

## REACTIVITE DANS LA SERIE DU METHYLENECYCLOPROPANE—II

### ETUDE DE L'OUVERTURE ÉLECTROCYCLIQUE DE BROMO-2 DIALKYL-1,1 MÉTHYLÈNE-3 CYCLOPROPANES

G. LEANDRI, H. MONTI\* et M. BERTRAND

Laboratoire associé au CNRS n° 109,  
Université de Provence, Place V. Hugo, 13003, Marseille, France

(Received in France 16 July 1973; Received in the UK for publication 10 September 1973)

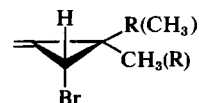
**Résumé**—L'étude des produits de solvolysse de monobromures méthylène-cyclopropaniques montre que le cation méthylène-cyclopropyle réagit comme le cation cyclopropyle par ouverture électrocyclique disrotatoire conduisant à un "méthylèneallylium" conformément aux règles de Woodward-Hoffmann-DePuy.

**Abstract**—A study of the solvolysis products of monobromomethylenecyclopropanes shows that, like the cyclopropyl cation, the methylenecyclopropyl cation opens to give a "methyleneallyl" cation. The ring-opening is disrotatory as predicted by the Woodward-Hoffmann-DePuy rules.

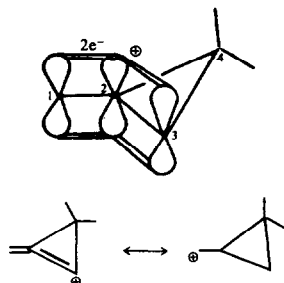
#### INTRODUCTION

La solvolysse de méthylènehalogénocyclopropanes tels que **1** a été très peu étudiée et les mécanismes proposés sont contradictoires.<sup>1,2</sup> C'est pourquoi nous nous sommes proposés d'étudier un aspect de la réactivité du cation "méthylène-cyclopropyle" en effectuant l'hydrolyse en milieu tamponné (en absence et en présence d'ions Ag<sup>+</sup>) des bromo-2 dialkyl-1,1 méthylène-3 cyclopropanes **1a**, **1b**(**1'b**) et **1c**(**1'c**) obtenus par réduction des dérivés gemdibromés correspondants à l'aide d'un hydrure organostannique.<sup>3</sup> Cette réduction donne dans le cas des monobromures **b** et **c** un mélange inséparable d'isomères **1** et **1'** dont les proportions ont été déterminées dans un précédent mémoire<sup>4</sup> (Nous avons trouvé les rapports **1b**/**1'b** = 60/40 et **1c**/**1'c** = 80/20).

On peut a priori envisager deux types d'évolution pour le carbocation primitivement formé: (a) le

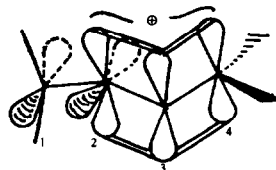


- a R = Me
- b R = Et
- c R = i-Pr



départ de l'halogène laisse un carbocation dont la charge est délocalisée par conjugaison sur les 3 atomes C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> et C<sub>3</sub>, et on s'attendrait alors à la formation de dérivés cyclopropéniques par transposition allylique (attaque du nucléophile sur C<sub>1</sub>), à côté de composés méthylène-cyclopropaniques; (b) ouverture électrocyclique du cycle concertée avec le départ de l'halogène et l'orbitale vide se conjugue avec deux orbitales 2p formées par ouverture du cycle donnant naissance cation "méthylèneallylium" dont la charge positive est délocalisée sur les carbones C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> et C<sub>4</sub>. Cette situation doit prévaloir si la présence de la double liaison ne modifie pas trop la réactivité du cycle à trois atomes de carbone et si le cation méthylène-cyclopropyle se comporte comme un cation cyclopropyle simple.

La réactivité du cation cyclopropyle a été prévue dans le cadre de la théorie des réactions électrocycliques et vérifiée ensuite expérimentalement.<sup>5</sup> Dans une réaction concertée, l'ouverture disrotatoire du microcycle se fait de manière à assister le départ du nucléofuge X en une sorte de S<sub>N</sub>2 interne (Schéma 1).



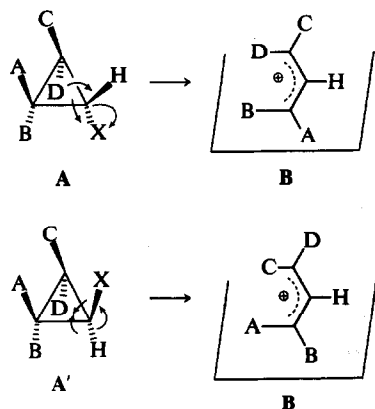


SCHÉMA 1

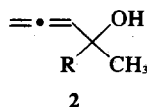
Il en résulte que la stéréochimie du produit ouvert **B** est déterminée par celle du précurseur cyclopropanique: si un groupement est *cis* par rapport à **X** dans **A** (ou **A'**) il passe vers l'intérieur dans **B**, s'il est *trans* dans **A** (ou **A'**) il se retrouve à l'extérieur dans **B**.

#### RESULTATS ET DISCUSSION

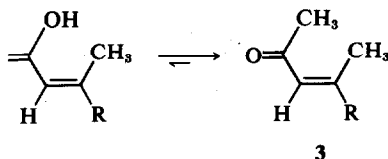
Si les bromo-2 dialkyl-1,1 méthylène-3 cyclopropanes **1a**, **1b(1'b)** et **1c(1'c)** se comportent comme des halogénocyclopropanes et non comme des halogénures allyliques (ce que l'expérience va confirmer), et si le départ du groupement libérable est concerté avec l'ouverture du cycle, les produits peuvent être prévus à partir de la structure de l'intermédiaire plan formé par ouverture disrotatoire (Schéma 2).

Les atomes de carbone 3 et 4 ont une configuration hybride trigonale et le carbone 2 est digonal; le groupement méthyle qui était *cis* par rapport à **Br** est dirigé vers l'intérieur et le groupement **R** vers l'extérieur (l'ouverture est disrotatoire externe avec la forme considérée dans le Schéma 2; elle est évidemment disrotatoire interne dans le cas de la forme énantiomère).

L'attaque de l'eau peut se faire (a) soit sur le carbone 4, et elle conduit alors à un alcool  $\alpha$  allénique **2**, l'attaque pouvant se faire de chaque



côté du cation avec la même probabilité; (b) soit sur le carbone 2, et la réaction doit donner un diéno qui se tautomérise en cétone  $\alpha, \beta$  éthylénique **3**.



3

Dans ce cas, la stéréochimie de la cétone obtenue découle des règles de sélection: le groupement **R** qui était au départ en *trans* par rapport au brome se retrouve en *trans* par rapport au groupement acétyle. Ce résultat est d'un grand intérêt: en effet, pour vérifier si le mécanisme est concerté ou non il suffira de comparer les proportions relatives des énones stéréoisomères obtenues à celles des monobromures de départ en se basant sur les corrélations suivantes (Schéma 3).

L'hydrolyse des monobromures **1** (+**1'** dans le cas de **b** et **c**) en milieu tamponné ( $\text{CaCO}_3$ ), à chaud (20 h à  $80^\circ\text{C}$ ), dans le mélange eau/dioxane (40/60)

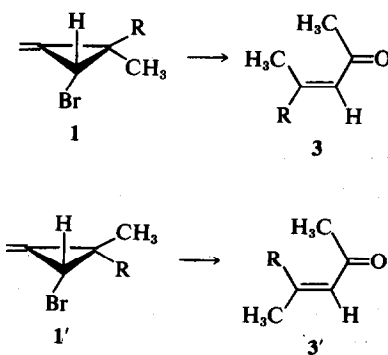


SCHÉMA 3

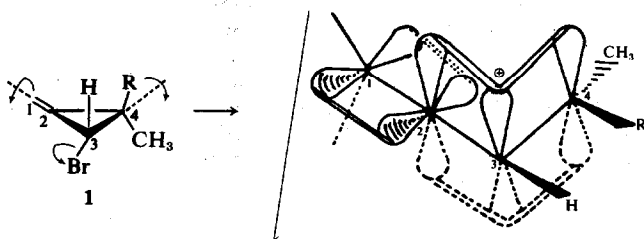


SCHÉMA 2

Tableau I\*

% relatif des produits de solvolysse: eau/dioxanne, CO <sub>2</sub> Ca						
1a		2a (61.2%)			3a = 3'a (38.8%)	
{ 1b + 1'b		2b (69%)		3b (18.7%)		3'b (12.3%)
{ 1c + 1'c		2c (69.7%)		3c (24%)		3'c (6.3%)
% relatif des produits de solvolysse: eau/acétone, CO <sub>2</sub> Ca, Ag <sup>+</sup>						
1a			3a = 3'a (56,3%)		4a (43.7%)	
{ 1b + 1'b			3b (33%)	3'b (23%)		4b (44%)
{ 1c + 1'c		2c (12%)	3c (45%)	3'c (12,2%)		4c (23%)
					5	

\*L'identification des produits repose sur l'interprétation de leurs données IR et RMN (voir Partie Expérimentale).

conduit aux deux sortes de composés prévus comme *seuls* produits de solvolysse (Tableau 1). L'absence de dérivés cyclopropéniques et méthylèncyclopropaniques tend à montrer que le cation "méthylèneallylium" formé par ouverture du cycle doit être le véritable intermédiaire plutôt qu'un cation mesomère méthylèncyclopropanique-cyclopropénique (voir Introduction).

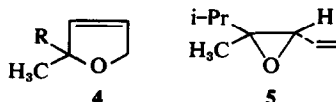
Les cétones  $\alpha, \beta$  éthyléniques qui sont obtenues sous forme de couples de deux stéréoisomères 3 et 3' (Schéma 3) où l'isomère 3 domine (dans le cas de a, 3 = 3'), et les alcools alléniques 2 sont séparés à l'état pur par CPV (colonne Carbowax 20M). Chacun de ces composés reste stable lorsqu'il est remplacé dans les conditions de la solvolysse.

Lorsque l'hydrolyse est effectuée à température ambiante (durée 20 h) en présence d'ions Ag<sup>+</sup> dans le mélange eau/acétone (40/60) tamponné par CaCO<sub>3</sub>, on obtient (Tableau 1): (a) dans tous les

cas, les couples de cétones  $\alpha, \beta$  éthyléniques attendues 3 et 3' dans lesquels l'isomère 3 prédomine comme précédemment et des dialkyl-2,2 dihydrofuranne-2,5 4; et (b) dans le cas de 1c(1'e) il se forme également en faible quantité l'alcool allénique 2c (12%) ainsi qu'un mélange d'époxydes vinyliques 5 stéréoisomères (7.8% des produits de solvolysse).

Lorsque chacun des produits purs (séparés par CPV sur colonne Carbowax 20 M) est remplacé dans les conditions de la solvolysse, on constate que si les cétones sont stables, l'alcool allénique 2c redonne le dihydrofuranne 4c (plus les époxydes 5).

En prolongeant le temps de réaction (dans le cas



du monobromure c) on constate que le pourcentage des cétones ne varie pas tandis que l'alcool allénique disparaît et que la quantité d'éthers cycliques augmente. Enfin, les alcools **2** isolés dans les premières conditions de solvolysse (sans  $\text{Ag}^+$ ) sont entièrement isomérisés en éthers cycliques lorsqu'ils sont placés dans les conditions de l'hydrolyse en présence d'ions  $\text{Ag}^+$ . On doit donc considérer qu'ils sont les précurseurs de ces éthers. Ce résultat peut être comparé à celui obtenu dans l'hydratation d'alcools  $\alpha$  alléniques primaires en présence d'ions mercuriques, réaction qui conduit à la formation de dihydrofurannes.<sup>6</sup>

La formation de ces composés à partir de l'alcool allénique en présence d'ions  $\text{Ag}^+$  implique vraisemblablement le passage par un complexe  $\pi$  entre  $\text{Ag}^+$  et l'une des deux doubles liaisons du système cumulé suivie d'une attaque nucléophile intramoléculaire du groupement OH et de l'élimination d'un proton.

Il est donc raisonnable d'admettre que les produits de solvolysse obtenus dans les deux cas résultent bien d'une ouverture du cycle en accord avec les règles de Woodward-Hoffman-DePuy. Le cation "méthylèneallylium" est ensuite attaqué par le nucléophile externe soit sur le carbone 2 pour donner des cétones éthyléniques, soit sur le carbone 4 pour donner l'alcool allénique qui se transforme en partie en ses produits de cyclisation interne (Schéma 4).

Si on considère uniquement les cétones  $\alpha$ ,  $\beta$  éthyléniques obtenues lors de la solvolysse des monobromures **b** et **c** (pour le monobromure **1a**, une seule cétone est obtenue) et si on compare les proportions relatives des différents isomères (les valeurs calculées à partir du Tableau 1 sont consignées dans le Tableau 2) on peut voir que si

Tableau 2

		produits de solvolysse sans $\text{Ag}^+$		produits de solvolysse avec $\text{Ag}^+$	
<b>1b</b>	<b>3b</b>	<b>3'b</b>	<b>3b</b>	<b>3'b</b>	<b>3'b</b>
+					
<b>1'b</b>	60.1%	39.7%	58.9%	41.1%	
<b>1c</b>					
+					
<b>1'c</b>	79.2%	20.8%	78.7%	21.3%	

les proportions de cétones contenues dans les produits de solvolysse varient avec le solvant (eau-dioxanne ou eau-acétone), leurs proportions relatives sont inchangées.

Il faut rappeler à ce propos que l'étude de la transposition thermique d'acétyl-2 dialkyl-1,1 méthylène-3 cyclopropanes a permis de montrer que les monobromures précurseurs<sup>4</sup> étaient des mélanges de deux stéréoisomères dans les proportions  $1\text{b}/1'\text{b} = 60/40$  et  $1\text{c}/1'\text{c} = 80/20$ .

La concordance des chiffres fournis par les deux méthodes est assez remarquable; les présents résultats confirment donc que le mécanisme de solvolysse comporte une ouverture disrotatoire concertée.

Ce résultat va dans le sens du mécanisme proposé pour la réduction par l'hydruire de tri-n-butylétain des dibromures de départ (mémoire précédent): le radical méthylénecyclopropyle bromé se met en équilibre avant l'attaque de l'hydruire organostannique, le produit majeur obtenu correspondant au radical le plus stable thermodynamiquement dans lequel le brome est éclipsé avec le groupement alkyle le moins encombrant.

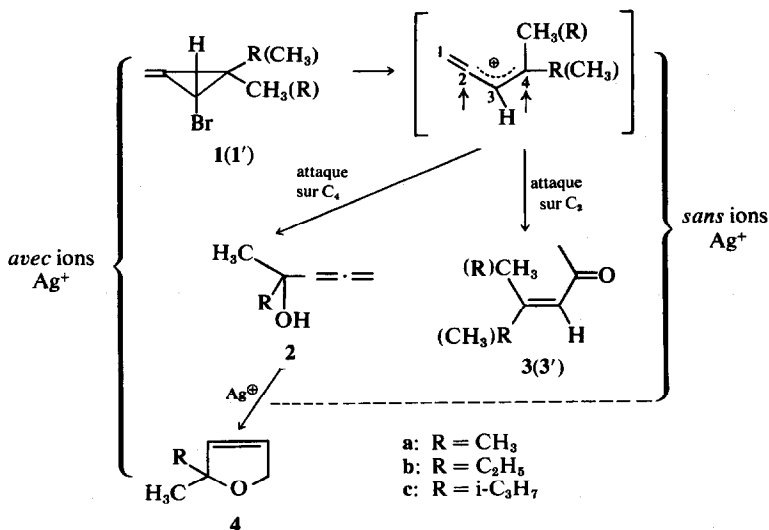


SCHÉMA 4

## CONCLUSION

L'ouverture du cation méthylène-cyclopropyle paraît donc régie par les règles de Woodward-Hoffmann-DePuy ce qui n'avait jamais été mis en évidence. Ce cation réagit comme le cation cyclopropyle en donnant une réaction d'ouverture électrocyclique disrotatoire.

L'étude de la stéréochimie des produits d'ouverture donne des résultats en plein accord avec ceux déjà présentés dans le précédent mémoire<sup>4</sup> et confirme les conclusions relatives à la stéréochimie de la réduction des gem-dibromodialkylméthylène-cyclopropanes par l'hydrure de tri-n-butylétain.

## PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN ont été enregistrés avec un spectrophotomètre Varian A-60, le tétraméthylsilane étant utilisé comme référence interne; la position des signaux est donnée en  $\delta$  (ppm). Symbolisme: s: singulet; d: doublet; t: triplet; m: multiplet. Les spectres IR ont été effectués avec un spectrophotomètre Perkin-Elmer 257. Les bandes principales sont seules indiquées (F: bande forte; m: bande moyenne; f: bande faible). Les chromatographies en phase vapeur ont été faites sur un appareil F et M 720 utilisant l'hélium comme gaz porteur. Les analyses centésimales ont été effectuées et sont en accord avec les formules proposées.

*Hydrolyse en milieu tamponné à chaud*

50 mmole de dérivé monobromé 1(1') sont introduites dans un ballon de 250 cm<sup>3</sup> équipé d'un réfrigérant à reflux, d'une agitation magnétique et contenant 100 cm<sup>3</sup> d'un mélange eau/dioxane (40/60) et 10 g (100 mmole) de CaCO<sub>3</sub>. On chauffe à 80°C durant 18 h en maintenant une agitation vigoureuse. Après refroidissement et filtration, le contenu du ballon est extrait à l'éther, lavé à l'eau et séché sur MgSO<sub>4</sub> anhydre. La majeure partie du solvant est chassée et les différents constituants du mélange sont séparés par CPV (colonne Carbowax 20 M).

*Solvolyse du bromo-2 diméthyl-1,1 méthylène-3 cyclopropane 1a.* Méthyl-4 pentadiène-1,2 ol-4 2a. IR (film) (cm<sup>-1</sup>): 3370 (FF), 1960 (F), 1150 (F), 845 (F); RMN (CCl<sub>4</sub>): AB<sub>2</sub> centré à 5-27 et 4-77 (3H), 1-28 (s, 6H). Méthyl-2 pentène-2 one-4 3a(3'a): (oxyde de mésityle).

*Solvolyse du bromo-2 éthyl-1 méthyl-1 méthylène-3 cyclopropane 1b(+1'b).* Méthyl-4 hexadiène-1,2 ol-4 2b. IR (film) (cm<sup>-1</sup>): 3390 (FF), 1960 (F), 1125 (F), 845 (F); RMN (CCl<sub>4</sub>): AB<sub>2</sub> centré à 5-22 et 4-79 (3H), 1-22 (s, 3H), 0-89 (t, 3H), 1-53 (q, 2H). Méthyl-4 hexène-3 one-2 (E) 3b. IR (film) (cm<sup>-1</sup>): 1680 (FF), 1620 (FF), 850 (F); RMN (CCl<sub>4</sub>): 6-0 (s élargi, 1H), 2-12 (q, 2H), 1-03 (t, 3H), 2-05 (s, 3H et d, 3H). Méthyl-4 hexène-3 one-2 (Z) 3'b. IR (film) (cm<sup>-1</sup>): 1680 (FF), 1620 (FF), 850 (F); RMN (CCl<sub>4</sub>): 6-02 (s élargi, 1H), 2-57 (q, 2H), 2-10 (s, 3H), 1-87 (d, 3H, J = 1, 5Hz), 1-05 (t, 3H).

*Solvolyse du bromo-2 isopropyl-1 méthyl-1 méthylène-3 cyclopropane 1c(+1'c).* Diméthyl-4,5 hexadiène-1,2 ol-4 2c. IR (film) (cm<sup>-1</sup>): 3420 (FF), 1960 (F), 1145 (F), 845 (F); RMN (CCl<sub>4</sub>): AB<sub>2</sub> centré à 5-19 et 4-80 (3H), 1-20 (s, 3H), 1-68 (m, 1H), 0-90 (d, 6H). Diméthyl-2,3 hexène-3 one-5 (E) 3c. IR (film) (cm<sup>-1</sup>): 1680 (FF), 1620 (FF), 850 (m); RMN (CCl<sub>4</sub>): 6-0 (s, élargi, 1H), 2-08 (s, 3H), 2-03 (d, 3H), J = 1-2 Hz), 1-07 (d, 6H) vers 2-2 (sept en partie masqué, 1H). Diméthyl-2,3 hexène-3 one-5 (Z) 3'c. IR (film) (cm<sup>-1</sup>): 1680 (FF), 1620 (FF), 850 (m); RMN (CCl<sub>4</sub>): 5-92 (s, élargi, 1H), 3-90 (sept, 1H), 2-05 (s, 3H), 1-75 (d, 3H, J = 1-3 Hz), 0-97 (d, 6H).

*Hydrolyse en présence de AgNO<sub>3</sub>*

50 mmole de dérivé monobromé 1(1') sont introduites dans un ballon de 250 cm<sup>3</sup> équipé d'une agitation magnétique et contenant 100 cm<sup>3</sup> d'un mélange eau/acétone (40/60), 60 mmole de AgNO<sub>3</sub> (10-2 g) et 100 mmole de CaCO<sub>3</sub> (10 g). On agit vigoureusement à température ambiante durant 20 h. Le contenu du ballon est filtré et le filtrat est extrait à l'éther puis lavé à l'eau. Après séchage sur MgSO<sub>4</sub> anhydre, la majeure partie du solvant est chassée à l'aide d'une colonne efficace et les différents constituants du mélange sont séparés par CPV (colonne Carbowax 20 M).

*Solvolyse du bromo-2 diméthyl-1,1 méthylène-3 cyclopropane 1a.* Oxyde de mésityle 3a (hydrolyse en milieu tamponné à chaud). Diméthyl-2,2 dihydrofurane-2,5 4a. IR (film) (cm<sup>-1</sup>): 3070 (f), 1090 (F), 1050 (F), 720 (F); RMN (CCl<sub>4</sub>): 5,78 (m, 2H), 4,55 (m, 2H), 1,20 (s, 6H).

*Solvolyse du bromo-2 éthyl-1 méthyl-1 méthylène-3 cyclopropane 1b (+1'b).* Cétones 3b et 3'b (hydrolyse en milieu tamponné à chaud). Ethyl-2 méthyl-2 dihydrofurane-2,5 4b. IR (film) (cm<sup>-1</sup>): 3070 (f), 1055 (F), 1090 (F), 710 (F); RMN (CCl<sub>4</sub>): 5,75 (m, 2H), 4,60 (m, 2H), 1,25 (s, 3H), 1,60 (q, 2H), 0,85 (t, 3H).

*Solvolyse du bromo-2 isopropyl-1 méthyl-1 méthylène-3 cyclopropane 1c(+1'c).* Alcool allénique 2c et cétones 3c et 3'c (hydrolyse en milieu tamponné à chaud). Isopropyl-2 méthyl-2 dihydrofurane-2,5 4c. IR (film) (cm<sup>-1</sup>): 3070 (F), 1085 (F), 1050 (F), 715 (F); RMN (CCl<sub>4</sub>): 5-70 (m, 2H), 4-55 (m, 2H), 1-60 (m, 1H), 1-18 (s, 3H), 0-88 (d, 6H). Diméthyl-4,5 époxy-3,4 hexène-1 5. IR (film) (cm<sup>-1</sup>): 3070 (f), 1620 (m), 900 (F), 1260 (m); RMN (CCl<sub>4</sub>): Le spectre de RMN est en accord avec la structure proposée, mais du fait de la présence de deux isomères il est difficile de faire une attribution certaine.

## BIBLIOGRAPHIE

- J. Meinwald, J. W. Wheeler, A. A. Nimetz et J. S. Liu, *J. Org. chem.* **30**, 1038 (1965)
- R. M. Babb et P. D. Gardner, *Tetrahedron Letters* 6197 (1968)
- A. Bezaguet, *These*, Marseille (1967)
- G. Léandri, H. Monti et M. Bertrand, *Tetrahedron* (1964) 73
- Nguyen Trong Anh, *Les Règles de Woodward-Hoffmann*, p. 17 et 27, Ediscience, Paris (1970), et références citées
- R. Gelin, M. Albrand et S. Gelin, *C. R. Acad. Sci. Paris* **260**, 6122 (1965)