

## ANALYSE CONFORMATIONNELLE THEORIQUE DU CYCLOPROPANECARBALDEHYDE, DE LA CYCLOPROPYLMETHYLCETONE ET DES METHYL-2 CYCLOPROPYL-1 (METHYL) CETONES *CIS* ET *TRANS*

M. PELISSIER, A. SERAFINI, J. DEVANNEAUX et J-F. LABARRE\*

Laboratoire Associé au C.N.R.S. n° 160, Université Paul Sabatier,  
38, rue des 36 Ponts, 31-Toulouse, France

et

J-F. TOCANNE

Laboratoire Associé au C.N.R.S. n° 160 Université Paul Sabatier,  
84, rue Saint-Michel, 31-Toulouse, France

(Received in France 23 March 1971; Received in UK for publication 2 April 1971)

**Abstract**— A SCF-LCAO-MO calculation, carried out on cyclopropylcarboxaldehyde (I), cyclopropylmethylketone (II) and *cis* and *trans*-2-methylcyclopropylmethylketones (III and IV) (Chart 1) shows that (a) I, II and IV are only in *s-cis* and *s-trans* conformations, the *s-cis* form being favoured over the *s-trans* by 0.8 kcal/mole for I and by 1.6 kcal/mole for II and IV; (b) molecule III, of *cis* configuration, exists in *s-cis* and *gauche* conformations (Chart 10) with the former very predominant.

DEPUIS la mise en évidence en 1964 par Bartell *et al.*<sup>1</sup> de conformations privilégiées dans le cyclopropanecarbaldéhyde (I) et la cyclopropylméthylcétone (II), un certain nombre d'études physico-chimiques et théoriques ont été consacrées à l'analyse conformationnelle de ces molécules et d'isologues diversement substitués (Fig 1).

L'impression générale qui se dégage de l'ensemble de ces travaux laisse à penser que le problème ainsi posé n'est pas aujourd'hui parfaitement résolu: qu'il nous suffise à cet égard de souligner ici quelques-unes des ambiguïtés et des contradictions qui apparaissent à la lecture de la littérature sur le sujet.

Karabatsos et Hsi<sup>2</sup> déduisent d'une étude par RMN du cyclopropanecarbaldéhyde (I) que celui-ci doit être le siège d'un équilibre entre les conformations *s-trans* (Ib) et *gauche* (Ic) (Fig 2), l'existence d'une forme *s-cis* (Ia) devant pour eux être écartée (par analogie avec les résultats obtenus antérieurement pour divers cycloalkanecarbaldéhydes). La différence d'énergie entre les conformations (Ib et Ic) serait alors de l'ordre de 1.5 kcal/mole.

Ces conclusions sont en contradiction avec les résultats, obtenus par Bartell *et al.*<sup>1,3</sup> au moyen de la diffraction électronique, qui permettent de conclure à l'existence d'un équilibre entre les formes *s-cis* (Ia) et *s-trans* (Ib) dans les proportions respectives de 55% et de 45% à 10% près. Il est intéressant de noter en outre que cette même étude apporte une première estimation de la barrière de rotation intramoléculaire qui se situerait à une valeur supérieure à 2.5 kcal/mole.

La toute récente étude du cyclopropanecarbaldéhyde (I), effectuée par Voltrauer et Schwendeman au moyen de la spectroscopie de micro-onde,<sup>4</sup> confirme la position

\* à qui doit être adressée toute correspondance.

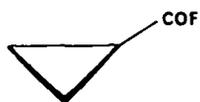
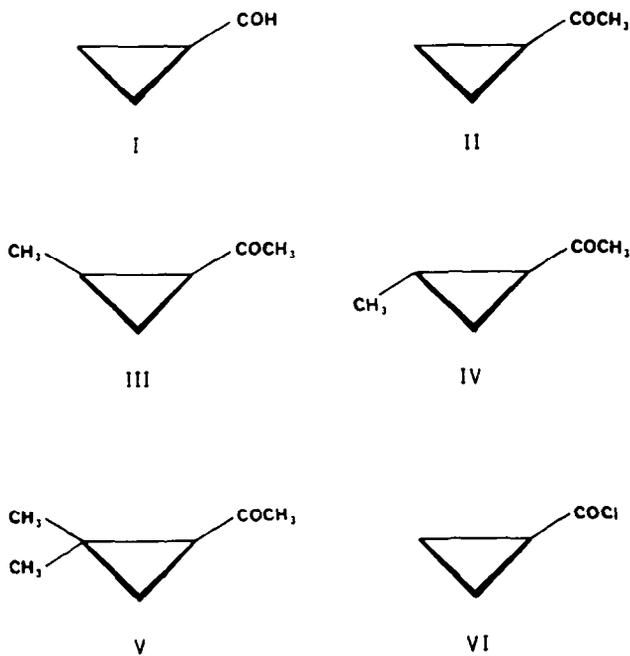
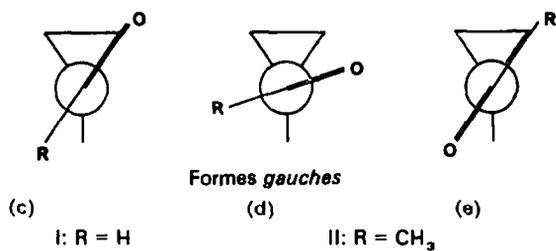
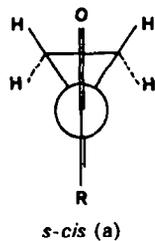
VII  
FIG 1

FIG 2

des précédents auteurs en ce sens qu'elle permet d'attribuer des poids sensiblement équivalents aux formes *s-cis* (Ia) et *s-trans* (Ib) (la forme *s-trans* étant toutefois dans ce cas très légèrement favorisée). Elle permet en outre d'assigner de manière très précise à la barrière de rotation la valeur  $(4.43 \pm 0.41)$  kcal/mole, le maximum de la courbe d'énergie étant observé pour un angle de rotation  $\theta = 86.5^\circ$  (l'origine  $\theta = 0^\circ$  correspondant à la forme *s-trans* Ib). Les moments dipolaires obtenus par effet Stark des formes *s-cis* (Ia) et *s-trans* (Ib) seraient respectivement égaux à  $(2.74 \pm 0.01)$  et  $(3.26 \pm 0.01)$  Debye.

Il résulte donc de ce qui précède qu'une certaine ambiguïté paraît exister quant à la nature de l'équilibre conformationnel dont la molécule de cyclopropanecarbaldéhyde (I) est le siège. La Chimie Théorique s'avère dans un pareil cas une méthode d'investigation précieuse. En effet, une molécule telle que le cyclopropanecarbaldéhyde (I), dans sa simplicité toute relative, est susceptible d'un calcul de structure électronique conduisant à une expression de son énergie totale E, pour autant qu'une géométrie suffisamment précise en ait été proposée. L'examen de la forme de la courbe d'énergie totale de cette molécule, en fonction de ses conformations, doit permettre d'apporter des arguments en faveur de l'une ou de l'autre des observations expérimentales.

C'est en cela que l'application par Hoffmann<sup>5</sup> de la méthode EHT à la molécule de cyclopropanecarbaldéhyde (I) a permis de clarifier quelque peu le problème posé: ce calcul montre que la courbe d'énergie de cette molécule ne présente bien, dans l'intervalle  $(0 < \theta < 180^\circ)$ , que les deux minimums correspondant aux formes *s-cis* (Ia) et *s-trans* (Ib), la barrière de rotation calculée étant alors de 5.6 kcal/mole et la différence d'énergie  $\Delta G^\circ = E(\text{Ia}) - E(\text{Ib})$  étant de l'ordre de +1.5 kcal/mole: la forme *s-trans* serait donc, d'après ce calcul, beaucoup plus stable que la forme *s-cis*. Si ces résultats—en ce qui concerne la barrière de rotation  $\Delta G^\ddagger$ —sont en accord avec ceux obtenus par Bartell et Guillory d'une part et Voltrauer et Schwendeman d'autre part, ils diffèrent sensiblement de ceux-ci en ce qui concerne l'amplitude de  $\Delta G^\circ$ .

La situation est encore sensiblement moins claire dans le cas de la cyclopropyl-méthylcétone (II, Fig 1). On retrouve ici encore deux tendances principales:

la première, due à Bartell *et al.*<sup>6</sup> fait apparaître une prédominance (80%) de la forme *s-cis* (IIa; Fig 2) en équilibre avec les formes *s-trans* (IIb) et gauche (IIc), celles-ci ne pouvant d'ailleurs être départagées par diffraction électronique. Il est à noter que la forme (IId) n'a pas été retenue par Bartell *et al.*;

la seconde est due à Arnaud *et al.*<sup>7</sup> qui ont abordé le problème par RMN: excluant de leur raisonnement toute possibilité d'existence d'une forme *gauche*, ils postulent celle d'un équilibre entre les formes *s-cis* (IIa) et *s-trans* (IIb) et obtiennent par le calcul la proportion (70–30%) entre ces deux conformations. Cette même méthode, appliquée à la diméthyl-2,2 cyclopropyl-1 (méthyl) cétone (V; Fig 1), conduit les mêmes auteurs (dans les mêmes hypothèses conformationnelles) à un résultat identique au précédent quant à la proportion des conformations en équilibre. Cette identité paraît surprenante, car, comme nous le verrons plus loin, une forme *s-trans* dans une telle molécule paraît hautement improbable par suite des interactions considérables qui apparaissent entre les groupements méthyle dans cette conformation; c'est d'ailleurs ce que montre avant tout calcul un examen des modèles moléculaires de Dreiding.

Le problème de l'analyse conformationnelle des composés (I à IV; Fig 1), ainsi

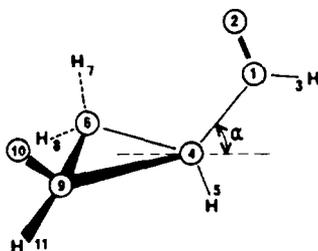
d'ailleurs que celui des halogénures d'acide (VI et VII)—qui ont fait l'objet d'études récentes<sup>6, 8, 9</sup>—*mérite donc d'être abordé dans son ensemble* par une méthode semi-empirique de calcul qui permette d'estimer avec une certaine sûreté les paramètres auxquels conduisent les techniques d'observation utilisées.

Ce mémoire a pour objet de rapporter les résultats d'un tel calcul effectué dans le cas des molécules (I à IV). En dépit du premier résultat qualitativement satisfaisant auquel Hoffmann était parvenu à propos du cyclopropanecarbaldéhyde (I), il nous a paru préférable d'utiliser pour notre part la méthode SCF-LCAO-MO dans l'approximation INDO de Pople *et al.*<sup>10</sup>. Il s'avère en effet que si la méthode de Hückel généralisée (EHT) conduit parfois à des résultats aussi bons—voire meilleurs<sup>11, 12</sup>—que la méthode INDO lors de l'estimation d'une barrière de rotation, il paraît préférable d'utiliser la seconde méthode quand on désire atteindre un ensemble de paramètres ( $\Delta G^\ddagger$ ,  $\Delta G^\circ$ , moment dipolaire) du type de celui qui nous préoccupe ici. La méthode INDO a de plus l'avantage d'être auto-cohérente, mais il faut bien noter, en contre-partie, qu'elle présente l'inconvénient de ne pouvoir traiter que les éléments de la première période de la classification, ce qui exclut bien évidemment en particulier l'étude de la molécule (VI; Fig. 1).

Signalons enfin que tous nos calculs ont été effectués dans le cadre des paramétrisations originales<sup>10</sup> à l'aide d'un ordinateur IBM 360-75.

#### A. Le cyclopropanecarbaldéhyde (I)

La géométrie retenue<sup>3</sup> est présentée dans la Fig 3.



I Cyclopropanecarbaldéhyde

angles		distances (Å)	
$\alpha$	59°	C <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	1,49
C C H	117°	C <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	1,507
C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> O <sub>2</sub>	122°	C <sub>3</sub> C <sub>4</sub>	
		C <sub>4</sub> C <sub>1</sub>	
		C <sub>1</sub> O <sub>2</sub>	1,216
		C <sub>2</sub> H <sub>7</sub>	1,115

FIG 3

La courbe donnant la variation de l'énergie en fonction de l'angle  $\theta$  de rotation autour de la liaison C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub> ( $\theta = 0^\circ$  correspondant à la forme *s-cis*) est rapportée dans la Fig 4 et l'on voit qu'elle ne présente que deux minimums correspondant aux formes *s-cis* (Ia) et *s-trans* (Ib; Fig 2). Ce résultat est en parfait accord avec ceux des références<sup>3-5</sup> et paraît exclure la forme *gauche* invoquée par Karabatsos et Hsi.<sup>2</sup>

La barrière de rotation autour de la liaison  $C_1-C_4$  est de 5.4 kcal/mole (pour un angle  $\theta = 96^\circ$ ) et la différence d'énergie  $\Delta G^\circ$  vaut  $-0.8$  kcal/mole: la forme *s-cis* (Ia) serait donc plus stable que la forme *s-trans* (Ib). La barrière de rotation calculée est en bon accord avec celle (4.43 kcal/mole) proposée par Voltrauer et Schwendeman.<sup>4</sup> En revanche, l'accord n'est pas parfait en ce qui concerne le signe et l'amplitude de  $\Delta G^\circ$  (expérimentalement:  $(+29 \pm 57)$  cal/mole,<sup>4</sup>) mais il est à noter que le résultat INDO ( $-0.8$  kcal/mole) est plus proche de l'expérience que celui obtenu par Hoffmann ( $+1.5$  kcal/mole).<sup>5</sup>

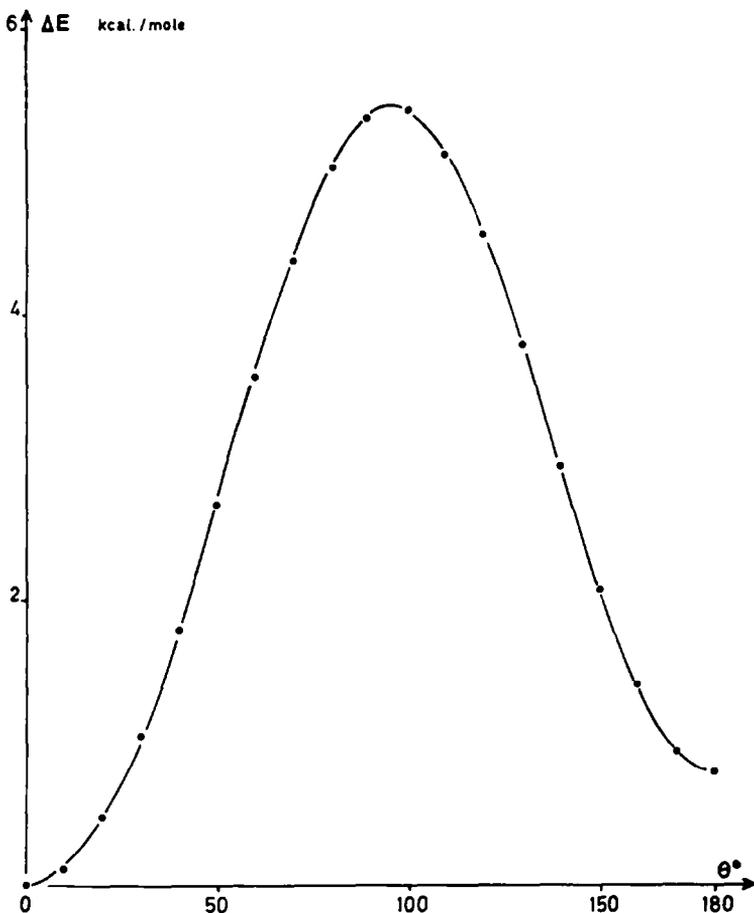


FIG 4

Les moments dipolaires calculés pour les formes *s-cis* (Ia) et *s-trans* (Ib) sont respectivement égaux à 2.61 et 2.90 Debye, les valeurs expérimentales étant, rappelons-le, 2.74 et 3.26 Debye. Une telle comparaison de la théorie et de l'expérience paraît très satisfaisante quand on sait qu'une méthode non-empirique du type *ab initio* permet de reproduire dans les meilleurs cas le moment dipolaire d'une molécule à environ 10% près.

\* Cette valeur est quasiment identique à celle,  $86.5^\circ$ , proposée par Voltrauer et Schwendeman<sup>4</sup> qui avaient choisi pour origine des  $\theta$  la forme *s-trans*.

En outre, le programme que nous avons utilisé comporte une partie originale (due à C. Leibovici) relative au calcul des termes d'interaction entre atomes liés et non liés. L'examen de la matrice d'interaction ainsi calculée fait apparaître que la barrière de rotation intramoléculaire est essentiellement due à une variation de l'énergie des liaisons chimiques de la molécule, tandis que la différence  $\Delta G^\circ$  d'énergie entre les deux conformations privilégiées serait le fait d'une différence des énergies d'interaction entre atomes non liés.

Le Tableau 1 rassemble les variations des termes d'interaction; nous nous sommes volontairement limités à ceux qui présentent une signification certaine, compte tenu de la précision de la méthode de calcul.

### B. La cyclopropylméthylcétone (II)

La Fig. 5 rassemble les données relatives à la géométrie que nous avons utilisée.<sup>3,6</sup>

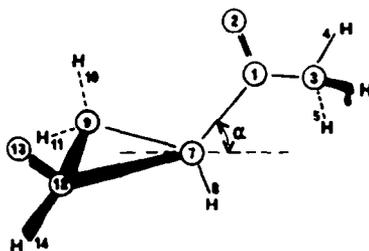
Ce calcul a été conduit pour les deux conformations suivantes du groupement méthyle (Fig. 6):

La conformation A, la plus probable d'après la littérature, dans laquelle une liaison (C—H) éclipse la liaison (C=O);

La conformation B, qui ne peut être exclue *a priori*,<sup>18</sup> dans laquelle une liaison (C—H) se présente en position *anti* par rapport au (C=O).

Les courbes d'énergie sont rapportées sur la Fig. 7 qui appelle les remarques essentielles suivantes:

(1) La conformation *éclipsée* A n'est que 0,6 kcal/mole plus stable que la forme *anti* (B) et il ne paraît donc pas raisonnable d'exclure toute possibilité d'existence de la forme *anti* dans la cyclopropylméthylcétone (II).



II Cyclopropylméthylcétone

angles		distances (Å)	
$\alpha$	59°	C <sub>1</sub> C <sub>7</sub>	1,51
C C H	117°,1	C <sub>1</sub> C <sub>7</sub>	1,49
C <sub>1</sub> C <sub>7</sub> O <sub>2</sub>	122°	C <sub>1</sub> C <sub>7</sub>	1,507
C <sub>7</sub> C <sub>9</sub> C <sub>11</sub>	117°,5	C <sub>7</sub> C <sub>11</sub>	
		C <sub>7</sub> C <sub>12</sub>	
		C <sub>7</sub> O <sub>2</sub>	1,216
		C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	1,126
		C <sub>7</sub> H <sub>10</sub>	1,115

FIG 5

TABLEAU I

	$E(\theta = 105^\circ) - E(\theta = 0^\circ)$ (en $10^{-4}$ u.a.)	$E(\theta = 180^\circ) - E(\theta = 0^\circ)$ (en $10^{-4}$ u.a.)
<b>Energies atomiques</b>		
C <sub>1</sub> C <sub>1</sub>	-7	-24
O <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	+31	+4
H <sub>3</sub> H <sub>3</sub>	—	+13
C <sub>4</sub> C <sub>4</sub>	-4	-7
H <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	+51	+36
C <sub>6</sub> C <sub>6</sub>	—	-7
H <sub>7</sub> H <sub>7</sub>	-17	-20
H <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	—	+9
C <sub>9</sub> C <sub>9</sub>	-32	-7
H <sub>10</sub> H <sub>10</sub>	-24	-20
H <sub>11</sub> H <sub>11</sub>	—	+9
<b>Energies d'interaction entre atomes liés</b>		
C <sub>1</sub> O <sub>2</sub>	-68	+21
C <sub>1</sub> H <sub>3</sub>	-9	-20
C <sub>1</sub> C <sub>4</sub>	+203	+26
C <sub>4</sub> C <sub>6</sub>	-155	-9
C <sub>4</sub> C <sub>9</sub>	-116	-9
C <sub>6</sub> C <sub>9</sub>	+117	+12
C <sub>4</sub> H <sub>5</sub>	+93	—
<b>Energies d'interaction entre atomes non liés</b>		
C <sub>1</sub> H <sub>5</sub>	-25	—
C <sub>1</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> H <sub>8</sub> )	+17	+6
C <sub>1</sub> (C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> H <sub>11</sub> )	-15	+6
O <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	—	-7
C <sub>2</sub> C <sub>4</sub>	+26	+19
O <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	+32
O <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> H <sub>8</sub> )	-11	-24
O <sub>2</sub> (C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> H <sub>11</sub> )	+21	-24
H <sub>3</sub> C <sub>4</sub>	+13	-10
H <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	-33	-48
H <sub>3</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> H <sub>8</sub> )	+47	+32
H <sub>3</sub> (C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> H <sub>11</sub> )	—	+32
H <sub>5</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> H <sub>8</sub> )	-10	—
H <sub>5</sub> (C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> H <sub>11</sub> )	-15	—

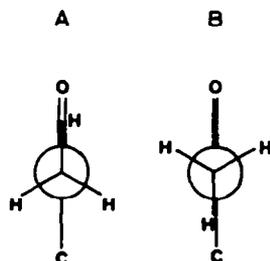


FIG 6

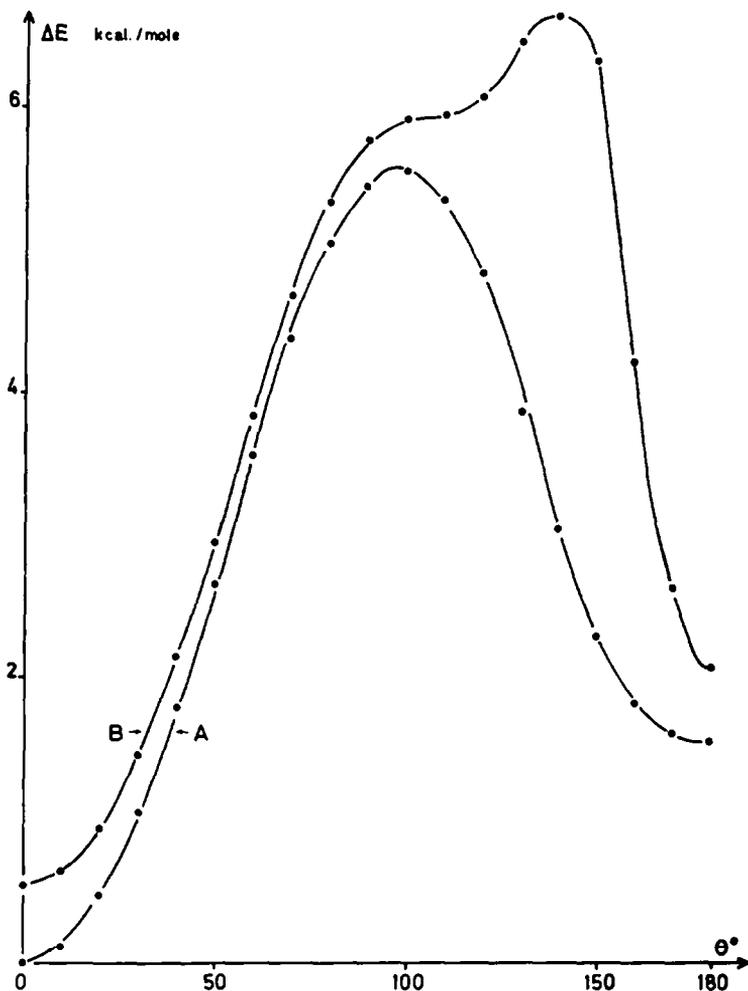


FIG 7

(2) Quoi qu'il en soit, les courbes (A) et (B) de la Fig 7 présentent toutes deux les minimums d'énergie correspondant aux formes *s-cis* (IIa) et *s-trans* (IIb) ( $\theta = 0$  et  $180^\circ$ ) analogues à celles mises en évidence à propos du cyclopropanecaraldéhyde (I; Fig 2). Ici encore, la forme *s-cis* s'avère plus stable que la forme *s-trans*, la différence d'énergie  $\Delta G^\circ$  entre ces deux conformations, égale à  $-1.6$  kcal/mole (aussi bien pour la conformation (A) que pour la conformation (B) du méthyle du groupement acétyle), étant sensiblement le double de celle calculée pour la molécule de cyclopropanecaraldéhyde (I). Cette augmentation de la différence d'énergie  $\Delta G^\circ$  entre formes *s-cis* et *s-trans* quand on passe de la molécule (I) à la molécule (II)—par substitution d'un hydrogène par un groupement méthyle—va dans le sens de ce qui avait été observé ou pressenti lors d'études expérimentales antérieures. Rappelons les propositions d'un équilibre sensiblement (50–50) entre conformations *s-cis* et *s-trans* pour la molécule de cyclopropanecaraldéhyde (I)<sup>3,4</sup> et d'un équilibre

TABLEAU 2

	$E_A(\theta = 100^\circ)$ - $E_A(\theta = 0^\circ)$ (en $10^{-4}$ u.a.)	$E_A(\theta = 180^\circ)$ - $E_A(\theta = 0^\circ)$ (en $10^{-4}$ u.a.)	$E_B(\theta = 0^\circ)$ - $E_A(\theta = 0^\circ)$ (en $10^{-4}$ u.a.)	$E_B(\theta = 140^\circ)$ - $E_A(\theta = 140^\circ)$ (en $10^{-4}$ u.a.)
C <sub>1</sub> C <sub>1</sub>	—	-20	—	—
O <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	+33	+7	-2	—
C <sub>3</sub> C <sub>3</sub>	—	+6	-2	-19
H <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	—	+6	-18	-13
H <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	—	—	+16	+21
H <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	—	—	+16	+13
H <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	+54	-33	—	—
C <sub>9</sub> C <sub>9</sub>	-42	-18	—	-15
H <sub>10</sub> H <sub>10</sub>	-29	-21	—	+13
H <sub>11</sub> H <sub>11</sub>	—	+12	—	—
C <sub>12</sub> C <sub>12</sub>	—	-18	—	—
H <sub>13</sub> H <sub>13</sub>	-18	-21	—	—
H <sub>14</sub> H <sub>14</sub>	—	+12	—	—
C <sub>1</sub> O <sub>2</sub>	-69	+9	+4	—
C <sub>1</sub> C <sub>3</sub>	-15	—	—	-26
C <sub>1</sub> C <sub>7</sub>	+199	+8	-7	—
C <sub>7</sub> C <sub>9</sub>	-168	-21	+6	—
C <sub>7</sub> C <sub>12</sub>	-120	-21	+6	—
C <sub>9</sub> C <sub>12</sub>	+129	+17	-3	—
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	—	-7	-30	-12
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	—	—	+15	+8
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	—	—	+15	+21
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	+96	+17	-4	—
C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	+11	+8	—	+8
C <sub>12</sub> H <sub>13</sub>	—	+8	—	+8
C <sub>1</sub> H <sub>8</sub>	-26	+5	—	—
C <sub>1</sub> (C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> H <sub>11</sub> )	+21	+10	—	—
C <sub>1</sub> (C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> H <sub>14</sub> )	-16	+10	—	—
O <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	—	-6	-5	—
O <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	—	—	-35	-38
O <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	—	+20	+18
O <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	—	—	+20	+19
O <sub>2</sub> C <sub>7</sub>	+23	+20	—	—
O <sub>2</sub> H <sub>8</sub>	—	+20	—	—
O <sub>2</sub> (C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> H <sub>11</sub> )	-8	-23	—	—
O <sub>2</sub> (C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> H <sub>14</sub> )	+19	-23	—	—
C <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	+17	—	+7	—
C <sub>7</sub> H <sub>4</sub>	—	—	+64	+68
C <sub>7</sub> H <sub>5</sub>	—	—	-31	-26
C <sub>7</sub> H <sub>6</sub>	—	—	-31	-35
H <sub>8</sub> C <sub>3</sub>	-36	+51	+5	—
(C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> )C <sub>3</sub>	+45	-23	—	+92
(C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> )H <sub>4</sub>	—	—	-2	-18
(C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> )H <sub>5</sub>	—	—	+2	-11
(C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> )H <sub>6</sub>	—	—	+2	-13
(C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> H <sub>14</sub> )C <sub>3</sub>	—	-23	—	—

environ (80–20) *entre ces mêmes conformations* pour la molécule de cyclopropyl-méthylcétone (II).<sup>6,7</sup> Il est intéressant de remarquer que le passage d'un équilibre (50–50) ( $\Delta G^\circ = 0$  kcal/mole) à un équilibre (80–20) ( $\Delta G^\circ = 0.8$  kcal/mole) correspond précisément à une augmentation de la différence d'énergie  $\Delta G^\circ$  entre les deux conformations impliquées de 0.8 kcal/mole, valeur qui s'identifie à celle que nous pouvons obtenir en faisant la différence des différences d'énergie calculées entre ces mêmes conformations, pour le cyclopropanecarbaldéhyde (I) ( $\Delta G^\circ = 0.8$  kcal/mole) et la cyclopropylméthylcétone (II) ( $\Delta G^\circ = 1.6$  kcal/mole), soit  $\Delta(\Delta G^\circ) = 1.6 - 0.8 = 0.8$  kcal/mole.

(3) Les barrières de rotation des formes (A) et (B) sont respectivement de l'ordre de 5.5 et 6.1 kcal/mole pour des angles  $\theta_A = 98^\circ$  et  $\theta_B = 137^\circ$ . On remarque la similitude de l'angle  $\theta_A$  avec la valeur obtenue dans le cas du cyclopropanecarbaldéhyde (I); en revanche, le simple passage d'une forme *éclipsée* à une forme *anti* pour le méthyle du groupement acétyle se traduit par une augmentation importante de  $\theta$  de l'ordre de  $40^\circ$ .

(4) Le point d'inflexion observé sur la courbe (B) pour  $\theta \simeq 105^\circ$  est dû une interaction dans l'espace entre les protons  $H_4$  et  $H_{10}$  (Fig 5).

Le Tableau 2 rassemble les évolutions des termes d'interaction entre atomes liés et non liés, avec les mêmes restrictions que celles imposées dans le Tableau 1.

### C. La méthyl-2 cyclopropyl-1 (méthyl) cétone *cis* (III)

La géométrie retenue est exactement la même que celle de la cyclopropylméthylcétone (II; Fig 5) à ceci près que nous avons remplacé l'un des hydrogènes du cyclopropane par un groupement méthyle M ( $r_{CC} = 1.52$  Å;  $r_{CH} = 1.09$  Å); nous devons signaler en outre que l'angle de la liaison (C—CH<sub>3</sub>) avec le plan du cycle cyclopropanique a été pris égal à  $124^\circ$ , par analogie avec des données antérieurement proposées pour les méthylcyclopropanes.<sup>19</sup>

Le calcul a été effectuée uniquement dans le cas de la forme *éclipsée* A (Fig 6) pour le méthyle du groupement acétyle. Nous avons en revanche envisagé deux conformations pour le méthyle M :

La conformation *croisée* C (Fig 8), dans laquelle aucune des liaisons (C—H) du méthyle n'éclipse l'une des liaisons (C—C) ou (C—H) issues de l'atome de carbone cyclopropanique qui porte le groupement méthyle M;

La conformation *éclipsée* D (Fig 8).

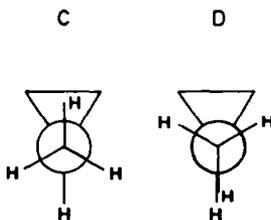


FIG 8

Les courbes d'énergie sont rassemblées dans la Fig. 9, l'angle de rotation  $\theta$  porté en abscisse ayant la même signification que pour les molécules (I et II) mais variant ici de 0 à  $360^\circ$  en raison de la chute de symétrie induite par la greffe d'un groupement méthyle en 2.

Cette figure permet de tirer les conclusions suivantes :

(1) La conformation *croisée* C est plus stable que la conformation *éclipsée* D, la différence d'énergie calculée étant de l'ordre de 1 kcal/mole; cette valeur est donc sensiblement plus faible que celle qui avait été observée (2.86 kcal/mole) par Ford et Beudet<sup>19</sup> dans le cas des méthylcyclopropanes non substitués.

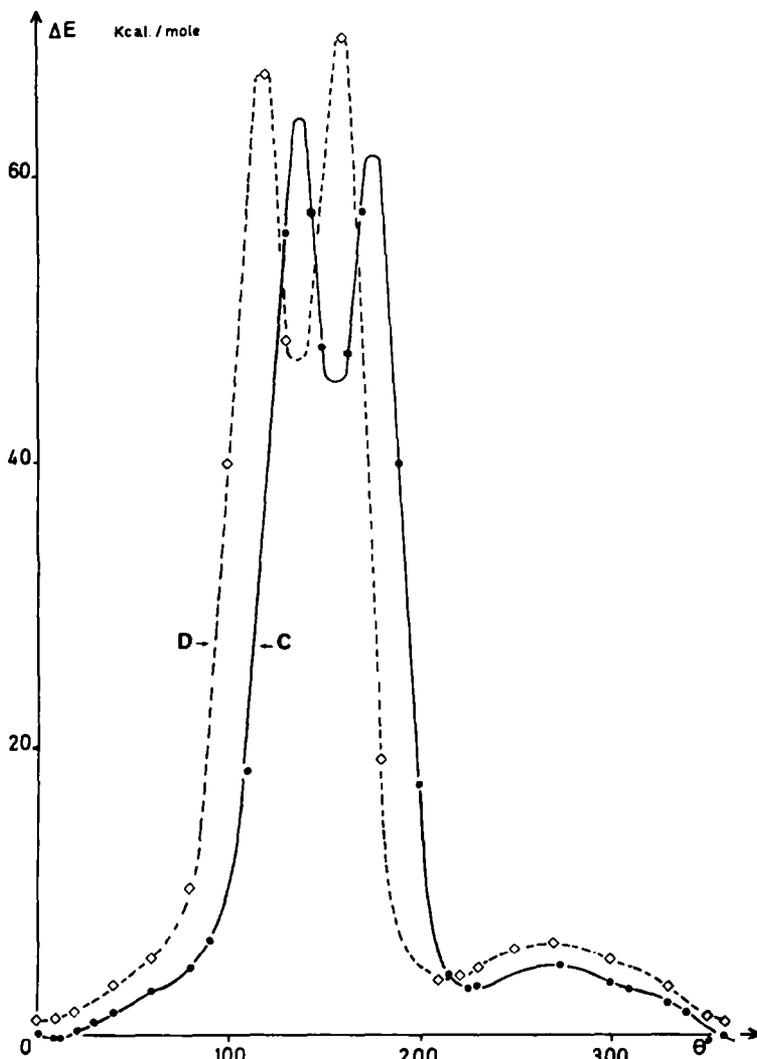
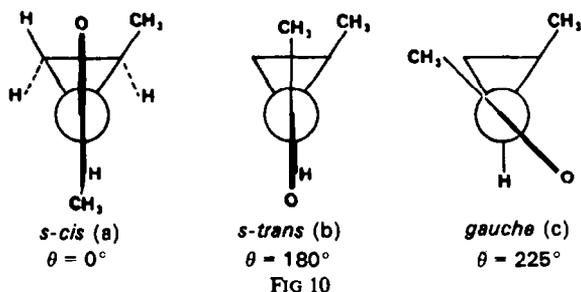


FIG 9

(2) L'allure des courbes C et D est exactement la même mais, dans l'un et l'autre cas, la forme *s-cis* (Fig 10) ne correspond plus exactement à  $\theta = 0^\circ$  mais en fait à  $\theta = 10^\circ$  pour (C) et  $\theta \approx 0^\circ$  pour (D) : la greffe d'un méthyle en 2 sur le cycle cyclopropanique—en configuration *cis* par rapport au groupement acétyle—impose donc à la forme *s-cis* (IIIa; Fig 10) une modification de conformation—allant dans le sens d'une diminution de contrainte stérique—telle que la liaison (C=O) sorte du plan  $\sigma_v$  de la molécule (II) en s'éloignant de ce groupement méthyle.



(3) La forme *s-trans* du type (IIIb) n'existe plus et l'on voit apparaître une forme *gauche* (IIIc) correspondant respectivement à  $\theta = 225^\circ$  et  $\theta = 215^\circ$  pour les conformations C et D du méthyle cyclopropanique. La différence d'énergie  $\Delta G^\circ$  entre les formes *s-cis* (IIIa) et *gauche* (IIIc) est toutefois assez importante (de l'ordre de  $-3$  kcal/mole) pour que le poids de la forme *gauche* (IIIc) semble, d'après de calcul, très faible.

Le passage de la forme *s-cis* (IIIa) à la forme *gauche* (IIIc) ne peut en outre raisonnablement s'effectuer que par une rotation dans le sens inverse de celui que nous avons adopté, c'est-à-dire en faisant varier  $\theta$  de  $360$  à  $220^\circ$ . L'autre possibilité apparaît en effet assez peu probable si l'on considère que la barrière de rotation calculée est d'environ  $70$  kcal/mole, aussi bien pour la conformation C que pour la conformation D du méthyle cyclopropanique.

(4) Les divers accidents relevés sur la courbe d'énergie pour les valeurs de  $\theta$  comprises entre  $100$  et  $200^\circ$  d'une part,  $220$  et  $360^\circ$  d'autre part, peuvent être interprétés au moyen de la matrice d'interaction évoquée précédemment; les deux pics d'énergie situés dans la première zone sont dus, aussi bien pour C que pour D, aux interactions fortes qui existent alors dans l'espace entre les deux groupements méthyle de la molécule. La zone ( $220\text{--}360^\circ$ ) correspond pour sa part à l'ensemble des interactions de faible amplitude entre l'atome d'oxygène et le groupement méthyle greffé sur le cyclopropane.

Il est à noter que toute la discussion qui précède peut être aisément visualisée par l'examen de modèles moléculaires de Dreiding.

(5) Une conclusion essentielle de l'étude de la molécule de méthyl-2 cyclopropyl-1 (méthyl) cétone *cis* (III) est que les données conformationnelles auxquelles conduit le calcul sont essentiellement conditionnées par le fait que la molécule adopte la conformation dans laquelle les deux groupements méthyle qu'elle comporte sont en interaction minimale. Dans le cas de la forme *s-cis* (IIIa), le léger écart par rapport à la situation  $\theta = 0^\circ$  est dû au fait que la molécule trouve alors un compromis entre le facteur précédent et l'interaction qui existe entre l'atome d'oxygène et le méthyle greffé sur le cyclopropane.

En conclusion, la molécule de méthyle-2 cyclopropyl-1 (méthyl) cétone *cis* existerait donc préférentiellement sous une forme *s-cis* décalée d'environ  $8^\circ$  par rapport à la forme *s-cis* idéale ( $\theta = 0^\circ$ ), le groupement méthyle greffé sur le cyclopropane étant alors principalement dans la conformation croisée C.

#### D. La méthyl-2 cyclopropyl-1 (méthyl) cétone *trans* (IV)

La géométrie adoptée est exactement la même que précédemment et nous avons

effectué un seul calcul utilisant les conformations *eclipsée* A du méthyle du groupement acétyle (Fig 6) et croisée C (Fig 8) pour le méthyle greffé sur le cyclopropane.

La Fig 11 indique la manière dont varie l'énergie dans l'intervalle (0–360°). Cette variation est pratiquement symétrique par rapport à la valeur 180°, comme on pouvait s'y attendre en raisonnant sur les interactions entre groupements méthyle

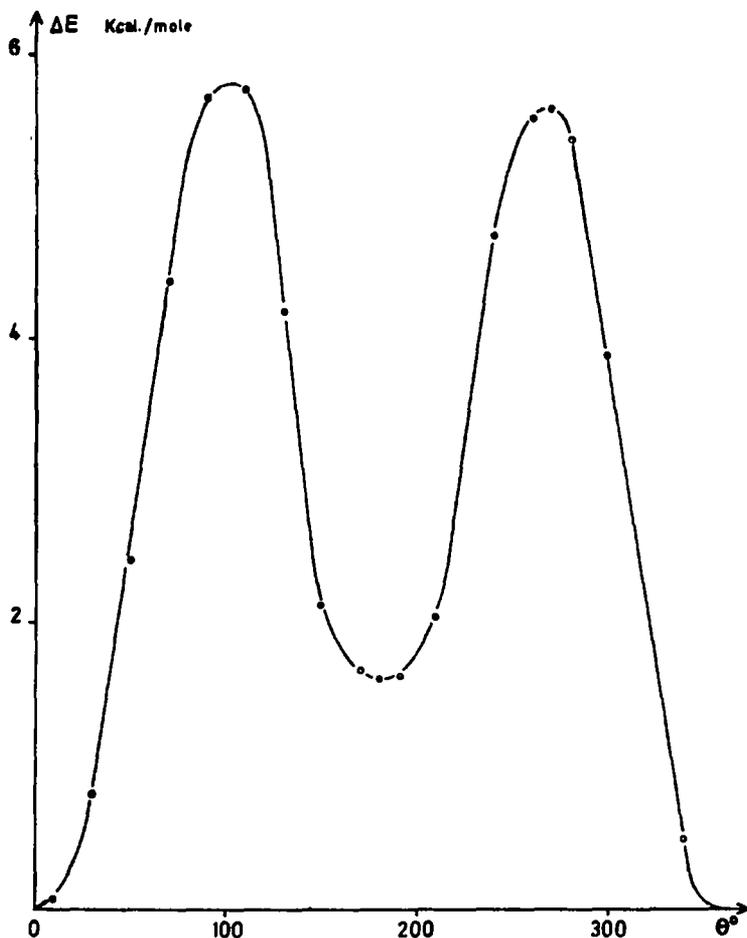


FIG 11

d'une manière qui généralise les observations faites à ce propos au paragraphe C5. Seules existent les formes *s-cis* et *s-trans* classiques, la première étant ici encore la plus stable. Les valeurs de  $\Delta G^\circ$  et de  $\Delta G^\ddagger$  sont respectivement égales à  $-1,6$  kcal/mole et  $5,7$  kcal/mole. Ces résultats sont très cohérents avec ceux obtenus pour la méthylcyclopropylcétone (II).

On peut noter enfin que la méthyl-2 cyclopropyl-1 (méthyl) cétone *trans* (IV) serait, d'après nos calculs,  $0,5$  kcal/mole plus stable que la méthyl-2 cyclopropyl-1 (méthyl) cétone *cis* (III).

En définitive, le calcul INDO des molécules (I à IV) permet de tirer les conclusions suivantes :

Le cyclopropanecarbaldéhyde (I) est le siège d'un équilibre entre les conformations *s-cis* et *s-trans*, la première de celle-ci semblant toutefois privilégiée ;

Un équilibre (90–10) entre les mêmes formes est trouvé dans le cas de la méthylcyclopropylcétone (II) ; aucune forme *gauche* n'est mise en évidence par le calcul dans le cas de ces deux molécules.

La situation se complique quelque peu pour la méthyl-2 cyclopropyl-1 (méthyl) cétone *cis* (III) qui existe préférentiellement dans une conformation *s-cis* décalée d'environ 8° par rapport au plan  $\sigma$ , des molécules (I et II), la fonction (C=O) s'éloignant alors du groupement méthyle cyclopropanique. Une forme *gauche*, dont le poids est d'ailleurs très faible, apparaît en outre pour un angle  $\theta$  de l'ordre de 220°. Il est à noter que la hauteur des barrières de rotation calculées est telle que le passage de l'une à l'autre forme devrait essentiellement s'envisager par une oscillation directe entre elles au sein du secteur angulaire (360–220°).

Enfin, la méthyl-2 cyclopropyl-1 (méthyl) cétone *trans* (IV) présente pour sa part un équilibre (*s-cis*, *s-trans*) classique dont on peut estimer le rapport à environ (90–10)%, la forme *s-cis* étant ici encore la plus stable.

Tous ces résultats s'avèrent en bon accord avec les données expérimentales relevées dans la littérature. Une recherche plus poussée pourrait toutefois être conduite en ne travaillant plus cette fois sur des modèles standards mais en modifiant légèrement dans chaque cas certains paramètres géométriques, ceci pour tenir compte des déformations très probables du cycle sous la contrainte stérique des divers substituants que l'on peut y greffer, déformations qui en outre doivent varier en fonction des différentes conformations envisagées.

#### REFERENCES

- <sup>1</sup> L. S. Bartell, B. L. Carroll et J. P. Guillory, *Tetrahedron Letters* 705 (1964)
- <sup>2</sup> G. J. Karabatsos et N. Hsi, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 2864 (1965)
- <sup>3</sup> L. S. Bartell et J. P. Guillory, *J. Chem. Phys.* **43**, 647 (1965)
- <sup>4</sup> H. N. Voltrauer et R. H. Schwendeman, *Ibid.* **54**, 260 (1971)
- <sup>5</sup> R. Hoffmann, *Tetrahedron Letters* 3819 (1965)
- <sup>6</sup> L. S. Bartell, J. P. Guillory et A. T. Parks, *J. Phys. Chem.* **69**, 3043 (1965)
- <sup>7</sup> J. L. Pierre et P. Arnaud, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1690 (1966)
- <sup>8</sup> H. N. Voltrauer et R. H. Schwendeman, *J. Chem. Phys.* **54**, 268 (1971)
- <sup>9</sup> J. E. Katon, W. R. Fearheller et J. T. Miller Jr., *Ibid.* **49**, 823 (1968)
- <sup>10</sup> J. A. Pople, D. L. Beveridge et P. A. Dobosh, *Ibid.* **47**, 2026 (1967)
- <sup>11</sup> J. F. Yan, F. A. Momany, R. Hoffmann et H. A. Scheraga, *J. Phys. Chem.* **71**, 420 (1970)
- <sup>12</sup> J. Devanneaux, M. Devanneaux, J-F. Labarre et C. Leibovici, *J. Chim. Phys.* **67**, 1949 (1970)
- <sup>13</sup> R. W. Kilb, C. C. Lin et E. B. Wilson Jr., *J. Chem. Phys.* **26**, 1695 (1957)
- <sup>14</sup> L. Pierce et L. C. Krisher, *Ibid.* **31**, 875 (1959)
- <sup>15</sup> K. M. Sinnott, *Ibid.* **34**, 851 (1961)
- <sup>16</sup> L. C. Krisher et E. B. Wilson Jr., *Ibid.* **31**, 882 (1959)
- <sup>17</sup> M. Barfield et D. M. Grant, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 1899 (1963)
- <sup>18</sup> E. Saegebarth et E. B. Wilson Jr., *J. Chem. Phys.* **46**, 3088 (1967)
- <sup>19</sup> R. G. Ford et R. A. Beaudet, *Ibid.* **48**, 671 (1968)