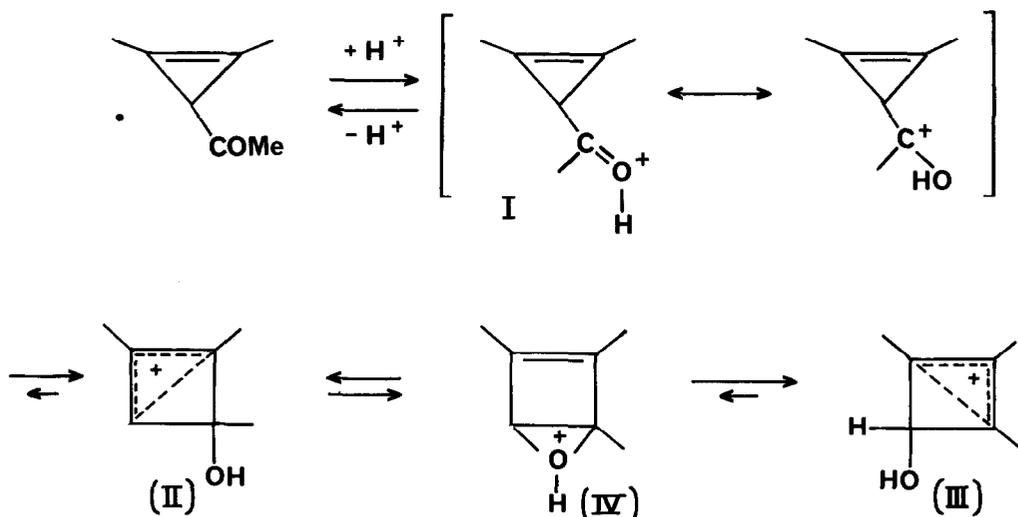
Les (dialkyl-2,3 cyclopropène-2)yl méthyl cétones 1 à 3 soumises à l'action des acides perchlorique ou paratoluènesulfonique 10⁻¹M dans MeOH à 0°C conduisent aux diméthoxycyclobutènes 8 à 11.



Les attributions de structure sont fondées sur la spectrométrie de masse, l'infrarouge ($\nu_{C=C}$ = 1660 cm^{-1} et ν_{C-O} = 1070 cm^{-1}) et la RMN¹H (en particulier les valeurs de $^3J_{H_4}-(CH_3)_1$ et $^5J_{H_4}-(CH_3)_2$) (8). L'étude des glissements induits par Eu(FOD)₃ pour le composé 8 montre que les deux groupes OCH₃ présentent une relation trans par rapport au cycle : les protons de Me₃ subissent un déplacement induit du même ordre de grandeur que celui de H₄ ; ce qui est incompatible avec une relation cis des deux groupes méthoxy : dans cette hypothèse en effet on peut prévoir que $\Delta Me_3/\Delta H_4 \ll 1$.

éther 8 RMN¹H (CCl₄-TMS-60MHz) δ_{H_4} = 3,78ppm, m, 1; $\delta(=CH_3)$ = 1,58ppm, s large, 6 ; δCH_3 = 1,14ppm, s large, 3 ; $\delta(O-Me)$ = 3,18ppm, s, 3 et 3,32ppm, s, 3-(CDCl₃-TMS-250MHz) : $^4J_{H_4}-(CH_3)_1$ = 0,8Hz; $^5J_{H_4}-(CH_3)_2$ =1,6Hz; $^5J(CH_3)_1-(CH_3)_2$ =1Hz ; $^4J_{H_4}-(CH_3)_3$ = 0 - déterminés par double irradiation- éther 9 [et 10] RMN¹H δ_{H_4} = 3,63ppm, q, 1 [3,86ppm]; $^4J_{H_4}-(CH_3)_2$ = 0,8Hz [$^5J_{H_4}-(CH_3)_1$ =1,7Hz] ; $\delta(CH_3=)$ = 1,68ppm, d, 3 [1,60ppm]; δCH_3 = 1,16ppm, s, 3 [1,15ppm] ; δtBu =1,10ppm, s, 9 [1,07ppm] ; δOCH_3 =1,15 et 1,32ppm, s, 3 et 3 [3,12 et 3,31ppm]-éther 11 RMN¹H δ_{H_4} = 3,83ppm, m, 1 ; δCH_2CH_3 = 2,09ppm, q, 4 ; 1,05 et 1,07ppm, t, 6 ; δCH_3 = 1,22ppm, s large, 3 ; δOCH_3 = 3,14 et 3,31ppm, s, 3 et 3.

Conclusion. L'étape primaire de la réaction est évidemment la protonation du carbonyle ; la transposition du cation (cyclopropène-2 yl)-1 hydroxy-1 éthylum (I) en ion cyclobuténum (II) est alors très rapide. Il est probable que ce cation s'équilibre ensuite avec son isomère III ; cette hypothèse est justifiée par le fait que le dichloro-3,4 diméthyl-3,4 cyclobutène, traité par SbF₅ à basse température conduit uniquement à l'ion chloro-4 diméthyl-1,2 cyclobutène-2 ylium et non à l'ion chloro-4 diméthyl-1,4 cyclobutène-2 ylium (13) ; les auteurs proposent comme intermédiaire un ion chloronium analogue de IV.



- En l'absence de nucléophile, les cations II et III peuvent se dimériser pour conduire aux hétérocycles 4 à 7 ; compte tenu de la réactivité de ces intermédiaires (14) il est cependant possible que la formation de ces diéthers soit due à la réaction directe de II ou III sur la cétone.

- Lorsque la catalyse acide est réalisée dans le méthanol on observe uniquement la formation des diméthoxy-3,4 cyclobutène-1 avec des rendements supérieurs à 60% ; ces diéthers proviennent de la stabilisation des cations II et III par réaction sur le solvant ou de la transposition d'un hémiacétal formé dans une étape primaire.

L'agrandissement de cycle des cétones cyclopropéniques en milieu acide semble donc constituer une excellente voie d'accès aux dérivés cyclobuténiques difonctionnels. Nous poursuivons actuellement ce travail par l'étude, à basse température et en milieu superacide, des intermédiaires réactionnels.

BIBLIOGRAPHIE

- 1- G.L. CLOSS *Advances in alicyclic chemistry*, Academic Press, New-York (1966)
- 2- G.A. KUDRYAVTSEVA, O.A. NESMEYANOVA, *Izvest. Akad. Nauk*, 10, 2357 (1974)
- 3- T. SHIRAFUJI, H. NOZAKI ; *Tetrahedron*, 29, 77, (1973)
- 4- P. WOLF, R. BRESLOW, *Molecular Rearrangements Wiley (Interscience)* p. 257 (1963)
- 5a-K.C. BISHOP, *Chem. Rev.* 76, 461 (1976)
- b-P.R. SCHLEYER, T.M. SU, M. SAUNDERS, J.C. ROSENFELD, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 5174 (1969)
- 6a-R. WEISS, C. SCHLIERF, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 811 (1971)
- b-R. WEISS, S. ANDRAE, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 150 (1973)
- c-R. WEISS, S. ANDRAE, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 152 (1973)
- 7a-I.J. LANDHEER, W.H. de WOLF, F. BICKELHAUPT, *Tetrahedron Letters*, 2813 (1974)
- b-W.H. de WOLF, I.J. LANDHEER, F. BICKELHAUPT, *-ibid-*, 179 (1975)
- c-I.J. LANDHEER, W.H. de WOLF, F. BICKELHAUPT, *-ibid-*, 349 (1975)
- d-F.C. PEELEN, G.G.A. RIETWELD, I.J. LANDHEER, W.H. de WOLF, F. BICKELHAUPT, *-ibid-*, 4187 (1975)
- 8a-M. VINCENS, M. VIDAL, P. ARNAUD, *C.R. Acad. Sci. France*, 271, 1190 (1970)
- b-M. VINCENS, C. DUMONT, M. VIDAL, *Bull. Soc. Chim.*, II, 59 (1984)
- 9- R. BRESLOW, J. LOCKHART, A. SMALL, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 2793 (1962)
- 10-W.J. GENSLER, J.J. LANGONE, M.B. FLOYD, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 3828 (1971)
- 11-A.E. FEIRING, J. CIABATTONI, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 5113 (1972) et 95, 5266 (1973)
- 12-C. DUMONT, M. VINCENS, M. VIDAL, *Bull. Soc. Chim.*, 2811 et 2819 (1974)
- 13-G.A. OLAH, J.S. STARAL, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 6290 (1976)
- 14-R. CRIGEE, W. EBERIUS, H.A. BRUNE, *Chem. Ber.* 101, 94 (1968).

(Received in France 3 March 1986)