

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

I- CAS DE L'ETHYLENECETAL DE L'ACETYL-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)

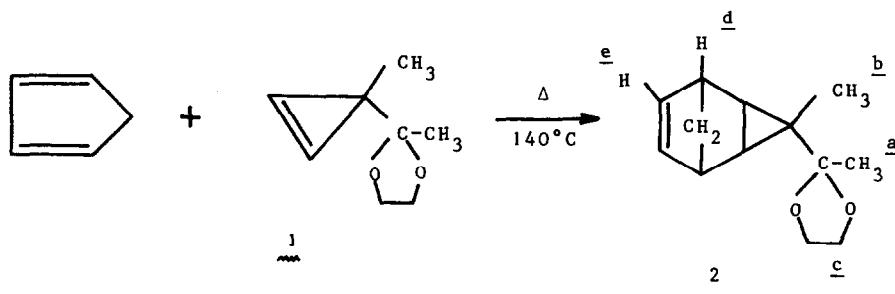
Des travaux antérieurs (1-4) ont montré que les cyclopropènes sont des diénophiles. Deux conclusions essentielles en émergent :

1°) Dans le cas du cyclopentadiène l'adduit a la configuration endo.

2°) Bien que dans la plupart des exemples cités le carbone 1 porte toujours un substituant, il semble néanmoins que les cyclopropènes bisubstitués en 3,3 ne donnent pas d'adduits (2).

Malgré cette restriction sévère, les résultats positifs obtenus par TOBEY dans le cas des tétrahalogénocyclopropènes (10) nous ont incités à étudier la cycloaddition $[2+4]$ entre le cyclopentadiène et l'éthylènecétal de l'acetyl-3 méthyl-3 cyclopropène 1 (5).

Par chauffage en tube scellé à 140°C , on obtient un produit homogène en chromatographie en phase vapeur et en chromatographie sur plaque dont les spectres I.R et de R.M.N sont compatibles avec la formule 2.



I.R. (cm^{-1}) 3175 ($\nu\text{C-H}$), 1570 ($\nu\text{C=C}$), 1043 ($\nu\text{C-O-C}$)

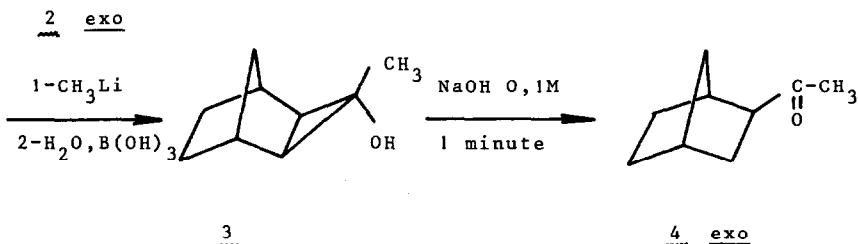
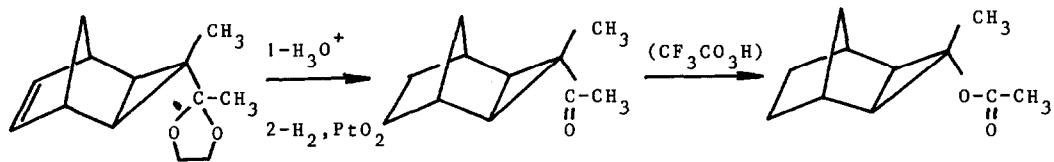
R.M.N. (δ en ppm)

a et b $\delta = 1,19$ (s)
 $\delta = 1,15$ (s) d $\delta = 2,91$ (m)
c $\delta = 3,76$ (s) e $\delta = 5,96$ (t)

On doit noter que dans ce cas la valeur du déplacement chimique des protons norbornéniques e se situe entre les valeurs extrêmes qui permettent de différencier une structure endo (5,7 ppm) d'une structure exo (6,4 ppm) (4, 6).

Quatre formules stériques sont donc possibles a priori : deux structures endo et deux structures exo à groupement éthylénecétal syn ou anti.

Pour établir la formule stérique du composé 2 nous avons mis à profit les résultats de DePuy relatifs à l'ouverture des cyclopropanols en catalyse basique (7). Cette ouverture est instantanée et conduit à des dérivés carbonylés. Par dégradation en plusieurs étapes de l'adduit 2 on peut aboutir par l'intermédiaire du cyclopropanol 3 à l'acétyl-2 norbornane 4 qui sera soit endo soit exo suivant la stéréochimie de la jonction des cycles dans l'adduit.



L'adduit de configuration exo doit donner l'acétyl-2 norbornane exo tandis qu'avec l'adduit de configuration endo, on doit obtenir, par la même séquence de réactions, l'acétyl-2 norbornane endo.

En effet, les conditions utilisées pour l'ouverture du cyclopropanol 3 en milieu basique sont suffisamment douces (agitation du cyclopropanol avec de la soude 0,1M à température ambiante durant une minute) pour que l'on puisse écarter

toute possibilité d'inversion du carbone norbornanique en α du groupement acétyle, la mise en équilibre d'un acétyl-2 norbornane stéréochimiquement pur avec son isomère exigeant des conditions relativement brutales (ébullition pendant 48 heures avec MeONa-MeOH 2,5 M). (8).

Le produit obtenu à la suite des dégradations effectuées sur 2 (vide infra) est identifiable (I.R, R.M.N, masse) à un échantillon authentique d'acétyl-2 norbornane exo stéréochimiquement pur synthétisé par addition radi-calaire de l'acétaldéhyde au norbornène (9).

Le composé 2 est donc l'éthylène-cétal de l'acétyl-3 méthyl-3 tricyclo (3.2.1.0^{2,4}) octène-6 de configuration exo*.

Tous les produits intermédiaires, à l'exception du cyclopropanol 3, trop labile, ont été isolés à l'état pur par CPV (chromosorb P, 10% carbowax 20 M). Leurs analyses sont correctes et leurs caractéristiques spectroscopiques en accord avec les structures proposées.

La remarquable stéréospécificité de cette cycloaddition [2+4] mérite d'être soulignée : c'est en effet le seul exemple connu de dérivé cyclopro-pénique donnant lieu à la formation exclusive d'un adduit exo. Dans la plupart des exemples cités dans la littérature (10) on obtient l'adduit de stéréochimie endo, sauf dans le cas du difluoro-3,3 bis(trifluorométhyl)-1,2 cyclopropène qui donne un mélange d'adduits endo et exo, ce dernier se transformant en isomère endo par simple chauffage à 65°C (11).

La détermination de la position du groupement éthylène-cétal par rapport au pont méthylène du système norbornénique est actuellement en bonne voie.

BIBLIOGRAPHIE

* L'adduit obtenu avec le diméthylcétal de l'acétyl-3 méthyl-3 cyclopropène a également la configuration exo.

- (1) G.L. CLOSS, L.E. CLOSS, W.A. BØLL, J. Am. Chem. Soc., 85, 3796, (1963).
- (2) G.L. CLOSS "Advances in Alicyclic Chemistry" Vol. 1, H. HART et C.J. KARABATSOS, Ed., Academic Press Inc., New-York, N.Y., 1966, chapitre 2, pages 78-80.
- (3) M.A. BATTISTE, Tetrahedron Letters, 3795, (1964).
- (4) K.B. WIBERG et W.J. BARTLEY, J. Am. Chem. Soc., 82, 6375, (1960).
- (5) M. BERTRAND et H. MONTI, C.R. Acad. Sci., 264, 998, (1967).
- (6) H.E. SIMMONS et R.D. SMITH, J. Am. Chem. Soc., 81, 4256, (1959).
- (7) C.H. DEPUY, F.W. BREITBEIL et K.R. DEBRUIN, J. Am. Chem. Soc., 88, 3347, (1966).

- (8) J.G. DINWIDDIE Jr. et S.P. Mc. MANUS, J. Org. Chem., 30, 766, (1965).
- (9) H. STOCKMANN, J. Org. Chem., 29, 245, (1964).
- (10) D.C.F. LAW, S.W. TOBEY, J. Am. Chem. Soc., 90, 2376, (1968).
- (11) P.B. SARGEANT, J. Am. Chem. Soc., 91, 3061, (1969).