

STEREOCHIMIE DES ADDUITS $[2+4]$ FORMES ENTRE DIENES
ET CYCLOPROPENES BISUBSTITUES EN 3,3.

II- CAS DE L'ACÉTYL-3 METHYL-3 CYCLOPROPENE.

par H. MONTI et M. BERTRAND

Laboratoire associé au C.N.R.S. N° 109
Faculté des Sciences, Place Victor Hugo,
13 - MARSEILLE (3°) - FRANCE.

(Received in France 4 May 1970; received in UK for publication 27 May 1970)

Nous avons montré que la cycloaddition $[2+4]$ entre cyclopentadiène et cétales cyclopropéniques bisubstitués en 3,3 donnait uniquement l'adduit exo (1). Nous nous proposons de montrer ici que dans le cas où l'acétyl-3 méthyl-3 cyclopropène est utilisé comme diénophile, l'adduit obtenu a un squelette transposé et une configuration endo.

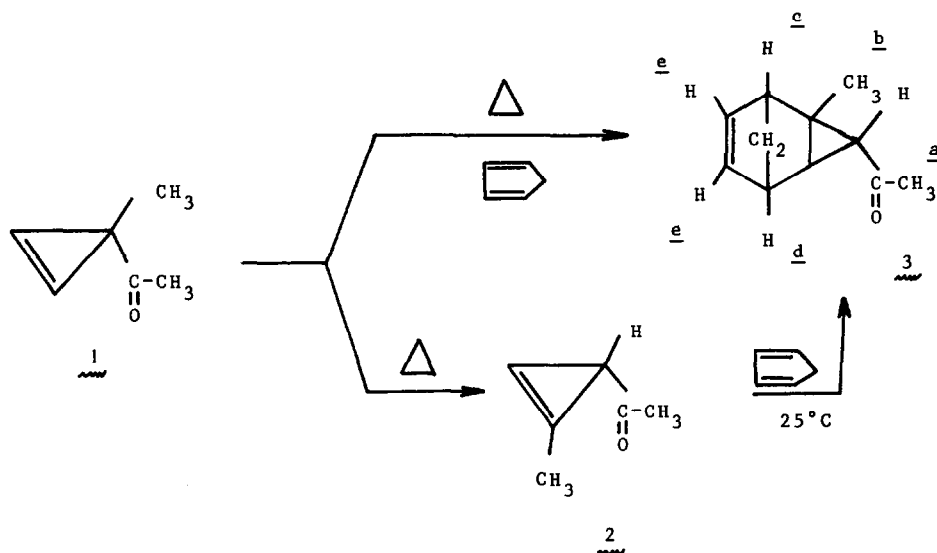
Par chauffage en tube scellé à 140°C en présence de cyclopentadiène, la cyclopropénylcétone 1 conduit au composé 3.

-La R.M.N met en évidence l'existence du système norbornénique dans 3, mais les protons c et d, portés par les carbones en tête de pont, ont des déplacements chimiques différents, d'où il résulte que la molécule n'a pas de plan de symétrie.

-La réaction d'ouverture du cyclopropane par Li-NH₃ (2), qui devrait conduire à un produit unique si la molécule possédait un plan de symétrie, donne deux produits : les deux liaisons cyclopropaniques issues du carbone en α du groupement carbonyle ne sont donc pas équivalentes.

-Le composé 3 est identique (I.R, R.M.N) à celui résultant de la condensation à température ambiante de l'acétyl-3 méthyl-1 cyclopropène 2, obtenu par transposition thermique de l'acétyl-3 méthyl-3 cyclopropène (3), avec le cyclopentadiène.

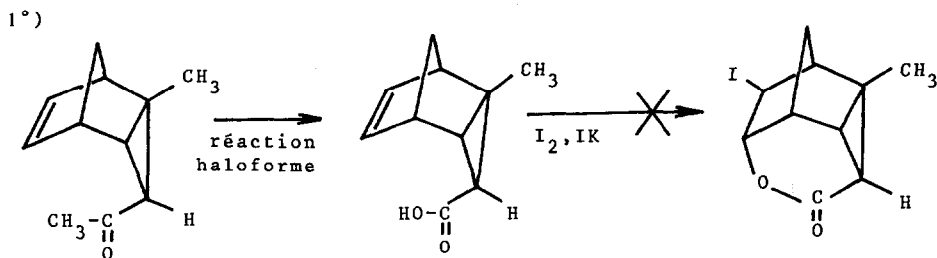
La transposition sigmatropique 1 $\rightarrow$ 2 est donc beaucoup plus rapide que la cycloaddition de 1 sur le cyclopentadiène et l'adduit formé est celui de la cétone transposée 2.



I.R (cm^{-1}) 3175 ($\nu\text{C-H}$), 1577 ($\nu\text{C=C}$), 1695 ($\nu\text{C=O}$)

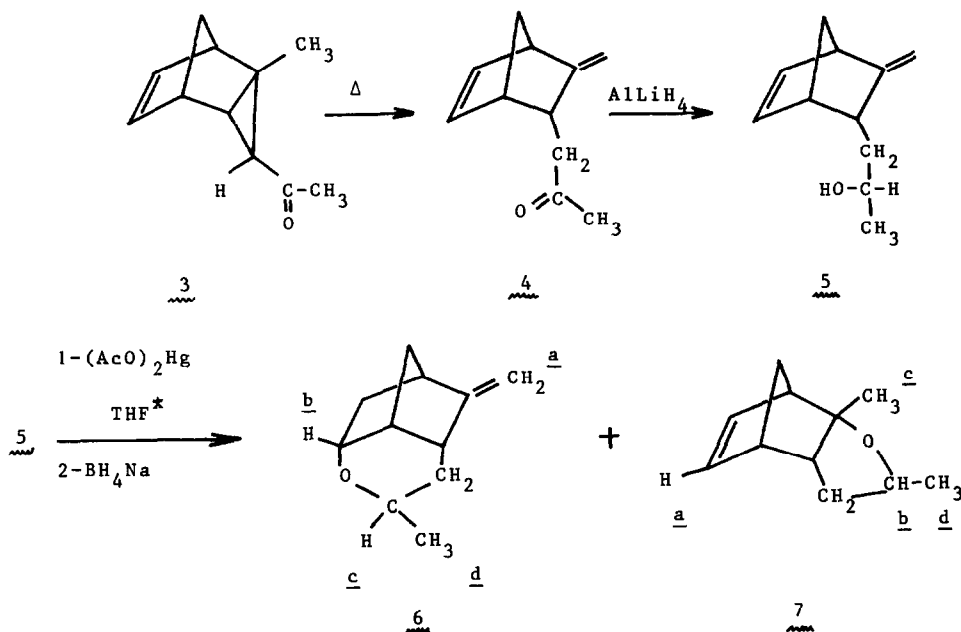
R.M.N (δ en ppm) a $\delta=2,03$ (s) c et d 2 multiplets centrés à $\delta=2,77$
b $\delta=1,28$ (s) e $\delta=5,9$ (m)

Il semble que le faible déplacement chimique vers les champs forts, noté pour les protons oléfiniques du système norbornénique lorsqu'on compare le spectre de R.M.N de 3 à celui du composé exo de structure analogue (1), soit en faveur d'une configuration endo. Pour établir la stéréochimie de la cétone 3, nous lui avons fait subir les dégradations schématisées ci-dessous (la méthode utilisée dans l'étude précédente (1) est inapplicable ici, l'adduit s'isomérisant dans les conditions de la réaction de BAEYER-VILLIGER) :



Donc, si l'adduit est endo, il n'est pas syn.

2°)



La méthylcétone 4 est obtenue par chauffage à 180°C de la cétone 3 (transposition éno1-ène). Ce résultat démontre que les groupements méthyle et acétyle sont en position cis puisque seuls les acétyl-1 alcoyl-2 cyclopropanes cis donnent la transposition éno1-ène (4).

La réduction de 4 par LiAlH_4 conduit à un mélange 50:50 d'alcools diastéréoisomères 5 inséparables par CPV (en R.M.N le signal du méthyle porté par le carbone asymétrique que l'on a créé donne deux doublets à $\delta=1,15$ ppm et $\delta=1,18$ ppm).

L'acétoxymercuration de 5 suivie de réduction par BH_4Na (5, 6) donne principalement un mélange de deux éthers cycliques 6 et 7. Le composé 6 est unique (en R.M.N le méthyle d donne un seul doublet). On peut d'ailleurs voir à l'aide d'un modèle moléculaire que l'un des diastéréoisomères de 5 ne peut donner lieu à une alcoxymercuration intramoléculaire avec la double liaison norbornénique du fait de l'encombrement stérique du méthyle. Le spectre de R.M.N du composé 7 montre l'existence de deux éthers diastéréoisomères (le signal du méthyle d est formé de deux doublets d'inégale intensité dans le rapport 80:20 à $\delta=1$ ppm et $\delta=1,03$ ppm). La présence du composé 6 permet d'attribuer la structure endo à l'adduit 3.

6 I.R (cm^{-1}) 3125 ($\nu\text{C-H}$), 1667 ($\nu\text{C=C}$)
 1124 ($\nu\text{C-O-C}$), 880 ($\gamma_{\text{S}}=\text{CH}_2$)

R.M.N (δ en ppm)

$$\begin{array}{ll} \underline{a} & \delta = \begin{cases} 4,68 \\ 4,97 \end{cases} \quad (2 \text{ m}) \\ \underline{b} & \delta = 4,33 \text{ (m)} \\ \underline{c} & \delta = 3,62 \text{ (m)} \\ \underline{d} & \delta = 1,05 \text{ (d)} \end{array}$$

7 I.R (cm^{-1}) 3106 ($\nu\text{C-H}$), 1577 ($\nu\text{C=C}$), 1105 ($\nu\text{C-O-C}$)
 R.M.N (δ en ppm)

$$\begin{array}{ll} \underline{a} & \delta = 6,20 \text{ (t)} \\ \underline{b} & \delta = 4 \text{ (m)} \\ \underline{c} & \delta = 1,42 \text{ (s)} \\ \underline{d} & \delta = \begin{cases} 1 \\ 1,03 \end{cases} \quad (2 \text{ d}) \end{array}$$

Le composé 3 est donc l'acétyl-3 méthyl-2 tricyclo (3.2.1.0^{2,4}) octène-6 de configuration endo-anti, résultat normal dès lors qu'il s'agit d'un adduit de cyclopropène monosubstitué en 3.

Tous les produits intermédiaires ont des analyses correctes et leurs caractéristiques spectroscopiques sont en accord avec les structures proposées.

BIBLIOGRAPHIE

*La réaction se fait uniquement en présence d'acétate mercurique et de THF de façon à obtenir une alcoxymercuration intramoléculaire.

- (1) M. BERTRAND et H. MONTI Article précédent.
- (2) R. FRAISSE-JULLIEN, C. FREJAVILLE, V. TOURE, Bull. Soc. Chim., 3725, (1966).
- (3) H. MONTI et M. BERTRAND, Tetrahedron Letters, 1235-38, (1969).
- (4) R.M. ROBERTS, R.G. LANDOLT, R.N. GREENE et E.W. HEYER, J. Am. Chem. Soc., 89, 1404, (1967).
- (5) H.C. BROWN, P. GEOGHEGAN, J. Am. Chem. Soc., 89, 1922, (1967).
- (6) H.C. BROWN, W.J. HAMMAR, J. Am. Chem. Soc., 89, 1924, (1967).