

Radical homoallylique en série cyclopropénique
Réduction par $n\text{Bu}_3\text{SnH}$ des cétones α -cyclopropéniques

Homoallylic radical in the cyclopropenes series
Tri n -butyltin hydride reduction of α -cyclopropenyl ketones

M. VINCENS, R. FADEL, M. VIDAL

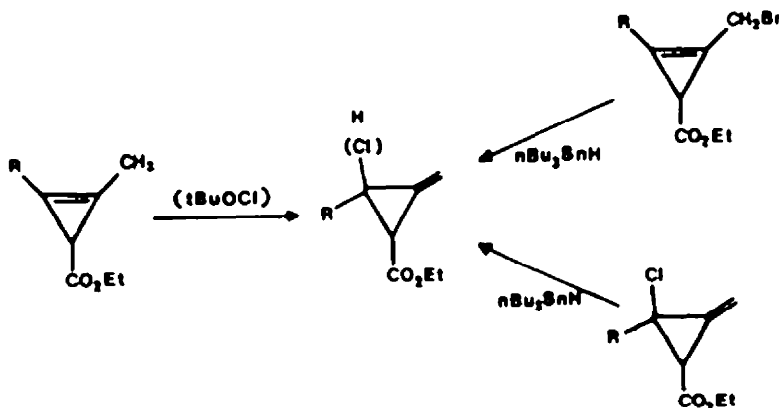
Université Joseph FOURIER de Grenoble
 Laboratoire d'Etudes Dynamiques et Structurales de la Sélectivité (LEDSS IV)
 Bâtiment 52 - Chimie Recherche - BP 53 X
 38041 Grenoble Cedex, FRANCE

(Received in Belgium 2 August 1988)

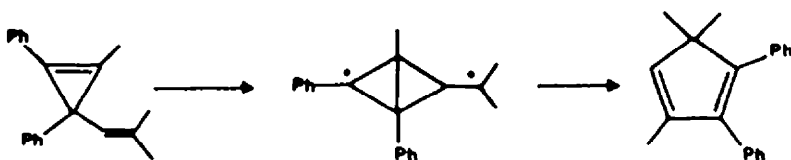
Abstract : Cyclopropene-2 ylalkyl radical, obtained by tributyltin hydride reduction of 2,3-dialkylcyclopropene-2 ylmethylketones follows a very selective evolution according to the substituents in the ring. Ring enlarged products (2,3,5-trialkylfuranes) and olefinic or saturated products resulting from ring cleavage can be isolated.

Le radical cyclopropène-2 ylalkyle obtenu par réaction de l'hydrure de tri n -butylétain sur les (dialkyl-2,3 cyclopropène-2)ylméthylcétones évolue de manière très sélective selon les substituants du cycle. Les produits d'agrandissement de cycle (trialkyl-2,3,5 furannes) et les produits d'ouverture (cétones éthyléniques ou saturées) sont isolés.

L'étude de la réactivité radicalaire des sites allyliques α -cyclopropéniques a déjà été largement abordée : la formation d'un radical cyclopropène-1 ylalkyle s'accompagne en général de la migration exocyclique de la double liaison ; la transposition est hautement stéréosélective (1).



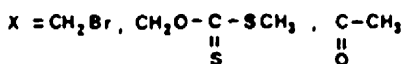
Par contre les réactions homolytiques qui impliquent la formation d'un intermédiaire radicalaire homoallylique α -cyclopropénique ont été bien moins étudiées. L'essentiel des travaux publiés concerne le mécanisme de réarrangement photochimique des vinylcyclopropènes (2-7) ; la double liaison du cycle participe à la formation d'un biradical cyclique (6) qui se réarrange.



PADWA et Coll. signalent dans quelques cas la migration de groupes alkyle qui préservent le cycle à 3 C. La réactivité photochimique des esters homologues est tout à fait comparable à celle des vinylcyclopropènes, la formation de dérivés furanniques est alors observée (8).

Les réarrangements thermiques en série cyclopropénique sont en général considérés comme radicalaires ou concertés. Lorsque le cycle est substitué en position allylique par un groupement fonctionnel $-\text{CO}_2\text{R}$ ou $-\text{COR}$, la thermolyse induit comme dans le cas des réactions photolytiques, des agrandissements de cycle ou des migrations de groupes alkyle (9-10). En l'absence de groupement fonctionnel porté par le carbone 1 du cycle on observe la migration de la double liaison en position exocyclique.

A notre connaissance la littérature ne mentionne pas d'exemple de réaction homolytique dans laquelle un réactif chimique est le générateur du radical (cyclopropène-2)ylalkyle. Par ailleurs la cinétique comparée des réactions intra- et intermoléculaires de cette espèce radicalaire n'a jamais été étudiée. L'objectif essentiel de ce travail est l'étude de la réactivité de ce radical cyclopropène-2 ylméthyle engendré par réduction de dérivés cyclopropéniques dialkylés en position vinylique et fonctionnalisés en position-1 ; trois types de substrats qui, par réduction par $n\text{-Bu}_3\text{SnH}$, constituent des précurseurs potentiels de ce radical ont a priori été envisagés : les bromures, xanthates et cétones α -cyclopropéniques.

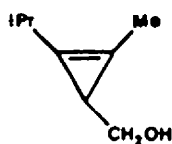


Nous résumons dans une première partie les voies de synthèse utilisées pour accéder à ces substrats ; l'étude de la réduction des (dialkyl-2,3 cyclopropène-2)ylméthylcétone par l'hydruire de tri *n*-butylétain fera l'objet de la seconde partie de ce mémoire.

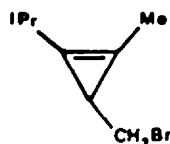
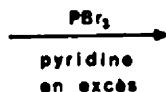
Résultats

1 - Synthèse des substrats cyclopropéniques

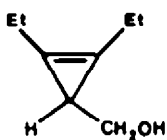
- L'(isopropyl-2 méthyl-3 cyclopropène-2)ylméthanol traité par PBr_3 dans des proportions équimolaires en présence de pyridine conduit, après hydrolyse, au bromure d'(isopropyl-2 méthyl-3 cyclopropène-2)ylméthyle 2 avec un rendement brut de 80% environ. Cependant les techniques usuelles de purification (CPG, distillation, CCM etc...) ne nous ont pas permis d'isoler 2 avec un degré de pureté supérieur à 80-85%.



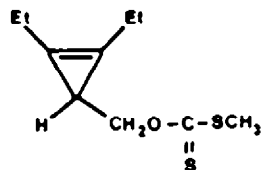
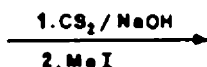
1



2



5

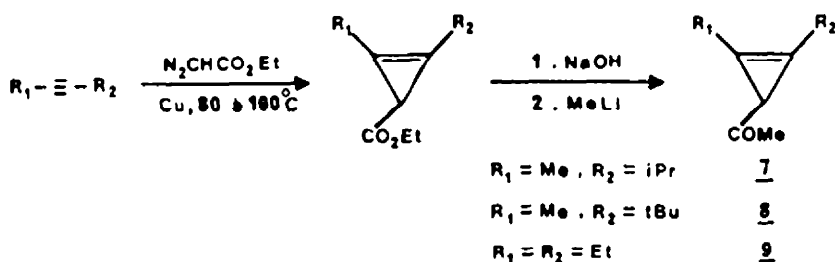


6

Compte tenu des difficultés de purification de ce bromure homoallylique, une deuxième méthode de préparation a été envisagée : synthèse du tosylate à partir de l'alcool et échange $\text{TsO}^- - \text{Br}^-$. L'action du chlorure de tosyloxy sur le (diméthyl-2,3 cyclopropène-2)ylméthanol (3) conduit au tosylate attendu 4 mais le rendement de la réaction est extrêmement faible ($\sim 20\%$) ; par ailleurs, comme dans le cas de 2, ce sulfonate se dégrade en cours de purification. Pour ces raisons cette voie d'accès a été abandonnée.

- Le xanthate 6 a été obtenu selon la méthode classique : action du disulfure de carbone en présence de soude sur le (diéthyl-2,3 cyclopropène-2)ylméthanol suivie d'une S-méthylation par l'iodure de méthyle ; bien que cette dernière étape soit lente (24 heures) le rendement global est élevé ($\sim 80\%$).

- La synthèse des (dialkyl-2,3 cyclopropène-2)ylméthylcétonea 7-9 a été décrite par ailleurs : le transfert de l'éthoxycarbonylcarbène, d'origine thermocatalytique sur les alcynes substitués permet d'accéder avec un excellent rendement aux (dialkyl-2,3 cyclopropène-2) carboxylates d'éthyle ; la réduction par le méthyllithium des acides obtenus par saponification de ces esters conduit aux composés carbonylés (17,18).



Identification des dérivés cyclopropéniques 2, 4, 6

La structure des cétones 7, 8, 9 ayant été établie antérieurement nous ne résumerons ici que les données spectroscopiques de 2, 4 et 6. En spectroscopie infrarouge la bande d'absorption localisée vers 1890 cm^{-1} pour les trois composés est caractéristique d'une double liaison cyclopropénique. Les spectres RMN¹H, proches de ceux des alcools homologues présentent des spécificités liées à la présence de groupements fonctionnels différents (voir tableau I) ; notons que le spectre du bromure 2 comporte, à 80MHz, un multiplet de type ABX vers 3,85ppm correspondant aux deux protons méthyléniques diastéréotopiques non équivalents ($\text{C}^{\bullet} \text{CH}_2\text{Br}$). Les données en RMN du ¹³C des bromure 2 et xanthate 6 sont en accord avec les structures proposées. Les déplacements chimiques (voir tableau II) et le caractère primaire, secondaire et tertiaire des carbones, établi par des séquences en couplage modulé (DEPT) sur appareil fonctionnant à 80MHz pour le proton, sont également tout à fait concordants avec ceux des alcools cyclopropéniques dont ils proviennent. La localisation du carbone portant le brome ($\text{CH}_2\text{-Br}$) dans 2 est incertaine, ceci étant vraisemblablement dû à l'importante contribution scalaire du brome à la relaxation (T_1 et T_2) du ¹³C : il est en effet bien connu que l'interaction entre le carbone et un noyau de spin supérieur à $\frac{1}{2}$ résonnant à des champs magnétiques voisins engendre un élargissement de raie. Les déplacements chimiques et multiplicités des carbones fonctionnels du composé 6 sont caractéristiques de l'enchaînement xanthate.

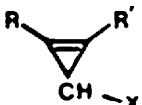
|  | R, R' | Δ CH | R | R' | CH ₂ X | X | Δ CH-CH ₂ (R) | J (R) |
|---|---------|------------------|------------------------------------|------------------|-------------------|----------------------------|---------------------------------|-------|
| <u>2</u> | iPr, Me | 1,70-t (1,50) | 1,15-d 2,65-h (1,11 et 2,40) | 2,08-s (2,02) | 3,85-m | - | 5,5 | 6,9 |
| <u>4</u> | Me, Me | 1,50-t (1,42) | - | 1,98-s (1,95) | 4,90-d | 2,20-s 7,18-d 8,10-d | 6,8 | - |
| <u>6</u> | Et, Et | 1,77-t (1,50) | 1,14-t 2,42-q (1,11 et 2,40) | - | 4,50-d | 2,55-s | 6,6 | 6,5 |

Tableau I. RMN¹H (δ en ppm, CDCl₃/TMS) des dérivés cyclopropéniques 2, 4, 6. Entre parenthèses sont indiqués les déplacements chimiques des alcools homologues (1, 3, et 5).

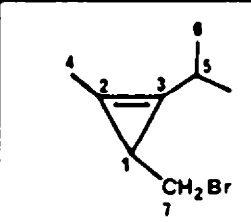
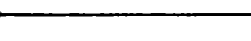
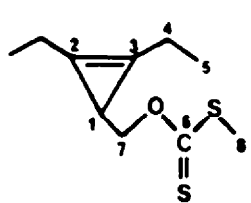
|  | C ₁ | C ₂ | C ₃ | C ₄ | C ₅ | C ₆ | C ₇ | C ₈ |
|---|----------------|------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|  | 23 (23) | 109,5 (109,5) | 120 (120) | 11 (11) | 26 (25,8) | 21 (21) | 40 69 | - |
|  | 23 (23) | 114 (115) | 114 - | 19 (19) | 12 (12) | 204 | 83 69 | 18 |

Tableau II. RMN¹³C des composés cyclopropéniques 2 et 6 dans CDCl₃/TMS. Les déplacements chimiques des carbones comparables dans les alcools homologues (1) et (5) sont indiqués entre parenthèses.

2 - Réduction des (dialkyl-2,3 cyclopropène-2)ylméthylcétone par l'hydrure de tri n-butylétain

Compte tenu des difficultés que nous avons rencontrées lors de la purification du bromure 2 et de son instabilité, même à basse température, en milieu aprotique et apolaire (pentane), ce précurseur du radical cyclopropène-2 ylméthyle a été rejeté. Par ailleurs lorsque le xanthate 6 est

traité dans les conditions habituelles de rupture homolytique (11) on observe une polymérisation importante, le mélange réactionnel ne contient qu'une très faible proportion de produits volatils détectables par CPG que nous n'avons pas étudiés.

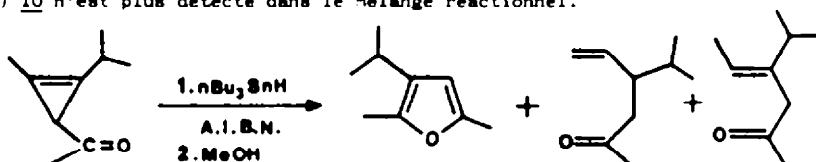
Dans ces conditions, la réduction des (dialkyl-2,3 cyclopropène-2)ylméthylcétone 7 à 9 par l'hydruure de tri n-butylétain nous a semblé la meilleure voie d'accès au radical homoallylique ; ces cétones peuvent être isolées avec un degré de pureté élevé, elle sont stables dans les conditions usuelles et la réduction n'induit pas de polymérisation notable du mélange réactionnel. Les (dialkyl-2,3 cyclopropène-2)ylméthylcétone 7 à 9 ont été traitées par $n\text{Bu}_3\text{SnH}$ en présence d'azobisisobutyronitrile (AIBN) utilisé en quantité catalytique ; les proportions des produits obtenus après méthanolyse dépendent des conditions opératoires et en particulier du solvant et de la température ; par ailleurs la réaction est orientée par la nature des substituants alkylés portés par le cycle.

Cétones α -cyclopropéniques comportant un carbone allylique primaire

La réduction des cétones cyclopropéniques 7 (65°C) et 8 (80°C) à l'état pur par $n\text{Bu}_3\text{SnH}$ conduit principalement aux trialkyl-2,3,5 furannes. Une augmentation de la température de réaction provoque l'ouverture du cycle et la formation de cétones éthyléniques. Quand on opère en solution dans le benzène anhydre, la dilution provoque une diminution de la vitesse de réaction, par ailleurs, la formation du furanne est favorisée.

Cétone cyclopropénique 7

- A 80°C les produits de réaction isolés sont le diméthyl-2,5 isopropyl-3 furanne 10 et les cétones éthyléniques 11 et 12 ; le rendement global est d'environ 60%. A 60°C seule la formation du produit de transposition 10 de la cétone cyclopropénique est observée alors qu'à plus haute température (125°C) 10 n'est plus détecté dans le mélange réactionnel.



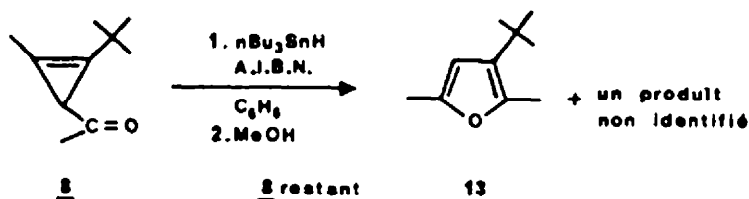
| | <u>7</u> | <u>7</u> | <u>10</u> | <u>11</u> | <u>12</u> | Rdt |
|------------------------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----|
| | | restant | | | | |
| pure - 65°C - 12h | | 75% | 25% | = 0 | = 0 | - |
| " 80°C - 12h | | 0 | 25% | 35% | 40% | 60% |
| " 125°C - 1,5h | | 0 | 0 | 60% | 40% | 58% |
| en solution dans le | | | | | | |
| benzène - reflux - 20h | | 5% | 50% | 30% | 15% | 62% |

Lorsque la réaction est réalisée en solution dans le benzène, la formation du furanne 10 est favorisée sans que le rendement global soit modifié.

Cétone cyclopropénique 8

Dans le benzène, au reflux, on obtient très majoritairement le diméthyl-2,4 tertio-butyl-3 furanne 13 qui se forme dans des proportions de 93% pour un rendement global de 65%. On note également la formation d'une cétone non identifiée (5 à 7%).

On constate par ailleurs que la cétone 8 est nettement plus réactive vis à vis de $n\text{Bu}_3\text{SnH}$ que son homologue 7 : à 25°C, après 30 minutes de mise en contact des réactifs, on observe en CPG un début d'isomérisation de la cétone 8 alors que 7 est stable dans ces conditions pendant plusieurs heures. Cette différence de réactivité peut être attribuée à l'effet électronique important du groupe tBu qui stabilise le radical formé dans l'étape primaire.



| <u>9</u> | <u>9</u> restant | <u>13</u> | | Rdt global |
|---------------|------------------|-------------------|----|------------|
| reflux, 3h | 20% | 75% | 5% | - |
| reflux, 5h | 0% | 93% | 7% | 65% |
| 25°C, 30 min. | - | début de réaction | | |

Cétone α -cyclopropénique comportant des carbones allyliques secondaires 9

En solution dans le benzène anhydre, la (diéthyl-2,3 cyclopropène-2)ylméthylcétone 9 portée au reflux pendant 21 heures avec 2 équivalents de tri n-butylétain en présence d'AIBN, s'isomérisie en éthyl-4 heptanone-2 14 ; le rendement est de 60%.

Traitée à l'état pur, à 85°C, 9 conduit toujours à l'heptanone 14 (\sim 75%) mais on observe également la formation de produits secondaires non identifiés qui représentent 25 à 30% des produits de réaction ; le rendement global demeure sensiblement le même (\sim 56%). Quelles que soient les conditions expérimentales utilisées, le dérivé furannique n'est pas détecté dans le mélange réactionnel.



| En solution dans le | | | Rdt |
|-------------------------|-------|--------|-------|
| benzène au reflux - 21h | > 90% | traces | = 60% |
| pure 85°C - 12h | 70% | 10% | = 56% |

Identification des dérivés 10 à 14

Le diméthyl-2,5 isopropyl-3 furanne 10 et son homologue tertibutylé 13 présentent en infrarouge des bandes d'absorption $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ = 1640 et 1580 cm^{-1} correspondant à un enchaînement diénique conjugué *s-cis*. En RMN¹H les déplacements chimiques des méthyles (δ = 2,17 ppm, s,3H et 2,20 à 2,30 ppm, s,3H) et du proton vinyliques (δ = 5,8 ppm, s,1H) sont voisins de ceux des méthyles et hydrogènes du diméthyl-2,5 furanne (δ CH₃ = 2,21 ppm- =-H = 5,79 ppm) et différents de celui d'un groupe méthyle situé en position 3 d'une structure furannique (δ CH₃ = 1,94 ppm) (12). On note par ailleurs la présence d'un groupe isopropyle (10) ou tertibutyle (13). Les déplacements chimiques en RMN¹³C du composé 10 sont en accord avec la structure proposée.

Les structures des cétones éthyléniques 11, 12 et de la cétone saturée 14 sont en accord avec les données spectrales ; la configuration de la double liaison de la cétone 12 est établie sur la base du déplacement chimique du méthyle vinylique (δ = 1,6 ppm). Nous pouvons remarquer que les deux groupes méthyles du radical isopropyle (composé 11) sont diastéréotopiques et non équivalents en RMN¹H ; par ailleurs le spectre tracé à 250MHz permet une analyse au premier ordre de tous les protons éthyléniques :

$\text{H}_c \text{---} \text{C} = \text{C} \text{---} \text{H}_b$
 H_a H_c H_b H_a

$\delta_{\text{H}_a} = 4,96 \text{ ppm}$, $\delta_{\text{H}_b} = 5,04 \text{ ppm}$, $\delta_{\text{H}_c} = 5,64 \text{ ppm}$, $^3J_{\text{H}_a, \text{H}_c} = 17 \text{ Hz}$,
 $^3J_{\text{H}_b, \text{H}_c} = 9 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{H}_a, \text{H}_b} \sim 0$, $^4J_{\text{H}_a, \text{H}_c} = 2 \text{ Hz}$.

Discussion

- Afin de déterminer si les produits 10 à 12 ne s'interconvertissent pas, nous les avons placés chacun dans les conditions de réduction de la cétone cyclopropénique 7 : ils ont tous été retrouvés inchangés ce qui démontre leur stabilité dans les conditions expérimentales utilisées. Un résultat analogue est obtenu pour les composés 13 et 14.

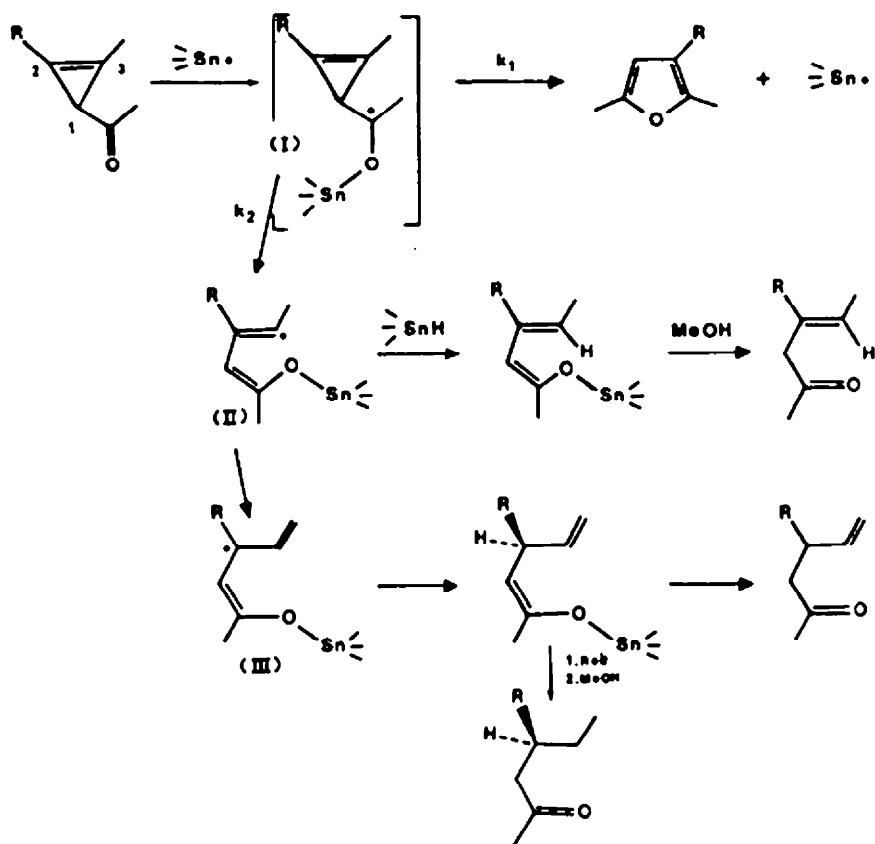
- Afin de préciser le rôle de la méthanolyse, les produits de réaction ont été dosés avant et après addition de méthanol au mélange réactionnel ; les quantités de furanne ne varient pas alors que celles des produits d'ouverture sont multipliés par 1,5 à 2. Ce résultat démontre que le méthanol ne joue aucun rôle dans la formation du furanne alors que la libération des énoles implique la compétition entre deux processus, la méthanolyse et l'hydrostannolyse.

L'ensemble des résultats que nous avons obtenus peut alors s'interpréter par la formation primaire du radical tributylstannoxy(dialkyl-2,3 cyclopropène-2)ylcarbinyloxy (I). L'évolution d'un tel radical organostannique n'a, à notre connaissance, jamais été décrite. Cet intermédiaire (I) subit deux types de réarrangement :

- * un agrandissement de cycle qui conduit aux dérivés furanniques (10) et (13) ; ce réarrangement ne se produit que lorsque l'un des carbones de la double liaison cyclopropénique (C_3) porte un groupe faiblement électrodonneur (CH_3) et met alors en jeu la liaison σ cyclopropénique C_1-C_3 . Bien que les facteurs qui contrôlent l'orientation de l'agrandissement de cycle ne soient pas totalement cernés, compte tenu de la géométrie du cycle propénique, nous pensons que les facteurs stériques ne sont pas déterminants et que cette régiosélectivité est due à la différence de longueurs des liaisons ($C_1-C_3 > C_1-C_2$). Cette sélectivité de la réaction peut s'interpréter par la différence des pouvoirs électrodonneurs des groupes portés par la double liaison cyclopropénique (I) : notons que cet agrandissement de cycle ne met pas en jeu de réaction de réduction ; comme il fallait s'y attendre, ce réarrangement monomoléculaire est favorisé lorsqu'on opère en solution diluée dans le benzène.

- * une réaction d'ouverture qui met également en jeu la rupture de la liaison C_1-C_3 du cycle pour conduire au radical vinyloxy (II) : celui-ci par migration d'hydrogène de type 1-2 peut se transposer en son isomère allyloxy III ; bien que ce type de migration ne soit pas généralement observé en série radicalaire cette hypothèse est dans ce cas vraisemblable car le radical vinyle se transpose en un radical tertiaire fortement conjugué (19). La réduction de ces radicaux par nBu_3SnH fournit les adduits organostanniques ; la méthanolyse ou l'hydrostannolyse de l'éthoxyétain permet d'interpréter la formation des cétones β - γ et γ - δ éthyléniques.

Lorsque la double liaison du cycle propénique est substituée par deux groupes éthyle, de manière surprenante l'ouverture du cycle conduit principalement à une cétone saturée. Ce dérivé résulte probablement de la réduction de la double liaison des énoles stanniques des cétones β - γ et γ - δ éthyléniques formées dans une étape primaire ; bien que la réduction des doubles liaisons éthyléniques par les hydrures stanniques soit bien connue (16), nous ne pouvons actuellement interpréter la différence de réactivité entre les cétones 7 et 9. Notons que ce type d'ouverture, qui est comparable à celui décrit par GODET et Coll. (13-15) dans le cas des cétones α -cyclopropaniques, peut mettre en jeu l'ouverture concertée de la cétone cyclopropénique qui conduirait alors directement aux radicaux II et III sans qu'il y ait formation intermédiaire du radical homoallyloxy (I). Cependant la formation compétitive à basse température du furanne (le furanne 14 apparaît dans le mélange réactionnel dès 25°C) rend cette hypothèse peu vraisemblable.



On peut enfin remarquer d'une part que dans le cas de la cétone **B** la vitesse globale de la réaction est très supérieure à celle observée pour les cétones **7** et **9** et que d'autre part la formation du dérivé furannique est alors très favorisée ($k_1 \gg k_2$). Ces effets cinétiques et d'orientation liés à la présence de radicaux très substitués tels que tBu ne peuvent pas s'interpréter par des variations de contrainte stérique mais sont probablement dus à des densités électroniques du cycle différentes.

En conclusion les précurseurs potentiels tels que les bromures et les xanthates cyclopropéniques ne nous ont pas permis d'étudier l'évolution du radical homoallylique α -cyclopropénique ; celle-ci n'a pu être suivie que dans le cas où le radical est stabilisé par le groupement stannoxy.

La réduction par $n\text{Bu}_3\text{SnH}$ des (dialkyl-2,3 cyclopropène-2)ylméthylcétones provoque la formation du radical tributylstannoxy(dialkyl-2,3 cyclopropène-2)ylcarbinyloxy. Le réarrangement de ce type de radical homoallylique α -cyclopropénique est hautement régiosélectif et conduit après méthanolyse ou hydrostannolyse, soit au furanne par agrandissement de cycle, soit à des énones et à des cétones saturées par réaction d'ouverture. L'hydrure peut réduire les intermédiaires de réaction et on obtient alors les produits d'ouverture analogues à ceux obtenus en série homologue cyclopropanique.

Partie expérimentaleAppareillage

Chromatographie en phase gazeuse. Les analyses et séparations ont été effectuées sur AEROGRAPH 600D et A700.

Infrarouge. Les spectres ont été enregistrés sur appareil PERKIN-ELMER 397 à réseaux et à double faisceau.

Résonance Magnétique Nucléaire. Les spectres ^1H et ^{13}C ont été tracés sur appareil BRUKER WP80SY (80MHz) ou WM250 (250MHz).

Spectres de masse. L'appareil utilisé est un AEI MS30 double faisceau couplé avec un chromatographe GIRDEL 3000 l'ensemble étant relié à un ordinateur SS 100MS VARIAN.

Synthèses des dialkyl-2,3 cyclopropène-2 carboxylates d'éthyle

Elles sont réalisées selon le mode opératoire des références 17 et 18 par addition thermolytique de diazoacétate d'éthyle aux alcynes substitués correspondants.

Synthèses des alcools dialkyl-2,3 cyclopropéniques 1, 3 et 5

A une solution de 0,30 mole d'ester cyclopropénique dans 500ml d'éther anhydre, on ajoute une solution-suspension de 0,48 mole d'hydrure de lithium et d'aluminium dans 500ml d'éther anhydre. La vitesse d'addition est réglée de façon que la température demeure inférieure à 5°C ; l'agitation est poursuivie pendant 1 heure. Après hydrolyse à 0°C, la phase organique est extraite à l'éther et séchée sur sulfate de sodium. La distillation fournit 0,26 mole d'alcool α -cyclopropénique (Rdt 87%).

Dans le cas du diméthyl-2,3 cyclopropène-2 carboxylate d'éthyle le réacteur doit être placé dans un mélange carboglace-acétone (-70°C) et la vitesse d'addition de la solution suspension d'hydrure est réglée afin que la température intérieure demeure inférieure à -50°C ; l'agitation est poursuivie pendant 2 heures à -40°C puis le mélange réactionnel est hydrolysé. A température plus élevée on constate une réduction partielle de la double liaison cyclopropénique.

Synthèses des (dialkyl-2,3 cyclopropène-2)ylméthylcétones 7 à 9

Les esters cyclopropéniques sont saponifiés selon le mode opératoire de la réf.17. Les acides obtenus sont réduits par le méthyllithium selon le mode opératoire type suivant :

On ajoute à 0,2 mole d'acide, en solution dans 200 ml d'éther anhydre, 0,4 mole de méthyllithium en 30 minutes en maintenant le mélange réactionnel au reflux ; à la fin de l'addition, le reflux est maintenu pendant une heure. La solution est versée dans un mélange eau-glace-chlorure d'ammonium puis la phase aqueuse est extraite à l'éther. La cétone est ensuite distillée sous pression réduite. (17)

Synthèse du xanthate de O-(diéthyl-2,3 cyclopropène-2)yl S-méthyl 6

Dans un tricol (agitateur magnétique, thermomètre et réfrigérant), on introduit 50 mmoles de (diéthyl-2,3 cyclopropène-2)yl méthanol 5 et 70 ml de disulfure de carbone ; puis en maintenant l'agitation, 2g d'hydroxyde de sodium broyé sont ajoutés. Le mélange réactionnel est dilué avec 20 ml de CS_2 et l'agitation est maintenue pendant 12 heures ; 12,5ml d'iodure de méthyle sont alors additionnés par portion ; NaI précipite. On poursuit l'agitation 24 heures et on dilue avec un volume équivalent d'éther anhydre. Après filtration, évaporation du solvant et séchage sous vide on obtient le xanthate 6. Rdt 80%. Analyse élémentaire d'une aliquote purifiée par CPG sur colonne SE 30 de 40 cm : température injecteur = température colonne : 60°C.

Analyse : calc % : C 55,52 H 7,45 O 7,39 S 29,64

tr % : C 55,80 H 7,62 O 7,78 S 28,91

Spectrométrie I.R : $\nu(\text{C}=\text{S})=1715\text{ cm}^{-1}$ et larges bandes à 1230 et 1055 cm^{-1} caractérisant la fonction thioester.

Action de l'hydrure de tri n-butylétain sur le xanthate 6

Les essais suivants ont été effectués :

| xanthate | $n\text{Bu}_3\text{SnH}$ | Solvant | |
|--------------|--------------------------|---------|------------|
| 1 équivalent | 1 équivalent | -- | 80°C-120°C |
| 1 " | 2 " | -- | • 80°C |
| 1 " | 2 " | benzène | • reflux |

* avec et sans AIBN

Les réactions conduisent à des mélanges visqueux. Une distillation rapide ou une analyse par CPG sur SE 30 de 40 cm (température de l'injecteur variable entre 120°C et 220°C et température de colonne variable entre 40 et 150°C) ne révèlent que peu de produits volatils que nous n'avons pas identifiés.

Action de $n\text{Bu}_3\text{SnH}$ sur les cétones 7, 8 et 9

Sans solvant

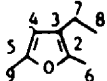
Dans un ballon muni d'un agitateur magnétique, on introduit 10 mmoles de cétone α -cyclopropénique, 25 mmoles d'hydruure de tri n-butylétain et une quantité catalytique (20 mg) d'azobisisobutyronitrile ; l'ensemble maintenu sous atmosphère d'argon préalablement séché est plongé dans un bain thermostaté à température contrôlée (65°C, 80°C, 125°C). La séparation des produits de réaction a été réalisée en C.P.G. préparative sur SE 30, 150 cm, température de l'injecteur = 130°C, température colonne = 45°C.

Avec solvant

Le solvant utilisé est le benzène anhydre (100 mg de (diéthyl-2,3 cyclopropène-2)ylméthylcétone sont dilués dans 1,8ml de solvant). Par ailleurs le mode opératoire est identique au précédent; la température est fixée à 80°C.

Les masses molaires des produits de réaction ont été déterminées par spectrométrie de masse. Elles sont respectivement de : (10) : 138 - (11) : 140 - (12) : 140 - (13) : 152 et (14) : 142

- Furanne 10 IR. film : $\nu(\text{C}=\text{C})=1640$ et 1580 cm^{-1} ; RMN^1H (250MHz- CDCl_3/TMS) : $\delta(\text{Me}-)=2,17$ ppm, s,3 et 2,23 ppm, s,3 ; $\delta(=\text{H})=5,78$ ppm, s,1 ; $\delta(-\text{CH}-)=2,70$ ppm, h,1 ; $\delta(-\text{CH}(\text{CH}_3)_2)=1,11$ ppm,

d,6 ; $J(\text{CH}-\text{CH}_3)=6,8\text{Hz}$; RMN^{13}C  (CDCl₃/TMS-ppm) : $\delta(\text{C}3)=123$; $\delta(\text{C}4)=105$; $\delta(\text{C}6)=12$;

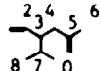
$\delta(\text{C}7)=25$; $\delta(\text{C}8)=24$; $\delta(\text{C}9)=14$.

Analyse : calc % : C 78,26 H 10,14
tr % : C 78,98 H 9,65

- Furanne 13 IR. film : $\nu(\text{C}=\text{C})=1640$ et 1580 cm^{-1} ; RMN^1H (80MHz- CDCl_3/TMS) : $\delta(\text{Me}-)=2,19$ ppm, s,3 et 2,31 ppm, s,3 ; $\delta(=\text{H})=5,83$ ppm, s,1 ; $\delta(\text{tBu})=1,23$ ppm, s,9.

Analyse : calc % : C 78,95 H 10,53
tr % : C 79,10 H 9,85

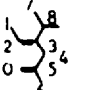
- Enone 11 : IR. film : $\nu(\text{C}=\text{O})=1715 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C}=\text{C})=1638 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C}-\text{H})=3065 \text{ cm}^{-1}$, et $\gamma(\text{C}-\text{H})=996$ et 908 cm^{-1} qui caractérise une double liaison portant un seul groupe alkyle. RMN^1H (250MHz- CDCl_3/TMS) : $\delta((\text{CH}_3)_2\text{CH}-)=0,85$ ppm, d,3 et $0,88$ ppm, d,3 ; $\delta((\text{CH}_3)_2\text{CH}-)=1,70$ ppm, m,1 ; $\delta(\text{CH}-\text{CH}_2)$ entre 2,35 et 2,55 ppm, m,3 ; $\delta(\text{CH}_3-\text{C}=\text{O})=2,12$ ppm, s,3 ; $J_{\text{H-H}}$ vinylique : voir dans le texte - RMN^{13}C :

 (CDCl₃/TMS-ppm) : $\delta(\text{C}1)=116$; $\delta(\text{C}2)=139$; $\delta(\text{C}3)=46$; $\delta(\text{C}4)=47$;

$\delta(\text{C}5)=208$; $\delta(\text{C}6)=30$; $\delta(\text{C}7)=32$; $\delta(\text{C}8)=19$ et 20.

Analyse : calc % : C 77,14 H 11,43
tr % : C 78,20 H 11,03

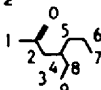
- Enone 12 : IR. film : $\nu(\text{C}=\text{O})=1708 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C}=\text{C})=1670 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma(\text{C}-\text{H})=830 \text{ cm}^{-1}$ (faible) - RMN^1H (250MHz- CDCl_3/TMS) : $\delta(\text{CH}_3)_2\text{CH}-=0,95$ ppm, d,6 ; $\delta(\text{CH}_3-\text{C}=\text{O})=2,40$ ppm, s,3 ; $\delta(\text{CH}_3-)=1,60$ ppm, d,3 ; $\delta(\text{H}-)=5,50$ ppm, q,1 ; $\delta(\text{CH}_3)_2\text{CH}-=2,03$ ppm, h,1 ; $J(\text{CH}_3)_2-\text{CH}=7\text{Hz}$; RMN^{13}C :

 (CDCl₃/TMS-ppm) : $\delta(\text{C}1)=21$; $\delta(\text{C}2)=120$; $\delta(\text{C}4)=45$; $\delta(\text{C}5)=209$; $\delta(\text{C}6)=30$;

$\delta(\text{C}7)=29$; $\delta(\text{C}8)=19$.

Analyse : calc % : C 77,14 H 11,43
tr % : C 78,15 H 11,28

- Cétone 14 : IR. film : $\nu(\text{C}=\text{O})=1710 \text{ cm}^{-1}$; RMN^1H (250MHz- CDCl_3/TMS) : $\delta(\text{CH}_3-\text{C}=\text{O})=2,14$ ppm, s,3 ; $\delta(\text{CH}_2-\text{C}=\text{O})=2,34$ ppm, d,2 ; $\delta(\text{CH}$ et autres $\text{CH}_2)$ vers 1,28 ppm, m,7 ; $\delta(\text{CH}_3-\text{CH}_2)=0,86$ et

0,89 ppm, m,6 ; $J(\text{O}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH})=6,3\text{Hz}$. RMN^{13}C :  (δ en ppm) : $\delta(\text{C}1)=23,5$ (3) ;

$\delta(\text{C}2)=209$ (0) ; $\delta(\text{C}3)=48,5$ (2) ; $\delta(\text{C}4)=35,3$ (1) ; $\delta(\text{C}5)=26,5$ (2) ; $\delta(\text{C}6)=20$ (2) ; $\delta(\text{C}7)=20,9$ (3) ; $\delta(\text{C}8)=36$ (2) ; $\delta(\text{C}9)=14,4$ (3) : entre parenthèses le nombre d'H liés à chaque C déterminé par séquences DEPT.

Analyse : calc % : C 76,06 H 12,68
tr % : C 78,22 H 11,99

BIBLIOGRAPHIE

- 1- a) M. VINCENS, S. CHOUBANI, M. VIDAL, Tetrahedron Lett., **22**, 4695, (1981).
b) R. ARNAUD, S. CHOUBANI, R. SUBRA, M. VIDAL, M. VINCENS, Can. J. Chem., **63**, 2512, (1985).
- 2- a) H.E. ZIMMERMAN et S.M. AASEN, J. Am. Chem. Soc., **99**, 2342, (1977).
b) H.E. ZIMMERMAN et S.M. AASEN, J. Org. Chem., **43**, 1493, (1978).
- 3- A. PADWA, T.J. BLACKLOCK, D. GETMAN, N. HATANAKI et R. LOZA, J. Org. Chem., **43**, 1481, (1978).
- 4- H.E. ZIMMERMAN et M.C. HOVEY, J. Org. Chem., **44**, 2331 (1979).
- 5- H.E. ZIMMERMAN et D.J. KREIL, J. Org. Chem., **47**, 2060, (1982).
- 6- H.E. ZIMMERMAN et S.A. FLEMING, J. Am. Chem. Soc., **105**, 622, (1983).
- 7- A. PADWA, W.F. RIEKER et R.J. ROSENTHAL, J. Am. Chem. Soc., **105**, 4446, (1983).
- 8- J.A. PINCOCK, A.A. MOUSOKAPAS, Can. J. Chem., **55**, 979, (1977).
- 9- M.I. KOMENDANTOV, I.A. D'YAKONOV, T.S. SMIRNOVA, Zh. Organ. Khim., **3**, 559, (1966).
- 10- O.M. NEFEDOV, J.E. DOLGII, E.A. SHAPIRO, Teziy Dokl.-Vses. Konf. Khim. Atsetilena, **68**, (1975); Chem. Abstract **88**, 190136m. (1978).
- 11- a) D.H.R. BARTON, S.W. McCOMBIE, J.C.S. Perkin 1, 1574, (1975).
b) D.H.R. BARTON, W.B. MOTHERWELL, A. STANGE, Synthesis, **9**, 743, (1981)
c) D.H.R. BARTON, W.B. MOTHERWELL, L'actualité Chimique, déc., **9**, (1983).
- 12- a) L.M. JACKMAN et S. STERNHELL, "Application of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry" Pergamon Press-New York (1967).
b) J.A. POPLÉ, W.G. SCHNEIDER et H.J. BERNSTEIN, "High resolution Nuclear Magnetic Resonance", Mc GRAW-HILL Book Company, Inc, New York (1959).
- 13- J.Y. GODET et M. PEREYRE, J. Organometal. Chem., **40**, C 23, (1972).
- 14- M. PEREYRE et J.Y. GODET, Tetrahedron Lett., 3653, (1970).
- 15- J.Y. GODET, M. PEREYRE, J.C. POMMIER, D. CHEVOLLEAU, J. Organometal. Chem., **55**, C 15 (1973).
- 16- E. WIBERG, E. AMBERGER "Hydrides of elements of main groups I-IV", Elsevier, Amsterdam - London - New York Chap.9 - (1971).
- 17- M. VIDAL, E. CHOLLET, P. ARNAUD, Tetrahedron Lett., **12**, 1073, (1967).
- 18- M. VIDAL, M. VINCENS, P. ARNAUD, Bull. Soc. Chim. Fr., 657, (1972).
- 19- J.K. CRANDALL et D.J. KEYTON, J. Am. Chem. Soc., **91**, 1653, (1969).