

LE CATION MÉTHYLÈNECYCLOPROPYLE: ETUDE THÉORIQUE. SOLVOLYSE DES HALOGÉNOCYCLOPROPÈNES ET DES HALOGÉNOMÉTHYLENE-CYCLOPROPANES

R. ARNAUD, A. DUSSAUGE, H. FAUCHER, R. SUBRA, M. VIDAL*, et M. VINCENS
 Laboratoire d'Etudes Dynamiques et Structurales de la Sélectivité, Université Scientifique et Médicale de Grenoble, B.P. 53X, 38041 Grenoble Cedex, France

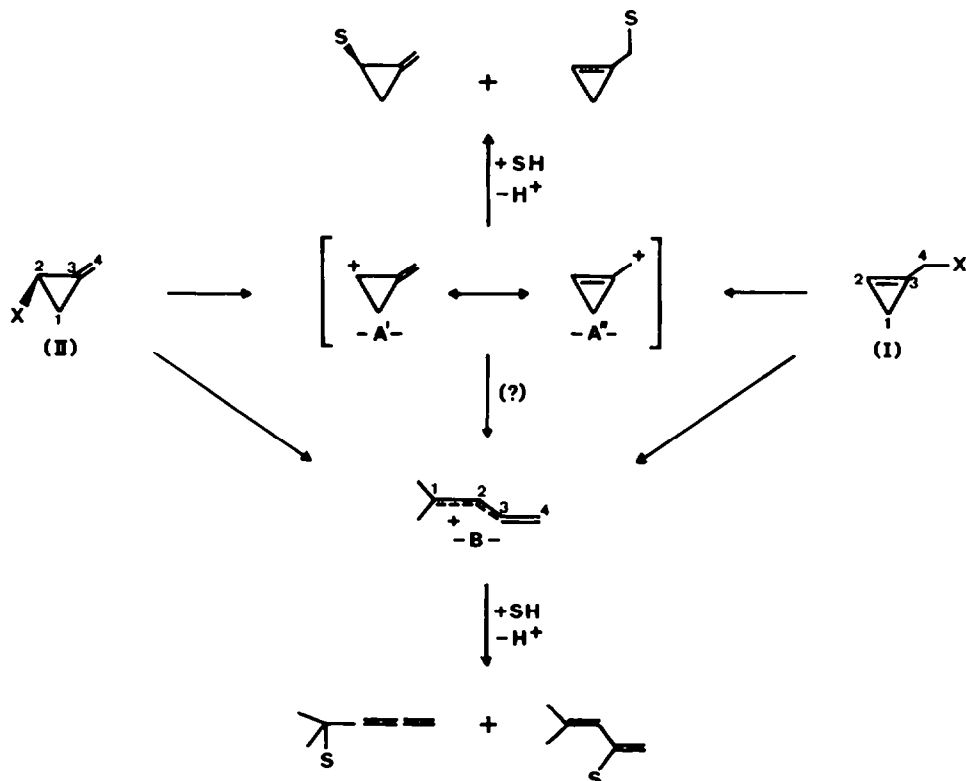
(Received in France 15 September 1983)

Résumé—La solvolysé en milieu acide des halogénures ou des esters allyliques du méthylène cyclopropane et de leurs homologues cyclopropéniques ne provoque pas l'ouverture du cycle lorsque celui-ci porte le groupe éthoxycarbonyl. Seul le produit de stabilisation de la structure cyclopropénique est alors obtenu. L'étude de la structure électronique et de la géométrie de l'intermédiaire allylique potentiel, le cation cyclopropénylméthyle, a été effectuée par la méthode MNDO; l'influence des substituants sur le processus d'ouverture de ce cation a également été discutée. Il apparaît que la substitution d'un alkyle par un groupement alcoxycarbonyl sur le carbone méthylénique du cycle défavorise l'ouverture.

Abstract—The solvolysis in acid solution of allylic halides and acetates of methylenecyclopropanes and cyclopropylmethanes does not lead to ring opening when there is an ethoxycarbonyl substituent on the ring methylene. Only the cyclopropenyl derivative is obtained. A study of the electronic structure and the geometry of the possible allylic cation intermediate has been carried out using the MNDO method. In addition, the influence of the substituents on the ring opening of this cation has been examined. It appears that the ring opening is disfavoured upon substitution of an alkyl group by alkoxymethyl on the ring methylene group.

Le cation méthylène cyclopropyle (A) peut être *a priori* engendré à partir de substrats cyclopropéniques portant un groupe nucléofuge en position allylique (I) ou de leurs isomères cyclopropylidéniques (II).

Cependant, la solvolysé des monohalogénométhylène cyclopropanes diversément substitués (II) en présence ou en l'absence de sels d'argent, provoque toujours l'ouverture du cycle en C_1-C_3 .¹⁻⁴



Alors que Babb *et al.* observent la rupture de la liaison C₁-C₂, les produits de solvolysé correspondent généralement à la rupture de la liaison C₁-C₃ du cycle propanique. La formation des produits de stabilisation du cation méthylénecyclopropyle, correspondant aux structures limites A' et A'', n'étant jamais observées, les auteurs admettent que la solvolysé des dérivés halogénés du méthylénecyclopropane conduit directement au cation méthylénallylium B par une ouverture électrocyclique disrotatoire qui se fait de façon à assister le départ du nucléofuge X.^{1,5} Ce cation est ensuite attaqué par le solvant nucléophile sur les carbones 1 et 3; dans le cas de l'hydrolyse, la réaction conduira à l'alcool allénique et à la cétone α,β -éthylénique.

Closs a de même étudié le réarrangement en milieu méthanolique acide du (triméthyl-2,3,3 cyclopropène-1 yl) diphenylcarbinol et du p. nitrobenzoate de (triméthyl-2,3,3 cyclopropène-1 yl)-2 propyl-2. Dans le premier cas, seule la formation de l'éther allénique est observée alors que l'ester tertiaire conduit à une cétone α,β -éthylénique qui résulte de l'hydrolyse d'un éther d'énol formé par réarrangement en milieu acide de l'éther allénique.⁶ Ces résultats peuvent également s'interpréter par l'attaque nucléophile du cation allylique méthylénecyclopropyle (A) ou par la formation primaire du cation méthylénallylium B. Closs *et al.* envisagent également l'hypothèse d'une réaction concertée qui diminuerait de manière très sensible l'énergie de contrainte de l'état de transition intermédiaire.

Que le précurseur du cation soit un substrat cyclopropylidénique ou un dérivé cyclopropénique, dans tous les exemples cités dans la littérature la formation de ce cation s'accompagne toujours de l'ouverture du cycle.

En 1977, deux d'entre nous signalaient pour la première fois la transposition allylique méthylénecyclopropane \rightarrow cyclopropène au cours de la solvolysé en milieu acide de dérivés halogénés du type I et II.⁷ Le but de cette note est de présenter l'ensemble des résultats que nous avons obtenus au cours de la solvolysé, dans les conditions expérimentales SN1, d'halogénures et d'esters allyliques des séries cyclopropénique et cyclopropylidénique. Une étude théorique permettra de définir la géométrie et la structure électronique des cations cycliques A et de préciser leur processus d'ouverture.

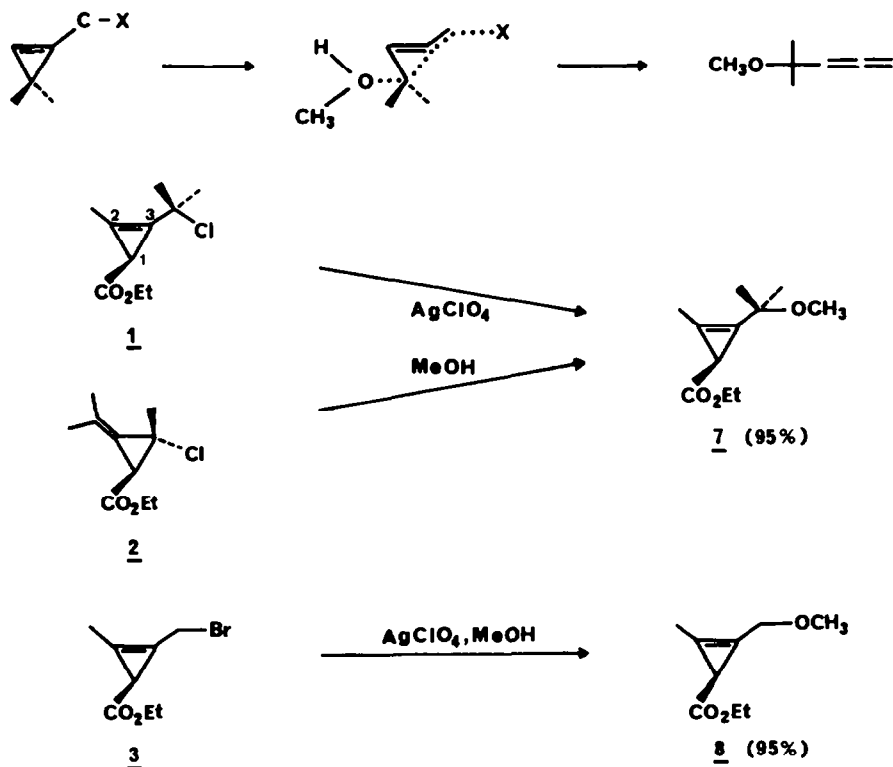
RESULTATS

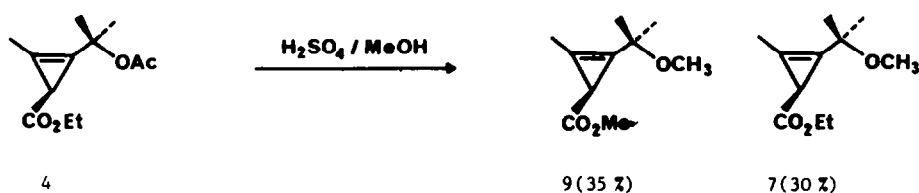
Solvolysé des esters cyclopropéniques et cyclopropylidéniques halogénés en position allylique

Le traitement à 20° des esters halogénés 1, 2 et 3 par le perchlorate d'argent en solution dans le méthanol ne provoque pas l'ouverture du cycle en C₃ normalement attendue, compte tenu des données de la littérature; seule la formation de l'éther cyclopropénique est observée. Il faut en particulier noter que la transposition allylique correspondant à la migration intracyclique de la double liaison est pratiquement quantitative: l'éther 7 est en effet isolé avec un rendement voisin de 95%, que l'ester traité soit le dérivé cyclopropénique 1 ou l'ester cyclopropylidénique 2.

On observe un résultat identique au cours de la méthanolysé en milieu acide de l'ester allylique tertiaire 4; la formation des éthers cyclopropylidéniques n'est pas observée.

Les dérivés cyclopropéniques 7-9 comme tous les cycles propéniques disubstitués en positions 2, 3 et portant un groupe électroaccepteur en position 1,





présentent vers 1900 cm^{-1} une bande d'absorption attribuée à la vibration de squelette " $\nu(\nabla)$ ".⁶ La position de cette bande correspond à un effet hypsochrome de 20 à 30 cm^{-1} du groupement éthoxycarbonyl sur le vibreur cyclopropénique. Par ailleurs, pour tous ces dérivés, la vibration $\nu(\text{C}=\text{O})$ est localisée dans la zone normalement attendue vers 1720 cm^{-1} .

En résonance magnétique nucléaire de ^1H , ces dérivés sont caractérisés par la constante couplage $^3J(\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{H}) \approx 1.6\text{ Hz}$ et les valeurs des déplacements chimiques du proton cyclopropénique geminé avec le groupe éthoxycarbonyl ($\delta\text{H}_1 \approx 2.15\text{ ppm}$) ainsi que des méthyles vinyliques anormalement déblindés $\delta(\text{CH}_3-\nabla) \approx 2.11\text{ ppm}$.

Notons enfin que le dérivé 8 est identique en IR et RMN à un échantillon authentique obtenu par transfert de l'éthoxycarbonylcarbène sur le méthoxy-1 butyne-2.⁸

Solvolyse des halogénométhylèncyclopropanes 5 et 6

Le fait que l'on n'observe pas l'ouverture du cycle en C_3 au cours de la solvolyse des esters 1 à 4 est, compte tenu des données de la littérature, très surprenant. Cette réactivité différente, qui peut être

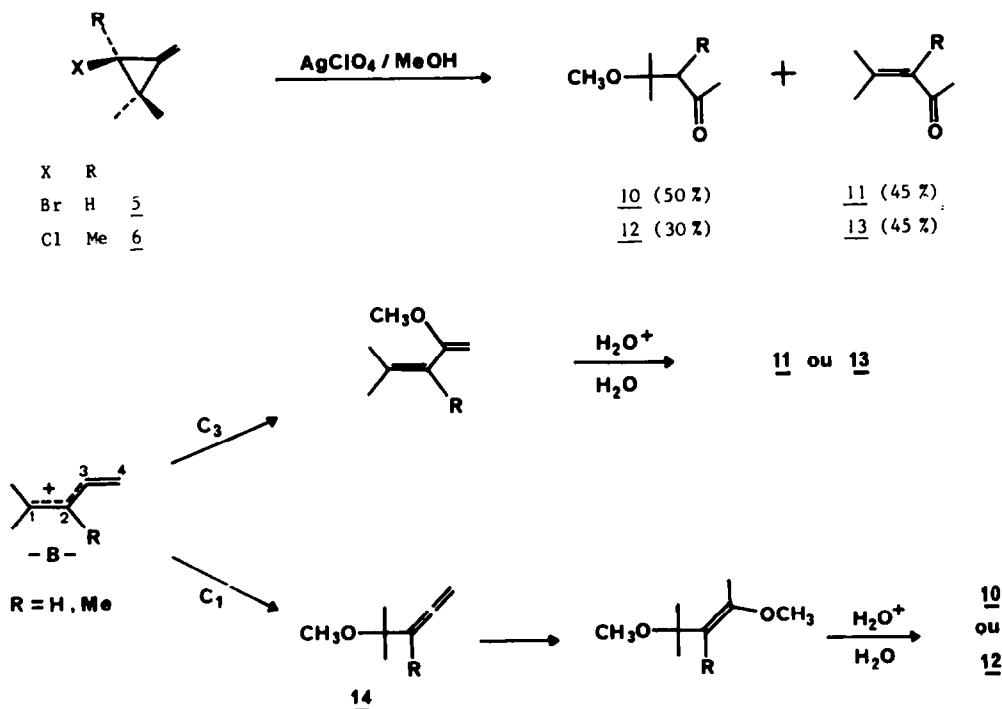
attribuée à la présence du groupement électro-accepteur CO_2Et sur le cycle, nous a conduits à reprendre l'étude de la solvolyse, dans les mêmes conditions expérimentales, d'halogénométhylèncyclopropanes non fonctionnalisés.

La méthanolyse des halogénures allyliques 5 et 6 en présence de perchlorate d'argent provoque, comme l'avaient mentionné Bertrand *et al.*, l'ouverture du cycle en C_3 par rupture de la liaison C_1-C_3 : on observe la formation d'une cétone α,β -éthylénique (11 ou 13) et d'un cétoéther (10 ou 12) qui sont isolés avec un rendement global de 75 à 95%.

L'oxyde de mésityle 11 et la diméthyl-3,4 pentène-3 one† 13 sont identiques en IR et RMN à des échantillons authentiques. Les éthers 10 et 12 présentent en IR une vibration $\nu(\text{C}=\text{O})$ non conjuguée ($\approx 1710\text{ cm}^{-1}$) et en RMN les pics de résonance attendus: $\delta\text{C}(\text{CH}_3)_2 \approx 1.15\text{ ppm}$ (s), $\delta\text{C}-\text{CH}_3 \approx 2.07\text{ ppm}$ (s), et $\delta\text{O}-\text{CH}_3 \approx 3.12\text{ ppm}$ (s).

La formation des cétones α,β -éthyléniques 11 et 13 et des cétoéthers 10 et 12 s'interprète par l'attaque sur C_1 et C_3 du cation méthylénallylium B.¹ Dans cette hypothèse, l'attaque nucléophile du solvant sur C_3 conduit à un éther d'énol dont l'hydrolyse en milieu acide permet d'interpréter la formation de 11 et 13. L'attaque sur C_1 conduira à un éther allénique 14 qui, en milieu acide, peut réagir sur le solvant pour donner un diéther d'énol qui, par hydrolyse, fournit le cétoéther 10 ou 12.

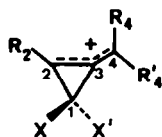
†Nous remercions R. Barlet qui nous a fourni un échantillon de cette cétone.



Cette hypothèse est en accord avec les résultats de M. Bertrand *et al.* d'une part, elle est par ailleurs justifiée par les résultats obtenus au cours du traitement acide des alcools tertiaires α,β -alléniques.⁹ Afin de la contrôler, nous avons étudié l'ouverture du dérivé bromé **5** en milieu acide de Lewis tamponné par l'hydrogencarbonate de sodium en suspension dans la solution méthanolique. Après hydrolyse, on isole des traces d'oxyde de mésityle et l'éther allénique attendu **14**. Cet éther allénique, placé dans les conditions expérimentales de la solvolysse de **5** et **6** en milieu non tamponné, conduit après hydrolyse au cétoéther saturé **10**.

ETUDE THEORIQUE ET DISCUSSION

Compte tenu des conditions expérimentales que nous avons utilisées, la solvolysse des dérivés cyclopropéniques et cyclopropylidéniques **1 à 4** ne peut s'interpréter que par la formation d'un cation allylique méthylèncyclopropyle. La solvolysse peut provoquer l'ouverture du cycle selon la liaison C_1-C_3 ; la nature des substituants X et X' semble de ce point de vue déterminante. Nous nous proposons d'effectuer une étude théorique semiquantitative de ce cation cyclique en prenant $R_2 = R_4 = R'_4 = H$ (la nature de ces substituants ne semble pas modifier en effet le cours de la réaction de solvolysse) pour les valeurs de X et X' suivantes:



Cation

A_1	$X = X' = H$
A_2	$X = Me, X' = H$
A_3	$X = X' = Me$
A_4	$X = CO_2Me, X' = H$

Fig. 1. Numérotation des atomes du carbocation cyclique.

Dans une deuxième étape, nous examinerons le processus d'interconversion des cations cycliques en cation méthylénallylium.

Pour terminer, nous étudierons la régiosélectivité de l'attaque nucléophile du solvant sur le cation méthylèncyclopropyle. Les calculs ont été effectués par la méthode MNDO décrite par Dewar et Thiel.¹⁰

Cette méthode, qui fournit des temps de calcul bien plus courts que les méthodes *ab initio*,^{10c} permet de prédire les géométries et les chaleurs de formation d'un grand nombre de composés avec une précision raisonnable.^{10a} Nous nous sommes assurés que la méthode était convenable aussi bien pour les espèces chargées^{11,12} que pour les petits cycles.¹¹ Par ailleurs nous avons complètement optimisé les cations allyle et cyclopropyle par la méthode MNDO. La comparaison avec des calculs *ab initio* + interaction de configuration,¹³ donne pour les énergies relatives en kcal mol⁻¹: cation allyle 0.0 (*ab initio*, SCF + IC) 0.0 (MNDO), cation cyclopropyle 35.6 (*ab initio*, SCF + IC) 36.8 (MNDO). Les géométries obtenues sont très voisines (ainsi les distances C-C de l'allyle valent 1.385 Å (*ab initio*¹⁴) et 1.392 Å (MNDO); les

distances C-C et $\bar{C}-C$ du cation cyclopropyle valent respectivement 1.518 Å et 1.485 Å (*ab initio*¹⁴) et 1.545 Å et 1.482 Å (MNDO).

Géométrie et structures électroniques des cations cycliques

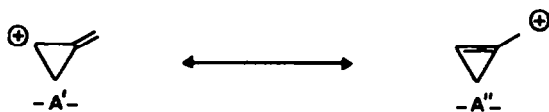
Géométrie. Les géométries des carbocations cycliques ont été complètement optimisées par rapport à toutes les variables géométriques en utilisant l'algorithme de Davidson-Fletcher-Powell¹⁵ incorporé au programme. Les géométries d'équilibre calculées sont reportées dans le Tableau 1: hormis X et X' , le calcul montre que tous les atomes sont situés dans le plan du cycle.

Si l'on compare les cations A_2 et A_4 , on peut noter que la présence des substituants $X = Me$ et $X = CO_2Me$ provoque un allongement comparable de la liaison C_1-C_2 , tandis que la liaison C_1-C_3 est plus sensiblement modifiée par un groupe méthyle que par un groupement méthoxycarbonyle. Cette liaison présente un allongement maximum pour l'espèce A_3 et c'est effectivement elle qui se rompt au cours de la solvolysse de ce cation.

La liaison C_2-C_3 (~ 1.387 Å) peu sensible à la nature des substituants X et X' est intermédiaire entre une liaison cyclopropénique (1.328 Å^o) et cyclopropanique (1.525 Å)¹¹ et proche de la liaison C-C

du cation allyle (1.392 Å). Il en va de même pour la liaison C_3-C_4 (~ 1.359 Å) intermédiaire entre les liaisons correspondantes du méthylèncyclopropane (1.319 Å)¹⁶ et du méthylcyclopropène (1.461 Å).¹⁶

Ce résultat est en accord avec une structure de type allylique intermédiaire entre les formes limites (A') et (A''):



Par ailleurs, nous avons également effectué une optimisation complète du cation A_1 au moyen d'une méthode SCF *ab initio*, en base STO-3G¹⁷ utilisant une méthode de gradient.¹⁸

La géométrie obtenue confirme le caractère allylique du cation ($C_2-C_3 = 1.374$ Å et $C_3-C_4 = 1.348$ Å).

Pour le cation A_4 , nous avons été amenés (pour éviter l'écueil des minimums locaux) à entreprendre

Tableau 1. Géométries d'équilibre calculées (longueurs de liaison en Å, angles de liaison et angles dièdres en degrés)

Cations Paramètres*	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄ ⁺
d _{C₁C₂}	1,503	1,509	1,517	1,508
d _{C₁C₃}	1,523	1,531	1,541	1,526
d _{C₂C₃}	1,389	1,388	1,386	1,387
d _{C₃C₄}	1,359	1,359	1,357	1,362
d _{C₁X}	1,099	1,520	1,534	1,524
d _{C₁X'}	1,099	1,106	1,534	1,106
C ₁ C ₂ C ₃	63,4	63,6	63,9	63,5
C ₂ C ₁ X	119,9	123,7	118,8	123,4
C ₂ C ₁ X'	119,9	116,0	118,8	117,7
C ₃ C ₂ C ₁ X ⁺⁺	252,5	250,0	253,5	252,2
C ₃ C ₂ C ₁ X' ⁺⁺	107,5	105,0	106,5	106,2

* La numérotation est celle indiquée sur la figure 1 ; pour tous les composés les valeurs suivantes sont trouvées constantes : d_{C₂H₂} = 1,073 Å, d_{C₄H₄} = 1,093 Å, C₃C₄H₄ = 122,2°, C₃C₄H'₄ = 121,8°.

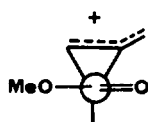
les angles de liaison C₂C₃C₄ et C₃C₂H₂ valent respectivement 150,7° et 148,6° sauf pour le cation A₄ où ils valent 151,6° et 149,5°.

+ Les paramètres géométriques optimisés pour CO₂Me sont les suivants : d_{C=O} = 1,221 Å, d_{C-O} = 1,356 Å, CCO = 123,8°, CCO = 112,1°, C_{Me}OCO = 8°.

++ Les angles dièdres sont définis suivant la convention utilisée dans le programme MNDO : quand on regarde de J vers K, l'angle dièdre IJKL est l'angle qui permet de rabattre le plan JKL sur le plan IJK en tournant dans le sens des aiguilles d'une montre.

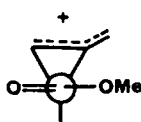
l'étude conformationnelle préalable du groupement alcoxycarbonyl:

la méthode MNDO les énergies des différentes conformations des cyclopropane- et cy-



(a)

ΔE kcal.mol⁻¹ 0,0



(b)

0,5



(c)

1,3



(d)

1,6

Bien que les barrières de rotation qui correspondent aux conformations c et d du cation A₄ soient faibles, il faut noter que les conformations les plus stables de ce cation sont gauches; ce résultat peut paraître surprenant car, dans le cas des substrats non chargés, tels que les composés carbonyles cyclopropaniques¹⁹ et cyclopropéniques,²⁰ les conformations bissectées du type c et d sont privilégiées. Afin de nous assurer de la validité de nos résultats dans le cas du cation A₄, nous avons déterminé par

cyclopropèncarboxaldéhydes. Dans les deux cas la conformation qui est trouvée la plus stable est bien bissectée (s-cis) mais, comme on pouvait s'y attendre,²⁵ la différence d'énergie entre les formes s-cis et gauche est sous-estimée.

L'examen des conformations (a) (b) (c) et (d) du cation allylique montre par ailleurs que la position du groupement alcoxycarbonyl n'a qu'une très faible influence sur sa géométrie et sa structure électronique.

Structure électronique. Les charges nettes totales des carbocations sont réunies dans le Tableau 2: la charge positive est essentiellement localisée sur les centres 2 et 4; cette distribution électronique est en accord avec les deux formes limites (A') et (A'') possibles pour ces espèces; nous noterons également que la nature des substituants affecte peu la valeur des charges nettes. Le remplacement d'un atome d'hydrogène (cation A₁) par un ou deux groupes méthyle (cations A₂ et A₃) fait apparaître une charge nette négative sur le carbone C₁ confirmant ainsi la remarque de Dewar et Thiel^{11a} sur l'effet de ces substituants en MNDO.

Pour tous ces cations, la plus basse OM vide (LUMO) présente la symétrie π des systèmes allyliques. En effet pour le carbocation A₁, les coefficients des orbitales atomiques dans la LUMO valent 0,757 sur C₂ et -0,631 sur C₄ et sont pratiquement nuls sur les centres C₁ et C₃. Ce caractère allylique du cation est confirmé par le calcul *ab initio* (0,752 sur C₂ et -0,651 sur C₄).

La présence de substituants X et X' sur le carbone C₁ sera donc sans influence sur la valeur des coefficients en C₂ et C₄ dans la LUMO.

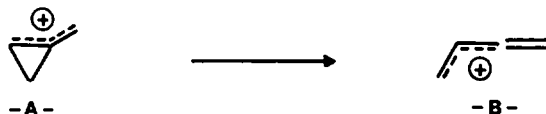
Dans la HOMO, les coefficients valent respectivement: -0,278; 0,328; 0,676 et 0,465 sur C₁, C₂, C₃ et C₄. La substitution progressive en C₁ des hydrogène par des méthyles se traduit par une augmentation en valeur absolue du coefficient relatif à C₁ (-0,320 et -0,355 respectivement pour les carbocations A₂ et A₃). Il en résulte, si l'on admet qu'il existe une corrélation entre géométrie et structure électronique de la HOMO,²¹ une augmentation du caractère anti-liant les liaisons C₁-C₂ et C₁-C₃, donc un allongement de ces dernières (Tableau 1).

En conclusion, les différents cations ont tous une structure *allylique*, avec des charges et des coefficients dans la plus basse orbitale vide (LUMO) à peu près symétriquement répartis entre les centres 2 et 4. Ces

résultats ne nous paraissent pas suffisamment nets pour permettre une prévision de réactivité ultérieure de ces cations dans le cadre de la théorie de Klopman,^{22,23} en particulier ils ne rendent pas compte de la régiospécificité en C₄ de la méthanolyse d'intermédiaires cationiques de type A₄. Dans ce cas, la prise en compte dans les calculs du milieu réactionnel nous paraît indispensable.

Processus d'ouverture des cations cycliques

Après avoir examiné la géométrie et la structure électronique des cations cycliques, il convient maintenant de préciser leurs conditions d'existence en étudiant le processus d'interconversion suivant:



Dans une première étape, nous avons étudié la transformation du cation cyclopropyle en cation allyle pour laquelle des études *ab initio* ont été publiées,^{14,24} afin de préciser les conditions de validité de la méthode MNDO pour ce type de problème.

Nos calculs prévoient que le cation allyle est plus stable que le cation cyclopropyle ($\Delta E = 36,8 \text{ kcal mol}^{-1}$); ce résultat se compare favorablement avec les calculs *ab initio* 6,31 G¹⁴ et 6,31 G^{**} incluant les effets de corrélation¹³ pour lesquels les différences d'énergie sont respectivement de 39,2 et 35,6 kcal mol⁻¹; la barrière d'énergie calculée par la méthode MNDO (4,6 kcal) est sensiblement la même que celle obtenue par un calcul *ab initio* en base minimale et plus élevée que celle déduite en utilisant une base plus étendue; notons que l'addition au traitement théorique *ab initio* SCF d'une interaction de configuration limitée abaisse la barrière de

Tableau 2. Charges totales nettes (q) et coefficients (c) dans la HOMO des carbocations cycliques

Cations Centres atomiques	A ₁		A ₂		A ₃		A ₄	
	q	c	q	c	q	c	q	c **
C ₁	0,028	-0,278	-0,015	-0,320	-0,056	-0,335	-0,005	-0,100
C ₂	0,343	0,328	0,350	0,303	0,355	0,287	0,371	0,312
C ₃	-0,370	0,676	-0,362	0,644	-0,357	0,623	-0,349	0,571
C ₄	0,406	0,465	0,399	0,454	0,395	0,445	0,419	0,358

* La numérotation est celle indiquée sur la figure 1. ** Cette OM occupée n'est plus la HOMO, cette dernière étant localisée sur les oxygènes du CO₂Me.

$0.3 \text{ kcal mol}^{-1}$.²⁴ Il est donc vraisemblable que la méthode MNDO surestime sensiblement les barrières d'énergie dans ces processus d'interconversion par rapport à des calculs *ab initio* en base étendue.

Dans une deuxième étape, le cation méthylénallylium a été complètement optimisé; le chemin réactionnel a été décrit en choisissant comme coordonnée de réaction l'angle $C_1C_2C_3$ (voir Fig. 1); pour chaque valeur de la variable, l'énergie du système a été minimisée par rapport à tous les autres paramètres géométriques. Le profil énergétique est illustré par la Fig. 2; dans tous les cas, l'ouverture se fait selon un processus disrotatoire et la courbe d'énergie potentielle passe par un maximum; les principales données énergétiques sont consignées dans le Tableau 3. Ces résultats montrent que l'introduction d'un ou

deux substituants méthyle en C_1 facilite l'ouverture du cycle; les chemins réactionnels des carbocations mono et diméthylés en C_1 sont très voisins et on peut donc penser que l'effet stérique du "groupe rentrant" est faible; la substitution d'un hydrogène par le groupement électroaccepteur CO_2Me ne modifie pratiquement pas la barrière d'énergie; et dans tous les cas, le processus d'interconversion est exothermique, le méthylénallylium résultant est plus stable que le cation cyclique correspondant. L'ouverture est d'autant plus facile que l'exothermicité est plus grande. Nous avons complètement optimisé le cation méthylénallylium, en méthode *ab initio*¹⁷ et dans les mêmes conditions que celles décrites plus haut pour la cation cyclique A_1 . La différence d'énergie entre cation ouvert et cation fermé obtenue dans ce cas est

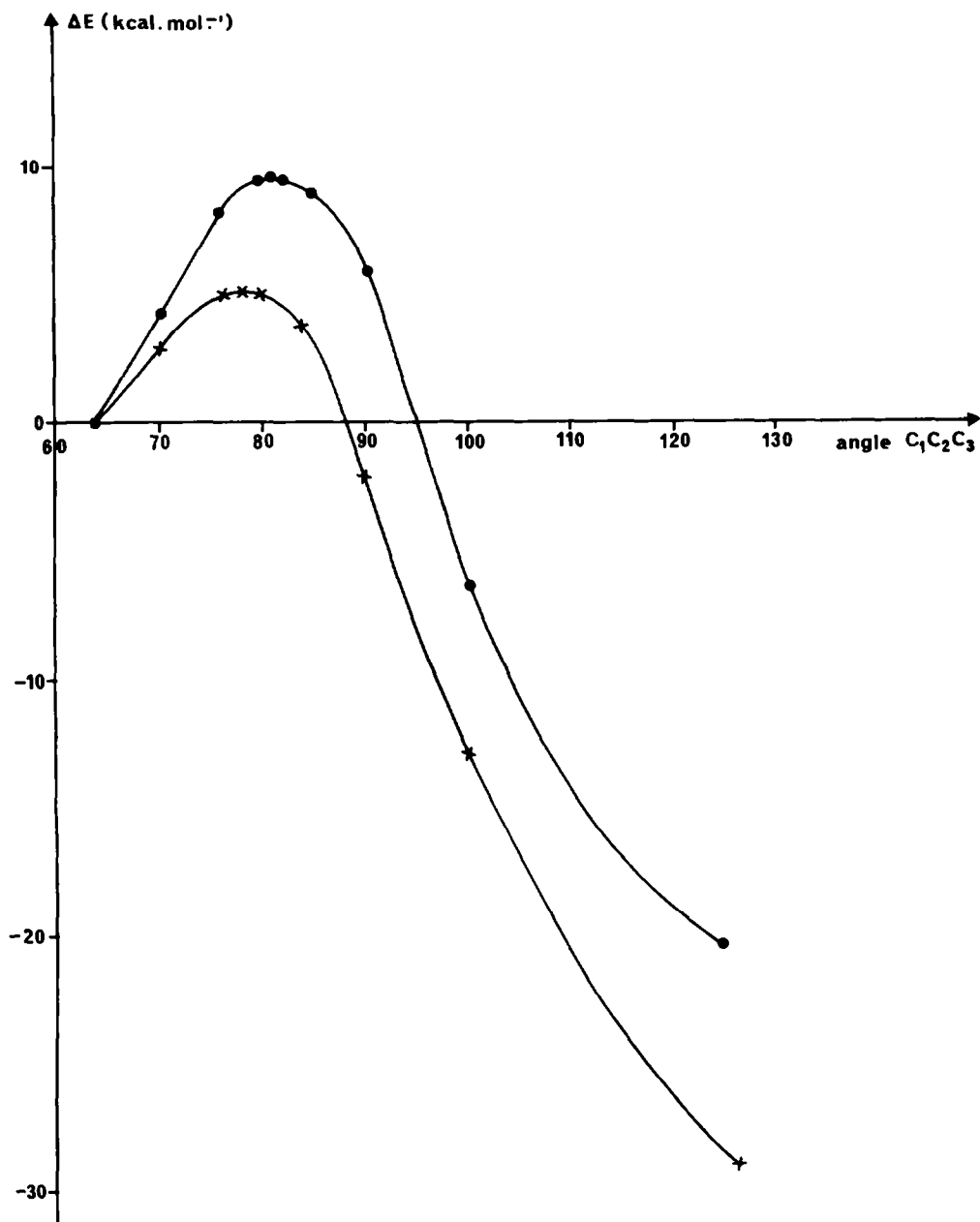


Fig. 2. Courbe d'énergie potentielle pour le processus d'interconversion. ●: A_1 ; X: A_3 .

Tableau 3. Energies relatives (kcal mol⁻¹) pour le processus d'interconversion

Substituants	Cation fermé [*] (A)	Intermédiaire d'énergie maximum	Cation ouvert (B)
X = X' = H	0 (265,9)	9,5	-20,3
X = CH ₃ , X' = H	0 (257,5)	5,9	-24,3
X = X' = CH ₃	0 (252,6)	5,2	-29,0
X = CO ₂ Me, X' = H	0 (189,8)	10,0	-19,6

* Les valeurs entre parenthèses sont celles des enthalpies de formation (kcal.mol⁻¹).

de -22.4 kcal mol⁻¹ à comparer avec les résultats du calcul MNDO (-20.3 kcal mol⁻¹).

En ce qui concerne l'étude MNDO, la stabilisation du cation ouvert est beaucoup plus prononcée pour les espèces portant des méthyles que pour celles portant le groupement CO₂Me: le coefficient en C₁ dans la LUMO du méthylénallylium n'est pas nul, contrairement à ce que l'on a observé pour son homologue cyclique; par suite, il existe une interaction stabilisante entre la LUMO du cation ouvert et les orbitales occupées π CH₃.

Compte tenu des résultats obtenus pour le système cyclopropyle-allyle, nous pensons que les différences d'énergie calculées sont significatives et laissent supposer qu'en l'absence de groupements méthyle en position 1, il existe un intermédiaire cyclique dont la durée de vie est suffisante pour permettre l'attaque d'une molécule de solvant avant que ne se produise l'ouverture.

Des modifications sensibles de structure interviennent au cours du réarrangement; nous avons résumé dans le Tableau 4 les principaux paramètres structuraux correspondant à "l'intermédiaire" d'énergie maximum. L'hydrogène H₂ est situé dans le plan défini par les trois atomes de carbone C₁, C₂ et C₃ aussi bien dans le cation fermé que dans le cation ouvert (vide infra). Au cours du processus d'ouverture disrotatoire, cet hydrogène est nettement déplacé hors de ce plan (C₁C₃C₂H₂ \approx 203° au lieu de 180° s'il était dans le plan); on obtient un résultat analogue mais plus atténué pour le carbone extracyclique C₄; ceci met en évidence le risque d'erreur que l'on encourt en fixant des géométries a priori dans des études de ce type. On peut également remarquer (Fig. 2) que l'intermédiaire de plus haute énergie apparaît d'autant plus tôt sur le chemin réactionnel que le processus est exothermique; on notera enfin que l'atome C₄ est toujours situé du même côté du plan du cycle que le groupe "rentrant" quel que soit l'encombrement de ce dernier. Ceci est illustré par la valeur de l'angle dièdre C₁C₂C₃C₄ (Tableau 4).

Nous avons résumé dans le tableau V les principaux paramètres géométriques calculés pour les différents méthylénallylium; ces cations possèdent une structure allénique: la liaison C₃-C₄ est très voisine d'une liaison allénique (1.306 Å)¹³ et les centres 2, 3, et 4 son pratiquement alignés; la liaison C₂-C₃ est intermédiaire entre une liaison allylique (1.392) et une liaison éthyénique (1.335 Å)¹³ La

charge positive est essentiellement localisée sur le sommet 1. Nos calculs *ab initio* confirment cette structure allénique (angle C₂C₃C₄ = 178.1°).

Pour résumer, la présence des groupements méthyles sur le carbone C₁ a un double effet: d'une part elle rend plus disponible la paire d'électrons σ assurant la liaison C₁C₃ ce qui facilite le transfert de charge vers le carbone accepteur C₂, selon le modèle proposé par Klopman.^{22a}

D'autre part elle stabilise le cation ouvert et augmente ainsi "l'exothermicité" de la réaction (Tableau 3). Par contre un groupement attracteur d'électrons (CO₂Me) aura l'effet inverse.

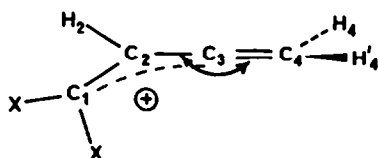
Régiosélectivité de l'attaque du cation méthylénecyclopropyle

L'attaque du nucléophile lors de la solvolysé est hautement régiosélective; une rotation autour de la liaison 3-4 dans le cation cyclique pourrait permettre d'expliquer cette sélectivité. Il nous a paru intéressant d'étudier cette barrière de rotation en permettant la relaxation des autres paramètres géométriques. Nous avons porté dans le Tableau 6 les énergies relatives ΔE pour différentes valeurs de l'angle de torsion C₂C₃C₄H₄ (le zéro d'énergie correspond à l'angle dièdre nul).

Là encore, on retrouve deux types de "comportement" différents suivant la présence ou non du groupe méthyle sur le sommet 1 du carbocation cyclique. La rotation autour de la liaison C₃-C₄ conduit, pour les espèces A₂ et A₃, au méthylénallylium correspondant avec une barrière d'énergies < 6 kcal mol⁻¹; l'ouverture du cation est effective pour une valeur de l'angle dièdre inférieure à 60°. Pour les carbocations A₁ et A₄, la barrière énergétique est plus élevée (> 13 kcal mol⁻¹) et une rotation de l'angle dièdre de 90° (valeur qui correspond à celle du dièdre dans le méthylénallylium) ne provoque pas l'ouverture du cycle; celle-ci est obtenue pour une rotation autour de C₃-C₄ supérieure à 120°; une rotation de 146° correspond à un minimum local de la courbe d'énergie potentielle en fonction de C₂C₃C₄H₄.

Au cours de la rotation, la charge positive se localise essentiellement sur le sommet 4; le même phénomène est observé pour les coefficients des orbitales atomiques dans la plus basse orbitale moléculaire vacante. Compte tenu des valeurs des barrières calculées (Tableau 6) et des modifications de la

Tableau 4. Paramètres géométriques correspondant à "l'intermédiaire" d'énergie maximum (longueurs de liaison en Å°, angles de liaison et angles dièdres en degrés)



Cations	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄
Paramètres*				
d _{C₁C₂}	1,438	1,452	1,466	1,437
d _{C₁C₃}	1,811	1,784	1,773	1,833
d _{C₂C₃}	1,350	1,350	1,348	1,355
d _{C₃C₄}	1,333	1,336	1,339	1,331
d _{C₁X}	1,101	1,505(1,103)**	1,523	1,516(1,108)
<u>C₁C₂C₃</u>	<u>81,5</u>	<u>79,0</u>	<u>78,0</u>	<u>82,0</u>
C ₂ C ₃ C ₄	166,7	165,3	163,7	168,0
C ₃ C ₂ H ₂	137,3	138,3	139,5	135,9
C ₂ C ₁ X	120,6	120,8	118,9	122,7
C ₂ C ₁ X'	124,2	121,7	122,8	122,9
C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	186,2	186,3	185,8	182,2
C ₂ C ₃ C ₄ H ₄	41,4	41,1	39,9	43,8
C ₂ C ₃ C ₄ H' ₄	219,1	218,6	217,5	221,3
C ₃ C ₂ C ₁ X	243,0	243,2	249,6	240,1
C ₃ C ₂ C ₁ X'	73,9	76,4	85,7	69,5
C ₁ C ₃ C ₂ H ₂	203,7	203,3	202,8	205,6

* La numérotation est celle indiquée sur la figure 1.

** La valeur entre parenthèse correspond à d_{C₁X'}, dans le cas où X' ≠ X.Tableau 5. Paramètres géométriques des méthylénallyliums (longueurs de liaison en Å°, angles en degrés).
La numérotation est la suivante

Méthylénallylium	X = X' = H	X = CH ₃ X' = H	X = X' = CH ₃	X = CO ₂ Me X' = H
Paramètres				
d _{C₁C₂}	1,388	1,376	1,417	1,389
d _{C₂C₃}	1,362	1,364	1,352	1,367
d _{C₃C₄}	1,301	1,294	1,302	1,301
C ₁ C ₂ C ₃	124,7	124,6	125,9	123,6
C ₂ C ₃ C ₄	182,9	183,5	184,0	183,0

Tous les atomes de la molécule sont coplanaires, sauf H₄ et H'₄ qui sont dans un plan perpendiculaire au plan général de la molécule.

Tableau 6. Energies relatives ΔE (kcal mol⁻¹) pour différentes conformations engendrées par la rotation autour de la liaison C₃-C₄; les valeurs entre parenthèses sont celles de l'angle de liaison C₁C₂C₃

C ₂ C ₃ C ₄ H ₄	A ₁ *	A ₂	A ₃	A ₄
30°	2,0 (64,1°)	1,6 (64,9°)	1,9 (65,5°)	2,0 (64,6°)
45°	4,2 (65,6°)	4,1 (66,8°)	4,0 (67,4°)	4,3 (65,4°)
50°	5,2 (66,1°)	5,3 (68,1°)	4,8 (68,6°)	5,4 (66,0°)
60°	7,4 (66,9°)	-23,4 (125,1°)	-26,7 (126,1°)	7,5 (66,9°)
90°	13,2 (71,7°)	-24,3 (124,6°)	-29,0 (125,9°)	13,6 (69,8°)

* C₂C₃C₄H₄ = 120°, ΔE = 7,9 kcal.mol⁻¹ (67,4°) ; C₂C₃C₄H₄ = 146°, ΔE = -12,2 kcal.mol⁻¹ (125,6°) ; C₂C₃C₄H₄ = 165°, ΔE = -8 kcal.mol⁻¹ (126,8°).

structure électronique au cours de la rotation de la liaison C₃-C₄, on peut s'attendre à ce que le solvant assiste ce processus. Dans cette hypothèse, la solvolysé des précurseurs de A₄ pour lesquels l'ouverture du cation est plus difficile à obtenir doit conduire au dérivé cyclopropénique.

CONCLUSION

La solvolysé en milieu acide des halogénométhylénecyclopropanes allyliques provoquant toujours l'ouverture du cycle, la formation intermédiaire d'un cation cyclique n'avait jamais été envisagée. L'attaque nucléophile du solvant sur le cation méthylénallylium, qui résulte de l'ouverture disrotatoire du dérivé halogéné, permet en effet d'interpréter la formation des produits de réaction. Nous avons montré expérimentalement que, lorsque les cycles propénique et méthylénecyclopropanique portent un groupement éthoxycarbonyl, le cycle en C₃ est préservé au cours de la solvolysé des dérivés halogénés et des esters allyliques; dans ce cas seul le produit de stabilisation cyclopropénique est isolé; la réaction s'interprète par la formation intermédiaire d'un cation allylique cyclique.

L'ensemble des données théoriques, s'il n'apporte pas la preuve de l'existence du cation méthylénecyclopropyle "libre", n'est pas en contradiction avec l'hypothèse de la formation d'un tel intermédiaire au cours des réactions de solvolysé.

L'étude théorique de ce cation cyclique montre d'une part qu'il possède une structure allylique et que, d'autre part, la substitution en position 1 d'un alkyle par un hydrogène ou un groupement alcoxycarbonyl défavorise l'ouverture de ce cation. Cette étude montre, par ailleurs, que l'effet stérique des groupes fixés dans cette position n'a pas d'influence sensible sur ce processus d'ouverture.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres UV, IR et de RMN ont été réalisés respectivement sur appareil Perkin-Elmer 137 UV, Perkin-Elmer 237 et Perkin-Elmer R-24 fonctionnant à 60 MHz.

Addition de l'éthoxycarbonylcarbène sur une triple liaison. La photolysé du diazoacétate d'éthyle en solution dans les alcynes conduit aux esters cyclopropéniques et cyclopropylidéniques 1, 2, 3 et 4. Le mode opératoire et les constantes physiques des produits sont ceux de la Réf. 8.

Synthèse du bromo-1 diméthyl-2,2 méthylénecyclopropane 5

A une solution de 27 g (0.24 mole) de t-butylate de potassium dans 200 ml de pentane et 13.6 g (0.2 mole) de diméthylallène maintenue à -10°, on ajoute goutte à goutte, en une heure, 63 g (0.25 mole) de bromoforme et l'agitation est poursuivie pendant une heure à cette température. Après hydrolyse, la phase organique est décantée, lavée plusieurs fois avec une faible quantité d'eau et séchée sur MgSO₄. Après évaporation du solvant, la distillation sous pression réduite fournit le dibromo-1,1 diméthyl-2,2 méthylénecyclopropane. Eb/8 mm = 57-58°, n_D^{20} = 1.5385, Rdt = 80%, IR film: ν (= C-H) = 3078 cm⁻¹, δ' (= C-H) = 905 cm⁻¹. RMN ¹H, CCl₄/TMS: δ Me = 1.4 ppm, s, 6 H; δ (= CH₂) = 5.71 ppm, s et 5.37 ppm, s, 2 H.

A une solution de 8.4 g (0.035 mole) du dibromo-1,1 diméthyl-2,2 méthylénecyclopropane obtenu dans 50 ml d'éther anhydre maintenu au reflux, on ajoute goutte à goutte, en 30 min, 11.6 g (0.04 mole) d'hydruure de tri-*n*-butylétain et l'agitation est poursuivie pendant 2 h. Après hydrolyse, extraction à l'éther, séchage de la phase organique sur MgSO₄, puis évaporation de l'éther, la distillation sous pression réduite permet d'isoler le dérivé cyclopropylidénique monobromé 5. Eb/30 mm = 46°, n_D^{20} = 1.481, Rdt = 40%, IR film: ν (= C-H) = 3080 cm⁻¹, δ' (= C-H) = 900 cm⁻¹. RMN ¹H, CCl₄/TMS: δ Me = 1.28 ppm, s, 3 H et 1.24 ppm, s, 3 H; δ CHBr = 3.34 ppm, m, 1 H; δ (= CH₂) = 5.42 ppm, d, 1 H et 5.51 ppm, d, 1 H. ⁴J CHBr-CH₂ = 2 et 1.1 Hz. Constantes physiques identiques à celles de 2.

Synthèse du chloro-1 méthyl-1 diméthyl-2,2 méthylénecyclopropane 6

A une solution de 99 g (1 mole) de dichloro-1,1 éthane et de 13.6 g (0.2 mole) de diméthylallène maintenue à -10°, on ajoute goutte à goutte, en 3 heures, 200 ml d'une solution étherée de butyllithium 1.2 N. On hydrolyse ensuite en versant le mélange réactionnel sur 50 g de glace pilée. La phase organique recueillie est séchée sur Na₂SO₄, l'éther est évaporé et le chloro-1 méthyl-1 diméthyl-2,2 méthylénecyclopropane 6 est isolé par CPV sur colonne Carbowax 20 M (3 m; 5%) n_D^{20} = 1.20°, n_D^{20} = 1.4342, Rdt = 30%, IR film: ν (= C-H) = 3070 cm⁻¹, δ' (= C-H) = 900 cm⁻¹. RMN ¹H: δ Me₂C = 1.20 ppm, s, 3 H et 1.30 ppm, s, 3 H; δ MeCCl = 1.60 ppm, s, 3 H; δ (= CH₂) = 5.32 ppm, s, 1 H et 5.40 ppm, s, 1 H. Calc C, 64.36; H, 8.42; Cl, 27.20; τ C, 64.17; H, 8.47; Cl, 26.65%.

Solvolyses dans le méthanol en présence de AgClO₄

A une solution de 0.23 g (1.1 mmole) de perchlorate d'argent dans 5 cm³ de méthanol, on ajoute 1 mmole d'halogénure cyclopropénique ou cyclopropylidénique. La réaction est poursuivie pendant 15 min pour les dérivés

cyclopropéniques et 10 h pour les dérivés cyclopropylidéniques. On constate l'apparition d'un précipité abondant. On filtre le mélange réactionnel et, après lavage de la phase organique par une solution de bicarbonate de sodium, on extrait à l'éther et sèche sur Na_2SO_4 . L'éther est évaporé et le produit brut de réaction est analysé par CPV.

Solvolyse de 1, 2 et 3. CPV: colonne Carbowax 20 M (1.5 mètre; 15%). $\theta_{\text{colonne}} = 140^\circ\text{C}$ et 120°C .

Les esters 1 et 2 conduisent au (méthoxy-2 propyl-2)-2 méthyl-3 cyclopropène-2 carboxylate d'éthyle 7 et l'ester bromé 3 conduit au méthoxyméthyl-2 méthyl-3 cyclopropène-2 carboxylate d'éthyle 8.

Ester 7. $n_D^{20} = 1.461$, Rdt = 95%. IR film $\nu(\nabla) = 1900\text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1725\text{ cm}^{-1}$. RMN ^1H , CCl_4/TMS : $\delta(\text{CH}_3 - \nabla) = 2.14\text{ ppm}$, s, 3 H; $\delta \text{H} = 2.02\text{ ppm}$, s, 1 H; $\delta \text{OMe} = 3.17\text{ ppm}$, s, 3 H; $\delta(\text{CH}_3)_2\text{-C} = 1.32\text{ ppm}$, s, 6 H; $\delta \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 = 1.22\text{ ppm}$, t, 3 H et 4.08 ppm , q, 2 H. Calc C, 66.66; H, 9.09; O, 24.24; tr C, 66.88; H, 9.04; O, 24.05%.

Ester 8. $n_D^{20} = 1.446$, Rdt = 95%. IR et RMN ^1H identiques à ceux décrits dans la référence 8. Calc C, 63.52; H, 8.23; O, 28.23% tr c, 62.61; H, 8.10; O, 29.13%.

Solvolyse des halogénures 5 et 6. CPV: colonne Ucon Oil (1.5 mètre; 15%). $\theta_{\text{colonne}} = 140^\circ$.

On obtient à partir de 5 la méthyl-4 méthoxy-4 pentanone-2 10 et l'oxyde de mésityle 11 avec un rendement global de 75% et, à partir de 6, la méthoxy-4 diméthyl-3,4 pentanone-2 12 et la diméthyl-3,4 pentène-3 one 13 avec un rendement global de 95%.

Cétone 10. $n_D^{20} = 1.446$, IR film: $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1710\text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C}) = 1075\text{ cm}^{-1}$. RMN ^1H , CCl_4/TMS : $\delta(\text{CH}_3)_2\text{-C} = 1.18\text{ ppm}$, s, 6 H; $\delta \text{CH}_3\text{-C} = 2.06\text{ ppm}$, s, 3 H;

$\delta \text{MeO} = 3.12\text{ ppm}$, s, 3 H; $\delta \text{CH}_2 = 2.41\text{ ppm}$, s, 2 H. Calc C, 64.61; H, 10.76; O, 24.61; tr C, 64.30; H, 10.67; O, 24.92%.

Cétone 11: caractéristiques identiques à celles d'un échantillon commercial d'oxyde de mésityle.

Cétone 12. $n_D^{20} = 1.457$, Rdt = 45%. IR film: $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1710\text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C}) = 1075\text{ cm}^{-1}$. RMN ^1H , CCl_4/TMS : $\delta(\text{CH}_3)_2\text{C} = 1.10\text{ ppm}$, s, 6 H; $\delta \text{CH}_3\text{-C} = 2.10\text{ ppm}$, s, 3 H; $\delta \text{CH}_3\text{-CH} = 1.05\text{ ppm}$, d, 3 H; δ

$\text{CH}_3\text{CH} = 3.13\text{ ppm}$, q, 1 H; $\delta \text{MeO} = 3.10\text{ ppm}$, s, 3 H; $^3J_{\text{CH-CH}_3} = 6.6\text{ Hz}$. Calc C, 66.66; H, 11.11; O, 22.22; tr C, 66.55; H, 10.90; O, 22.43%.

Cétone 13. $n_D^{20} = 1.456$, Rdt = 40%. IR film: $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1690\text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1620\text{ cm}^{-1}$. RMN ^1H , CCl_4/TMS : $\delta(\text{CH}_3)_2\text{C}$ et $\delta \text{CH}_3\text{-C} = 1.80\text{ ppm}$, s, 9 H; $\delta \text{CH}_3\text{-C} = 2.10\text{ ppm}$, s, 3 H. Identique à échantillon authentique fourni par R. Barlet.

tique fourni par R. Barlet.

Solvolyse du diester 4 dans une solution sulfurique alcoolique. A 30 cm^3 d'une solution méthanolique d'acide sulfurique 0.1 N, on ajoute 0.23 g (1 mmole) de dérivé cyclopropénique 4; le mélange est maintenu 12 heures à 20° . Après traitement à l'eau et extraction à l'éther, la CPV permet d'isoler les éthers 9 et 7.

Ether 9. $n_D^{20} = 1.459$, IR film: " $\nu(\nabla)$ " = 1900 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1725\text{ cm}^{-1}$. RMN ^1H : analogue à celle de 7 sauf $\delta \text{CO}_2\text{Me} = 3.50\text{ ppm}$, s, 3 H.

Remerciements—Nous remercions le Docteur Yves Ellinger, Maître de Recherches au CNRS pour sa contribution à ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹G. Leandri, H. Monti et M. Bertrand, *Tetrahedron* **30**, 289 (1974).
- ²G. Leandri, H. Monti et M. Bertrand, *Bull. Soc. Chim. France* 1919 (1974).
- ³J. Meinwald, J. W. Wheeler, A. A. Nimetz et J. S. Liu, *J. Org. Chem.* **30**, 1038 (1965).
- ⁴R. M. Babb et P. D. Gardner, *Tetrahedron Letters* 6197 (1968).
- ⁵Nguyen Trong Anh, *Les Règles de Woodward-Hoffmann*. Ediscience, Paris (1970).
- ⁶G. L. Closs, *Advances in Alicyclic Chemistry*. Academic Press, New York (1966).
- ⁷M. Vidal, A. Dussauge et M. Vincens, *Tetrahedron Letters* 313 (1977).
- ⁸M. Vincens, A. Dussauge et M. Vidal, *Tetrahedron* **33**, 2937 (1977).
- ⁹L. Olsson, A. Claesson et C. Bogentoft, *Acta Chem. Scand.* **27**, 1629 (1973).
- ^{10a}M. J. S. Dewar et W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4899 (1977); ^bW. Thiel, *Q. C. P. E.* **11**, 353 (1978); ^cM. J. S. Dewar et G. P. Ford, *Ibid.* **101**, 5558 (1979).
- ^{11a}M. J. S. Dewar et W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4907 (1977); ^bM. J. S. Dewar et M. S. Rzepa, *Ibid.* **100**, 58 (1978).
- ¹²D. J. Bellville et N. L. Bauld, *Ibid.* **104**, 294 (1982).
- ¹³K. Raghavachari, R. A. Whiteside, J. A. Pople et P. V. R. Schleyer, *Ibid.* **103**, 5649 (1981).
- ¹⁴L. Radom, P. C. Hariharan, J. A. Pople et P. V. R. Schleyer, *Ibid.* **95**, 6531 (1973).
- ¹⁵R. Fletcher et M. J. D. Powell, *Comput. J.* **6**, 163 (1963); W. C. Davidon, *Ibid.* **10**, 406 (1968).
- ¹⁶Ces valeurs résultent d'une optimisation complète de la géométrie de ces composés que nous avons effectuée par la méthode MNDO.
- ¹⁷M. Dupuis, J. Rys et H. F. King, *J. Chem. Phys.* **65**, 111 (1976).
- ¹⁸A. Komornicki, K. Ismida, K. Morokuma, R. Ditchfield et M. Conrad, *Chem. Phys. Lett.* **45**, 595 (1977).
- ^{19a}H. N. Volltrauer et R. H. Schwendeman, *J. Chem. Phys.* **54**, 260 (1971); ^bF. Pauzat et A. Komornicki, communication personnelle. Par un calcul *ab initio* en base étendue (4-31 G), la forme s-cis est trouvée la plus stable: $E_{\text{s-cis}} - E_{\text{gauche}} = -6.85\text{ kcal mol}^{-1}$, $E_{\text{s-cis}} - E_{\text{trans}} = -0.25\text{ kcal mol}^{-1}$.
- ²⁰P. Arnaud, J. L. Pierre et M. Vidal, *Bull. Soc. Chim. France* 3810 (1967).
- ²¹R. Hoffmann et W. D. Stohrer, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 6941 (1971).
- ^{22a}G. Klopman dans *Chemical Reactivity and Reactions Paths*, Chap. 4. Wiley, New York (1974); ^bG. Klopman, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 223 (1968).
- ²³Une autre interprétation de la distinction entre les interactions sous contrôle de charge ou sous contrôle frontalier a été donnée par F. Bernardi, A. Mangini, N. D. Epiotis, J. R. Larson et S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 7465 (1977).
- ²⁴P. Merlet, S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker et S. Shih, *Ibid.* **96**, 959 (1974).
- ²⁵La méthode MNDO sous-estime les effets de conjugaison et par suite les barrières de rotation; voir par exemple G. Frenking et H. Schwarz, *J. Comput. Chem.* **3**, 251 (1982).