

PETITS CYCLES—XXXIX

PHOTOOXYGENATION DE VINYL-CYCLOPROPANES^a

G. ROUSSEAU, P. LE PERCHEC et J. M. CONIA*

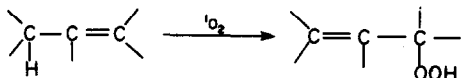
Laboratoire des Carbocycles,^b Université de Paris-Sud, Bâtiment 420, 91405 Orsay, France

(Received in France 14 February 1978; Received in the UK for publication 30 June 1978)

Résumé—A 0° dans l'acétone la réaction des vinylcyclopropanes avec l'oxygène singulet conduit exclusivement à des hydroperoxydes, lesquels réduits *in situ* par PPh₃ donnent les vinylcyclopropylcarbinols a, b correspondant à l'arrachement d'hydrogène d'alkyle et le cyclopropylidénecarbinols c correspondant à l'arrachement d'hydrogène de cyclopropyle. La formation des alcools c est surtout observée dans la photooxygénation des dicyclopropyl-1,1 éthyliènes et des α-cyclopropylstyrenes.

Abstract—The reaction of singlet oxygen with vinylcyclopropanes at 0° in acetone gives exclusively hydroperoxides which were reduced by PPh₃ to vinylcyclopropylcarbinols a, b (formed by abstraction of alkyl hydrogen) and cyclopropylidénecarbinols c (formed by abstraction of cyclopropyl hydrogen). The formation of alcohols c is mainly observed for photooxygénation of 1,1-dicyclopropylethylene and α-cyclopropylstyrene derivatives.

L'addition de l'oxygène singulet (¹Ag) sur les monooléfines conduit généralement à des hydroperoxydes dont la formation implique un déplacement simultané de la double liaison.² Cette réaction, bien que peu utilisée en synthèse³ permet la fonctionnalisation facile des oléfines par l'introduction d'un groupe oxygéné au niveau d'un carbone de double liaison en milieu faiblement ionisant.

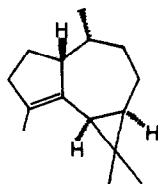


Il est bien connu que l'excitation photochimique de l'oxygène fondamental (triplet) en son premier état excité (singulet) met en jeu 22,4 kcal/mole et sa fixation sur les oléfines une énergie d'activation inférieure à 5 kcal/mole.⁴ L'accès à des dérivés non saturés de forte contrainte géométrique par une telle réaction est donc tout à fait possible d'un point de vue thermodynamique, par exemple dans le domaine des oléfines à petits cycles.

Ainsi dans un précédent mémoire,⁵ nous avons montré que la photooxygénation des alkylidénecyclopropanes constitue une préparation aisée d'alcényl-1 cyclopropanols, de β'-hydroxy α-énones ou d'α,α'-diénones.

Le présent mémoire décrit la fixation de l'oxygène singulet à divers vinylcyclopropanes qui sont considérés généralement comme des oléfines riches en électrons (voir par exemple leur réactivité avec les réactifs électrophiles,^{6,7} leurs spectres UV⁸ et photoélectroniques.⁹ Certains d'entre eux vont conduire à des dérivés cyclopropylidéniques, c'est à dire à la création d'une double liaison apportant une énergie de tension supplémentaire (10–12 kcal/mole).¹⁰

La photooxygénation du système vinylcyclopropane en tant que tel n'a encore été que peu étudiée, mais le comportement de quelques produits naturels avec ¹O₂ a été rapporté.^{2a,11} Ainsi l'α-gurjunène donne lieu à une réaction complexe, pour laquelle l'arrachement d'un hydrogène de cyclopropyle a été notamment postulé;^{11c} ce n'est pas le cas de produits naturels tels que: sabinène, α-thujène, carènes.^{2a}



α-Gurjunène

Préparation des vinylcyclopropanes 1–16

Ces oléfines ont été obtenues: soit par réaction de Wittig entre le phosphorane et la cyclopropylcétone adéquats (oléfines 1–13), soit par réaction de couplage selon Ref. 12, entre le dilithien d'un acide carboxylique et la dicyclopropylcétone, suivie d'une lactonisation puis extrusion de CO₂ (oléfines 14–16, Tableau 1). Huit de ces oléfines sont des produits nouveaux.

Oxygénation photosensibilisée des vinylcyclopropanes 1–16

Mise à part les oléfines 9 et 12 dont tous les hydrogènes en α et α' de la double liaison sont des hydrogènes de cyclopropyles, toutes ces oléfines possèdent des hydrogènes d'alkyles ou de cycloalkyles (au moins cyclobutyles) dont l'arrachement permet la migration facile de la double liaison. A partir de ces oléfines on peut prévoir à priori après réduction de l'hydroperoxyde la formation d'alcools allyliques de trois types: a lorsque l'hydrogène arraché est celui d'un groupe lié au carbone de la double liaison non porteur du cyclopropyle, b lorsque cet hydrogène est celui d'un groupe alkyle lié au même carbone que le cyclopropyle et c lorsqu'il s'agit de l'hydrogène tertiaire de cyclopropyle.

*Pour une communication préliminaire, voir Ref. 1. Précédent mémoire C. Girard et J. M. Conia, *J. Chem. Research (M)* 2346, 1978, sous presse.

^bEquipe de Recherche Associée au C.N.R.S.

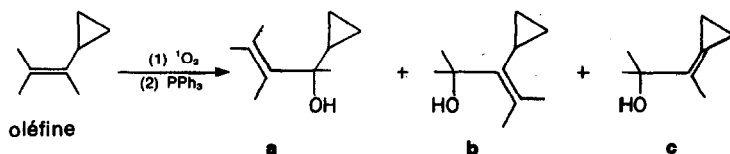


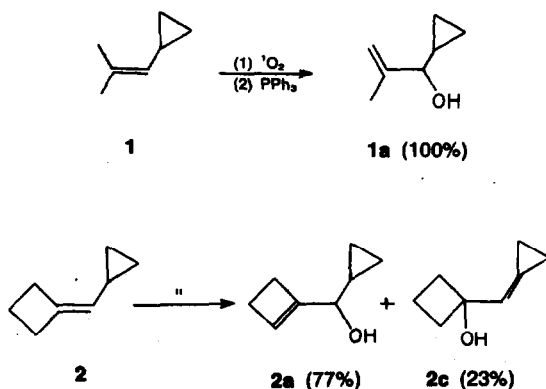
Tableau 1. Préparation des vinylcyclopropanes 1-16

$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{C}=\text{PPh}_3 \\ \\ \text{R}' \end{array} + \begin{array}{c} \text{Cyclopropyl} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{R}'' \end{array} \xrightarrow{-\text{Ph}_3\text{PO}} \begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{R}' \quad \text{Cyclopropyl} \end{array}$	Rdt. (%)	Ref.		
R = R' = CH ₃	R'' = H	1	70	13
R = R' = -(CH ₂) ₃ -	R'' = H	2	70	†
R = H, R' = CH ₃	R'' = CH ₃	3(Z + E)	80	†
R = R' = CH ₃	R'' = CH ₃	4	66	8
R = R' = -(CH ₂) ₃ -	R'' = CH ₃	5	60	†
R = H, R' = CH ₃	R'' = C ₆ H ₅	6(Z + E)		
			90	14
R = R' = CH ₃	R'' = C ₆ H ₅	7	85	15
R = R' = -(CH ₂) ₃ -	R'' = C ₆ H ₅	8	70	†
$\text{R} = \text{H}, \text{R}' = -\text{CH} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	$\text{R}'' = -\text{CH} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	9	66	16
$\text{R} = \text{H}, \text{R}' = \text{CH}_3$	$\text{R}'' = -\text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	10	70	16
$\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$	$\text{R}'' = -\text{CH} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	11	65	16
$\text{R} = \text{R}' = -(\text{CH}_2)_2-$	$\text{R}'' = -\text{CH} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	12	68	17
$\text{R} = \text{R}' = -(\text{CH}_2)_3-$	$\text{R}'' = -\text{CH} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	13	70	†
$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{C} - \text{COOH} \\ \\ \text{R}' \end{array} + \begin{array}{c} \text{Cyclopropyl} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{Cyclopropyl} \end{array} \xrightarrow[\text{(3) } \Delta]{\begin{array}{c} \text{(1) H}^+ \\ \text{(2) PhSO}_3\text{Cl} \end{array}} \begin{array}{c} \text{R} \quad \text{Cyclopropyl} \\ \quad \\ \text{C} = \text{C} \\ \quad \\ \text{R}' \quad \text{Cyclopropyl} \end{array}$				
R ~ R' = -(CH ₂) ₄ -		14	68	†
R ~ R' = -(CH ₂) ₅ -		15	45	†
R ~ R' = -(CH ₂) ₆ -		16	50	†

†Le présent mémoire.

Les photooxygénations ont été effectuées à 0°, dans l'acétone avec l'éosine comme sensibilisateur (pour des détails sur l'appareillage voir le précédent mémoire⁵). L'absorption d'oxygène terminée, l'acétone a été distillée à froid sous vide et le résidu (hydroperoxydes), repris par du benzène, a été réduit à 0° par addition de triphénylphosphine. Les alcools allyliques ainsi obtenus ont été séparés par chromatographie sur silice; leur structure a été facilement établie par l'examen de leurs spectres. Les rendements sont compris entre 65 et 85%.

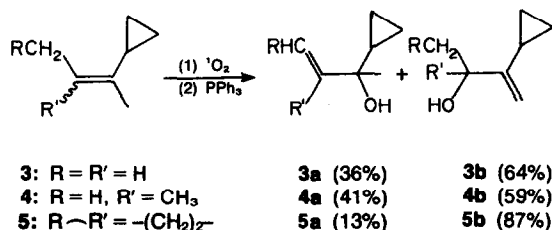
L'utilisation d'oxygène singulet est effective car il n'y a pas absorption d'oxygène si l'on opère en l'absence de photosensibilisateur, ou en présence de désactivant de l'oxygène singulet comme le diaza-1,4 bicyclo[2.2.2]octane.



Vinylcyclopropanes 1 et 2. Le premier 1 donne quantitativement le vinylcyclopropylcarbinol 1a, tandis que le second 2 conduit à un mélange de cyclobuténylcyclopropylcarbinol 2a et de cyclopropylidénecarbinol 2c.

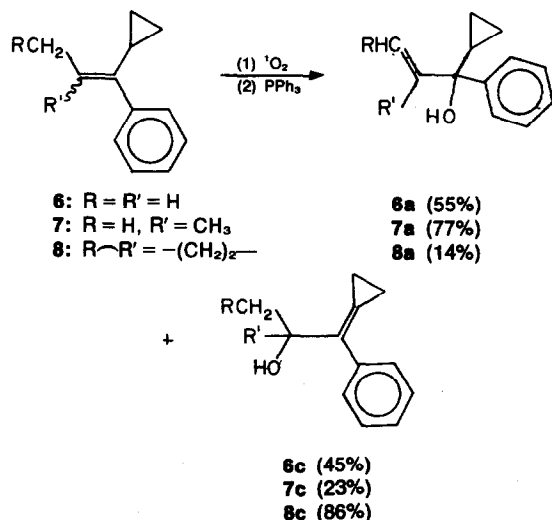
Donc à partir de 1, seul a lieu l'arrachement d'un hydrogène de méthyle; par contre avec 2, en plus de l'arrachement d'un hydrogène de cyclobutyle, on constate celui de l'hydrogène tertiaire de cyclopropyle (23%).

Vinylcyclopropanes 3, 4, 5. Ces oléfines sont caractérisées par la présence d'un côté de divers groupes alkyles et de l'autre d'un cyclopropyle et d'un méthyle, les uns et les autres entrant en compétition pour fournir un hydrogène nécessaire à la formation d'hydroperoxyde. Seuls sont formés les alcools allyliques des types a et b; il n'y a pas formation d'alcool du type c, donc pas d'arrachement d'hydrogène de cyclopropyle.



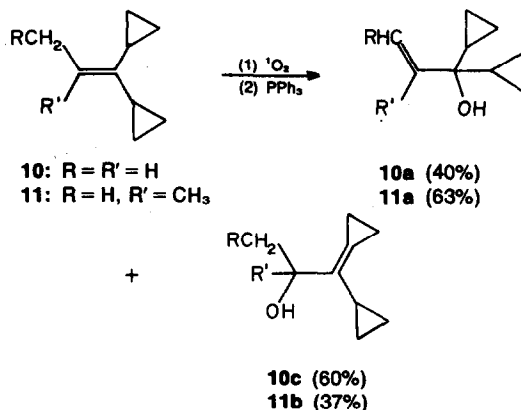
α -Cyclopropylstyrylènes 6, 7, 8. On sait que par photooxygénation les styrènes sont susceptibles de conduire aux endoperoxydes¹⁸ et c'est le cas notamment du benzylidénecyclobutane.^{18g}

Les résultats obtenus à partir des α -cyclopropylstyrylènes 6, 7, 8, à savoir la seule formation des cyclopropylphénylvinylcarbinols 6a, 7a, 8a et des cyclopropylidénecarbinols 6c, 7c, 8c, ces derniers dans des proportions importantes, montrent le rôle primordial d'un phényle lié au carbone de la double liaison porteur du cyclopropyle dans l'arrachement de l'hydrogène de ce dernier.

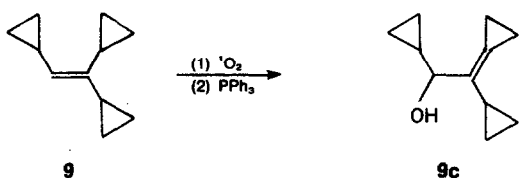


Dicycloparyl-1,1 éthyliènes 10, 11. Le comportement des oléfines 10, 11 montre que la présence d'un deuxième

† Ici la photooxygénation et la réduction (*in situ*) subéquente ont été effectuées toutes deux à -50°; on a observé en plus de 12c la formation de dicycloparyl-2,2 cyclobutanone (35%) (voir texte).



cyclopropyle sur le carbone de la double liaison porteur du premier oriente encore plus la réaction vers la formation de cyclopropylidénecarbinol. En effet on constate la

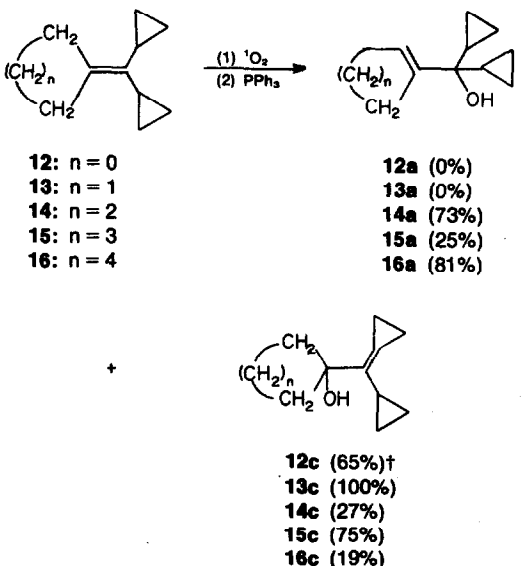


formation importante des cyclopropylidénecarbinols c.

Tricycloparyléthylène 9. Cette oléfine pour laquelle seulement des hydrogènes de cyclopropyles peuvent être arrachés conduit au seul alcool 9c.

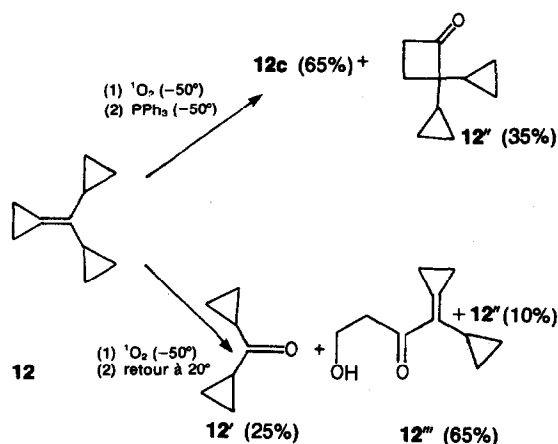
Dicycloparyl-méthylène-cycloalkanes 12 à 16. Cas particuliers des dicycloparyl-méthylène-cyclopropane 12 et cyclobutane 13

La photooxygénation des oléfines 12, 13 ne donne que l'alcool c alors que les autres (14 à 16) conduisent aux deux types d'alcools attendus a et c. La variation des proportions en l'un et l'autre alcool allylique en fonction de la taille du cycle principal est par ailleurs intéressante.



En effet la proportion en cyclopropylidénecarbinol c est minimale à partir des cyclopentane et cycloheptane 14 et 16, vraisemblablement parce que chez eux les interactions entre atomes non liés sont les plus importantes.¹⁹

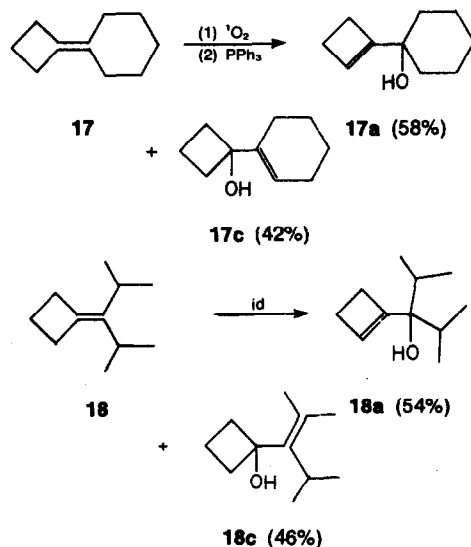
A partir du dicyclopropylméthylène-cyclopropane **12** les résultats sont très différents; lorsque la photooxygénation et la réduction subséquente sont effectuées à -50° , on constate la formation de dicyclopropyl-2,2 cyclobutanone **12'** à côté de l'alcool **12c**. Si après photooxygénation à -50° , on laisse revenir à la température ambiante, sans réduction préalable, trois produits sont isolés: la dicyclopropylcétone **12'**, la dicyclopropyl-2,2 cyclobutanone **12''** et une β '-hydroxyénone **12'''** qui provient de l'isomérisation de l'hydroperoxyde.⁵



dioxétanne met en jeu une rupture homolytique de la liaison O-O, d'où la naissance d'un radical cyclopropyloxy dont on connaît l'aptitude à s'isomériser rapidement en radical propényloxy (voir les références citées dans Ref. 5).

Le dicyclopropylméthylène-cyclopropane **12** a en fait un comportement avec l'oxygène singlet plus proche de celui des alkylidène-cyclopropanes précédemment rapporté⁵ que de celui des vinylcyclopropanes.

Dans les conditions ordinaires, le dicyclopropylméthylène-cyclobutane **13** ne conduit, lui aussi, qu'à un seul alcool allylique: le cyclopropylidèncarbinol correspondant **13c**, mais cette fois quantitativement. Il n'y a pas formation du cyclobuténycarbinol **13a** donc pas d'arrachement d'hydrogène de cyclobutyle. Cela n'est pas lié à la difficulté de formation du cycle cyclobutène. En effet les cyclohexylidèncyclobutane **17** et diisopropylméthylène-cyclobutane **18** (qu'on a préparés à partir du cyclobutylidènetriphénylphosphorane et la cyclohexanone d'une part, la diisopropylcétone et l'acide cyclobutanecarboxylique d'autre part) soumis à la photooxygénation ont conduit l'un et l'autre à la formation légèrement majoritaire du cyclobuténycarbinol **a**.



L'absence de la dicyclopropylcétone mais la présence d'une quantité importante de cyclobutanone **12''** dans le produit de photooxygénation puis réduction de **12** à -50° sont dues vraisemblablement à l'insertion de la triphénylphosphine sur le dioxétanne (dont la formation est importante à partir de **12** vu l'absence d'hydrogènes allyliques vraiment mobiles), suivie de l'extrusion de l'oxyde de triphénylphosphine dans le réchauffement (de telles réactions ont déjà été signalées²⁰) (Schéma 1). L'époxyde ainsi formé se réarrange ensuite spontanément en cyclobutanone **12''**.²¹ On notera qu'on n'a pas pu mettre en évidence dans les mêmes essais la formation à la fois de dicyclopropylcétone et de la cyclopropanone: c'est vraisemblablement parce que la fragmentation du

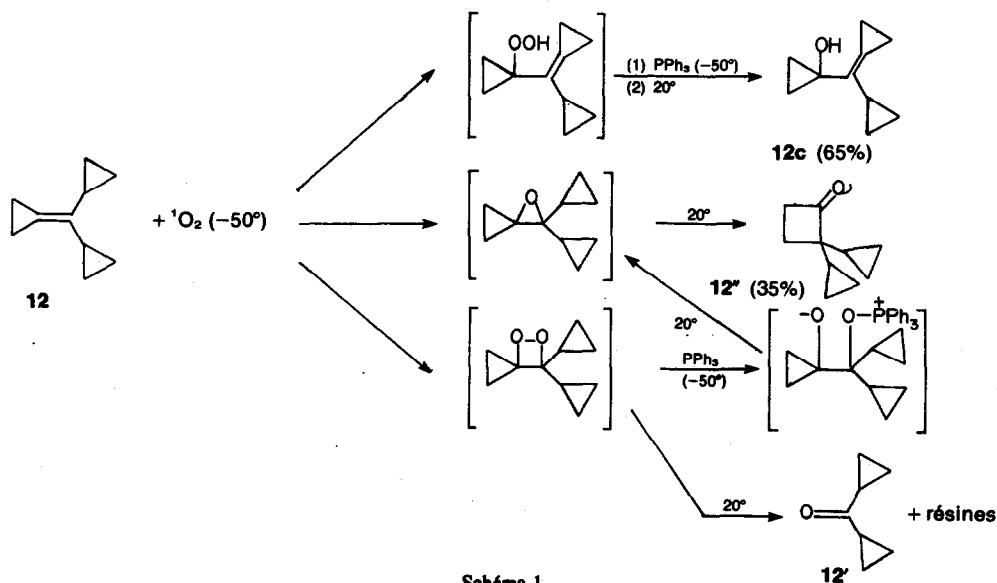
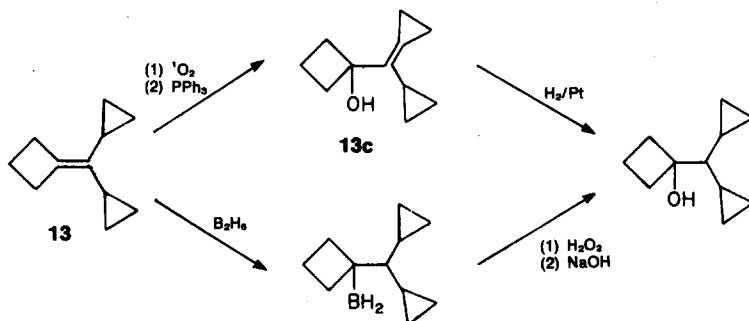


Schéma 1.

La structure des cyclopropylidénecarbinols **c** a été confirmée par voie chimique, notamment pour l'alcool **13c**, seul produit de la photooxygénation de **13**. Cet alcool **13c** a donné par hydrogénation catalytique²² un alcool saturé identique (spectres) à celui obtenu par hydroboration oxydante de **13** (pour l'orientation de cette réaction avec des vinylcyclopropanes voir Ref. 7).



CONCLUSION

Nos résultats montrent d'abord que l'oxygène singulet est un réactif efficace pour la synthèse, à partir des vinylcyclopropanes, des cyclopropylidénecarbinols **c** jusqu'ici pratiquement inconnus.²³

La formation des cyclopropylidénecarbinols **c**, qui implique l'arrachement d'un hydrogène de cyclopropyle, beaucoup moins favorisé, à priori, que celui d'un hydrogène d'alkyle, apparaît constamment dans la photooxygénation des oléfines **6** à **16** qui comportent un groupe phényle ou cyclopropyle. Cet effet d'orientation apparaît particulièrement net lorsque l'on compare les comportements des oléfines **18**, **8** et **13** avec l'oxygène singulet (les proportions en alcool **c** correspondant formé s'élèvent en effet à 46, 86 et 100%) ou lorsque l'on compare celui des oléfines **1** et **7** (la proportion en alcool **c** passe de 0 à 23%).

Dans les dicyclopropyl-1,1 éthylènes **10**–**16** les deux cyclopropyles jouent un rôle différent; l'une adopte une conformation qui favorise l'arrachement de son hydrogène tertiaire (la liaison C–H correspondante doit être parallèle aux orbitales *p* de la double liaison C=C) et l'autre une conformation différente, perpendiculaire à celle du premier²⁴ qui favorise le caractère cationique du carbone non saturé auquel ces deux cyclopropyles sont liés.²⁵ Dans les α -cyclopropylstyrènes **6**, **7**, **8** cet effet stabilisant est tenu par le phényle. Cette hypothèse est confortée par le fait que la photooxygénation du tricyclopropyléthylène **9** ne conduit qu'au seul alcool **9c**.

Un tel effet d'orientation (du cyclopropyle ou du phényle) apparaît peu compatible avec l'"ene reaction", mécanisme généralement admis pour expliquer la formation des hydroperoxydes (voir Ref. 2). On examinera de plus près dans le mémoire suivant le mécanisme de cette réaction.

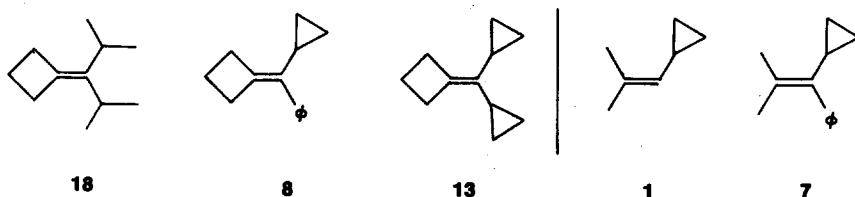
PARTIE EXPERIMENTALE

La structure des composés synthétisés ou examinés a été déterminée par spectrographie IR, UV, de RMN ou de masse, ou même par comparaison avec des échantillons authentiques. Les pourcentages en les divers produits ont été précisés par pesée des fractions de chromatographie sur silice. Tous les produits nouveaux ont donné une analyse élémentaire satisfaisante.

Préparation des vinylcyclopropanes 1–13

Les oléfines **1**, **3**, **4**, **6**, **7**, **9**, **10** et **11** ont été préparées selon la méthode générale²⁶ à partir de 0.1 mole de cétone, ou d'aldéhyde, 0.1 mole de sel de phosphonium correspondant: (a) Cyclopropyl-1 méthyl-2 propène-**1**,¹³ obtenu à partir du cyclopropanecarboxaldéhyde²⁷ et de l'isopropylidènetriphénylphosphorane.²⁸ Eb 95°/760 mmHg. Rendement 70%. IR (film) (cm^{-1}) $\nu_{\text{C-H}}$ 3070 et 2950–2910. RMN (CCl_4) δ (ppm) 4.42 (d, $J = 8$ Hz, 1H); 1.70 (s élargi 3H); 1.65 (s élargi 3H); 1.20 à 0.80 (m, 1H); 0.80 à 0.20 (m, 4H). Masse M^+ : 96, m/e 81, 71, 57, 56, 43, 41. (b) Cyclopropyl-2 butène-**2** **3**, obtenu à partir de la cyclopropylméthylcétone et de l'éthylidènetriphénylphosphorane.²⁸ Eb 90–95°/760 mmHg. Rendement 80%. On obtient un mélange 43:57 des isomères *Z*:*E*. IR (film) (cm^{-1}) $\nu_{\text{C-H}}$ 3080 et 3000; $\nu_{\text{C=C}}$ 1660. RMN (CCl_4) δ (ppm): 5.20 (q, $J = 7$ Hz, 1H); 1.55 (m, 7H); 0.45 (m, 4H). Masse M^+ : 96, m/e 81, 79, 55, 53, 40. (c) Cyclopropyl-2 méthyl-3 butène-**2** **4**,⁸ obtenu à partir de la cyclopropylméthylcétone et de l'isopropylidènetriphénylphosphorane.²⁸ Eb 129°/760 mmHg. Rendement 66%. IR (film) (cm^{-1}) $\nu_{\text{C-H}}$ 3070, 2980 et 2950. RMN (CCl_4) δ (ppm): 1.75 (s élargi, 3H); 1.62 (s élargi, 3H); 1.38 (s élargi, 3H); 1.30 à 0.80 (m, 1H); 0.80 à 0.30 (m, 4H). Masse M^+ : 110, m/e 95, 78, 67, 55, 41. (d) Cyclopropyl-1 phényl-1 propène **6** préparé à partir de la cyclopropylphénylcétone et l'éthylidènetriphénylphosphorane.²⁸ Eb 35–36°/4 $\cdot 10^{-2}$ mmHg. Rendement 80% (déjà décrit.¹⁴) (e) Cyclopropyl-1 phényl-1 méthyl-2 propène **7** obtenu à partir de la cyclopropylphénylcétone et l'isopropylidènetriphénylphosphorane.²⁸ Eb 35–36°/4 $\cdot 10^{-2}$ mmHg. Rendement 85% (déjà décrit.¹³) (f) Tricyclopropyléthylène **9** obtenu à partir du cyclopropylméthylidènetriphénylphosphorane²⁹ et de la dicyclopropylcétone. Eb 81.5°/11 mmHg. Rendement 70%, (déjà décrit.¹⁶) (g) Dicyclopropyl-1,1 propène **10**, obtenu à partir de l'éthylidènetriphénylphosphorane²⁸ et de la dicyclopropylcétone. Eb 54–55°/16 mmHg. Rendement 66%, (déjà décrit.¹⁶) (h) Dicyclopropyl-1,1 méthyl-2 propène **11**, obtenu à partir de l'isopropylidènetriphénylphosphorane²⁸ et de la dicyclopropylcétone. Eb 59–61°/13 mmHg. Rendement: 64% (déjà décrit.¹⁶)

Les oléfines **2**, **5**, **8** et **13** ont été préparées à partir du cyclobutylidènetriphénylphosphorane³⁰ et des cétones ou aldéhydes



correspondants. Le cyclobutylidènetriphénylphosphorane est lui-même obtenu dans le DME à partir du bromure de bromo-4 butyltri-phénylphosphonium²⁸ et NaH selon la méthode décrite pour le cyclopropylidènetriphénylphosphorane³¹ (a) (Cyclopropylméthylène)cyclobutane 2, à partir du cyclopropanecarboxaldéhyde.²⁷ Eb 88°/125 mmHg. Rendement 70%. IR (film) (cm^{-1}) $\nu_{\text{C-H}}$ 3060 et 2940. RMN (CCl_4) δ (ppm): 4.45 (t dédoublé, $J_3 = 7.5$ Hz et $J_4 = 2$ Hz, 1H); 2.60 (m, 4H); 1.90 (m, 2H); 1.60 à 0.90 (m, 1H); 0.85 à 0.20 (m, 4H). Masse M^+ : 108, m/e 92, 90, 78, 66. (b) (Cyclopropyl-2 éthylidène)cyclobutane 5 à partir de la cyclopropylméthylcétone. Eb 65°/14 mmHg. Rendement 60%. IR (film) (cm^{-1}) $\nu_{\text{C-H}}$ 3060 et 2940. RMN (CCl_4) δ (ppm): 2.50 (m, 4H); 1.85 (m, 2H); 1.50 à 1.00 (m, 1H); 1.10 (m, 3H); 0.50 à 0.20 (m, 4H). Masse M^+ : 122, m/e 107, 93, 91, 79, 77. (c) (Cyclopropylphénylméthylène)cyclobutane 8, à partir de la cyclopropylphénylcétone. Eb 60°/0.1 mmHg. Rendement 70%. IR (film) (cm^{-1}) $\nu_{\text{C-H}}$ 3060, 3040 et 2930. RMN (CCl_4) δ (ppm): 7.15 (s, 5H); 3.10 à 2.50 (m, 4H); 2.30 à 1.60 (m, 2H); 1.50 à 1.00 (m, 1H); 0.80 à 0.15 (m, 4H). Masse M^+ : 184, m/e 169, 155, 141, 128, 115, 91, 77. (d) (Dicyclopropylméthylène)cyclobutane 13, à partir de la dicyclopropylcétone. Eb 89-90°/13 mmHg. Rendement 68%. IR (film) (cm^{-1}) $\nu_{\text{C-H}}$ 3070 et 3000. RMN (CCl_4) δ (ppm): 2.75 (m, 4H); 1.88 (m, 2H); 0.95 (m, 2H); 0.49 et 0.38 (s élargis, 8H). Masse M^+ : 148, m/e 133, 119, 105, 91, 79, 77, 41.

Le (dicyclopropylméthylène)cyclopropane 12¹⁷ a été préparé à partir du cyclopropylidènetriphénylphosphorane et de la dicyclopropylcétone selon la méthode générale³¹ (48 h à 70°). Eb 74°/16 mmHg. Rendement: 70%. IR (film) (cm^{-1}) $\nu_{\text{C-H}}$ 3070 et 2990-2960. $\nu_{\text{C-C}}$ 1750. RMN (CCl_4) δ (ppm): 1.20 (m, 2H); 0.90 (t, $J = 0.4$ Hz, 4H); 0.62 (m, 8H). UV (méthanol) λ_{max} 220 nm (ϵ 6900), 280 nm (ϵ 400). Masse M^+ : 134, m/e 119, 93, 91, 79, 77, 65.

Les oléfines 14-16 ont été préparées selon la méthode générale¹² à partir de la dicyclopropylcétone et des acides carboxyliques correspondants. (a) (Dicyclopropylméthylène)cyclopentane 14, à partir de l'acide cyclopentane carboxylique. Eb 110-112°/14 mmHg. Rendement: 68%. IR (film) (cm^{-1}) $\nu_{\text{C-H}}$ 3070 et 3000. RMN (CCl_4) δ (ppm): 2.27 (m, 4H); 1.58 (m, 2H); 0.75 à 0.35 (m, 8H). Masse M^+ : 162, m/e 147, 133, 119, 105, 93, 91, 79, 41. (b) (Dicyclopropylméthylène)cyclohexane 15, à partir de l'acide cyclohexane carboxylique. Eb 114-115°/15 mmHg. Rendement 54%. IR (film) (cm^{-1}) $\nu_{\text{C-H}}$ 3065 et 2910. RMN (CCl_4) δ (ppm): 2.28 (m, 4H); 1.80 à 0.90 (m, 8H); 0.80 à 0.20 (m, 8H). Masse M^+ : 176, m/e 147, 133, 119, 105, 93, 91, 79, 41. (c) (Dicyclopropylméthylène)cycloheptane 16, à partir de l'acide cycloheptane carboxylique. Eb 124°/10 mmHg. Rendement 50%. IR (film) (cm^{-1}) $\nu_{\text{C-H}}$ 3080 et 2920. RMN (CCl_4) δ (ppm): 2.44 (m, 4H); 1.53 (m, 8H); 0.90 à 1.35 (m, 2H); 0.25 à 0.80 (m, 8H). Masse M^+ : 190, m/e 161, 133, 119, 105, 93, 91, 79, 41.

Photooxygénation des vinylcyclopropanes 1-16

L'appareillage est analogue à celui décrit dans Ref. 2c. L'irradiation est effectuée à l'aide d'une lampe à halogène Sylvania DXX 800W alimentée sous 150 V, puissance émise 500 W. Le sensibilisateur utilisé est l'éosine; (concentration 5×10^{-5} mole); concentration en oléfine: 8×10^{-3} mole pour 100 cm^3 de solution. Le mélange réactionnel est maintenu à la température désirée par circulation d'un fluide réfrigérant: éthanol à -50° (le réacteur plonge alors dans un bain maintenu à -50°) ou solution aqueuse de chromate de potassium (2%) à 0°. L'évolution de la réaction est suivie par mesure volumétrique de l'oxygène absorbé.

Mode opératoire type. Les photooxygénations ont toutes été effectuées sur un mélange constitué de 100 cm^3 d'acétone, 20 mg d'éosine et 8×10^{-3} mole d'oléfine. L'irradiation est effectuée à 0° jusqu'à absorption de 8×10^{-3} mole d'oxygène (195 cm^3 à 25°) (l'absorption s'arrête généralement à ce stade). La réaction terminée, l'acétone est distillée à froid sous vide et le résidu repris par 30 cm^3 de benzène. On ajoute 2.1 g (8×10^{-3} mole) de triphénylphosphine et après 10 mn à la température ambiante le benzène est distillé au rotavapor. Les produits sont alors séparés par chromatographie du résidu sur 25 g de silice (éluant pentane-éther). Les proportions sont déterminées par pesée des différentes fractions de chromatographie (l'incertitude est évaluée à 2%). Les alcools se présentent généralement sous la forme d'huiles incolores (exceptions signalées).

(a) **Photooxygénation du cyclopropyl-1 méthyl-2 propène 1.** Temps de réaction 90 mn. Rendement: 80%; un seul alcool est obtenu: le cyclopropylisopropénylcarbinol 1c. IR (CCl_4) (cm^{-1}) 3600 (OH libre), 3460 (OH lié), 1645 ($\nu_{\text{C-C}}$). RMN (CCl_4) δ (ppm): 4.75 (d, $J = 10$ Hz, 2H); 3.20 (t, $J = 4$ Hz, 1H); 3.20 (s, 1H); 1.73 (s élargi, 3H); 1.10 à 0.60 (m, 1H); 0.50 à 0.10 (m, 4H). Masse M^+ : 112, m/e 97, 84, 69, 55, 43, 41, 39.

(b) **Photooxygénation du (cyclopropylméthylène)cyclobutane 2.** Temps de réaction 70 mn. Rendement: 70%. On obtient 77% d'alcool 2a et 23% d'alcool 2c (pourcentages déterminés par RMN les alcools n'ayant pu être séparés par chromatographie sur SiO_2). Cyclobuténylcyclopropylcarbinol 2a. IR (CCl_4) (cm^{-1}) 3590 (OH libre), 3340 (OH lié), 1620 ($\nu_{\text{C-C}}$). RMN (CCl_4) δ (ppm): 5.78 (s élargi, 1H); 3.30 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H); 2.85 (s, 1H); 2.45 (m, 4H); 1.00 (m, 1H); 0.70 à 0.10 (m, 4H). Masse M^+ : 124, m/e 109, 96, 95, 83, 69, 55, 41. (Cyclopropylidèneméthyl)-1 cyclobutanol 2c. IR (CCl_4) (cm^{-1}) 3590 (OH libre). RMN (CCl_4) δ (ppm): 6.00 (m, 1H); 2.70 à 1.50 (m, 6H); 2.85 (s, 1H); 1.40 à 0.70 (m, 4H).

(c) **Photooxygénation du cyclopropyl-2 butène-2 3.** Temps de réaction 75 mn. Rendement: 80%. On obtient 64% d'alcool 3b et 36% d'alcool 3a. Cyclopropyl-2 butène-3 ol-2 3a. IR (CCl_4) (cm^{-1}) 3600 (OH libre), 3450 (OH lié), 1640 ($\nu_{\text{C-C}}$). RMN (CCl_4) δ (ppm): 6.10 à 4.80 (m, 3H); 1.80 (s élargi, 1H); 1.22 (s, 3H); 0.90 (m, 1H); 0.35 à 0.25 (s, 4H). Masse M^+ : 112 (faible), 97, 84, 70, 69, 55, 43, 41. Cyclopropyl-3 butène-3 ol-2 3b. IR (CCl_4) (cm^{-1}) 3600 (OH libre), 3450 (OH lié), 1650 ($\nu_{\text{C-C}}$). RMN (CCl_4) δ (ppm): 4.80 (s élargi, 1H); 4.45 (s élargi, 1H); 4.21 (q, $J = 6$ Hz, 1H); 3.02 (s, 1H); 1.28 (d, $J = 6$ Hz, 3H); 1.90 à 0.30 (m, 5H). Masse M^+ : 112 (faible), 96, 79, 71, 67, 55, 45, 43, 41.

(d) **Photooxygénation du cyclopropyl-2 méthyl-3 butène-2 4.** Temps de réaction 60 mn. Rendement 80%. On obtient 59% d'alcool 4b et 41% d'alcool 4a. Cyclopropyl-2 méthyl-3 butène-3 ol-2 4a. IR (CCl_4) (cm^{-1}) 3580 (OH libre), 3460 (OH lié), 1635 ($\nu_{\text{C-C}}$). RMN (CCl_4) δ (ppm): 4.95 (m, 1H); 4.71 (m, 1H); 1.82 (d, $J = 0.5$ Hz, 3H); 1.40 (s, 1H); 1.20 (s, 3H); 1.20 à 0.70 (m, 1H); 0.45 à 0.20 (m, 4H). Masse M^+ : 126 (faible); m/e 111, 98, 85, 83, 69, 55, 43. Cyclopropyl-3 méthyl-2 butène-3 ol-2 4b. IR (CCl_4) (cm^{-1}) 3590 (OH libre), 3480 (OH lié), 1630 ($\nu_{\text{C-C}}$). RMN (CCl_4) δ (ppm): 4.90 (s élargi, 1H); 4.45 (m, 1H); 1.90 (s, 1H); 1.37 (s, 6H); 1.80 à 0.30 (m, 5H). Masse M^+ : 126, m/e 111, 93, 59, 43.

(e) **Photooxygénation du (cyclopropyl-2 éthylidène) cyclobutane 5.** Temps de réaction 60 mn. Rendement 75%. On obtient 87% d'alcool 5b et 13% d'alcool 5a. Cyclobuténylcyclopropylméthylcarbinol 5a. IR (CCl_4) (cm^{-1}) 3600 (OH libre), 3400 (OH lié), RMN (CCl_4) δ (ppm): 5.68 (s élargi, 1H); 1.15 (s, 3H); 2.50 à 0.30 (m, 10 H). (Cyclopropyl-2 vinyl)-1 cyclobutanol 5b. IR (CCl_4) (cm^{-1}) 3600 (OH libre), 3400 (OH lié), 1630 ($\nu_{\text{C-C}}$). RMN (CCl_4) δ (ppm): 4.78 (s, 1H); 4.48 (s élargi, 1H); 2.50 à 0.30 (m, 12H). Masse M^+ : 138, m/e 123, 110, 109, 95, 82, 67.

(f) **Photooxygénation du cyclopropyl-1 phényl-1 propène 6.** Temps de réaction 3 h. Rendement 65%. On obtient 55% d'alcool 6a et 45% d'alcool 6c. Cyclopropyl-1 phényl-1 propénol 6a. IR (CCl_4) (cm^{-1}) 3590 (OH libre), 3450 (OH lié). RMN (CCl_4) δ (ppm): 7.20 (m, 5H); 6.25 à 4.90 (m, 3H); 1.70 (s 1H); 1.25 (m, 1H); 0.45 (m, 4H). Masse M^+ : 174, m/e 146, 145, 133, 105, 91, 77, 69, 55. Cyclopropylidène-1 phényl-1 propanol-2 6c. IR (CCl_4) (cm^{-1}) 3590 (OH libre), 3450 (OH lié). RMN (CCl_4) δ (ppm): 7.35 (m, 5H); 4.85 (q, $J = 6$ Hz, 1H); 2.50 (s, 1H); 1.35 (d, $J = 6$ Hz, 3H); 1.20 (s élargi, 4H). Masse M^+ : 174, m/e 156, 141, 131, 129, 128, 115, 91, 77, 43.

(g) **Photooxygénation du cyclopropyl-1 phényl-1 méthyl-2 propène 7.** La réaction est effectuée en présence de 100 mg de di-tert-butyl-2,6 phénol. Temps de réaction 70 mn. Rendement: 72%. On obtient 77% d'alcool 7a et 23% d'alcool 7c. Cyclopropyl-1 phényl-1 méthyl-2 propénol 7a. IR (CCl_4) (cm^{-1}) 3600 (OH libre), 3450 (OH lié), 1635 ($\nu_{\text{C-C}}$). RMN (CCl_4) δ (ppm): 7.30 (m, 5H); 5.32 (s élargi, 1H); 4.95 (q, $J = 1$ Hz, 1H); 1.60 (d, $J = 1$ Hz, 3H); 1.35 (s, 1H); 1.60 à 1.10 (m, 1H); 0.40 à 0.20 (m, 4H). Masse M^+ : 188, m/e 160, 147, 145, 105, 77, 69, 41. Cyclopropylidène-1 phényl-1 méthyl-2 propanol-2 7c. Solide blanc F: 100°. IR (CCl_4) (cm^{-1}) 3580 (OH libre), 3440 (OH lié). RMN (CCl_4) δ (ppm): 7.21 (s élargi, 5H); 1.39 (s, 6H); 1.60 à 0.70 (massif, 5 H). Masse M^+ : 188, m/e 170, 155, 145, 129, 128, 115, 105, 91, 59, 43.

(h) **Photooxygénation du (cyclopropylphénylméthylène)cyclo-**

butane 8. Temps de réaction: 70 mn. Rendement: 80%. On obtient 14% d'alcool **8a** et 86% d'alcool **8c**. Cyclobuténilylcyclopropylphénylcarbinol **8a**. IR (CCl₄) (cm⁻¹) 3590 (OH libre), 3450 (OH lié). RMN (CCl₄) δ (ppm): 7.35 (m, 5H); 5.85 (s élargi, 1H); 2.40 (m, 4H); 1.55 (s, 1H); 1.50 à 1.00 (m, 1H); 0.50 à 0 (m, 4H). Masse M⁺: 200, m/e 172, 171, 159, 131, 105, 104, 91, 77, 69. (Cyclopropylidènephénylméthyl)-1 cyclobutanol **8c**. Solide blanc F: 70.5°. IR (CCl₄) (cm⁻¹) 3580 (OH libre), 3450 (OH lié). RMN (CCl₄) δ (ppm): 7.60 à 6.80 (m, 5H); 2.80 à 1.00 (m, 7H); 1.22 (s élargi, 4H). Masse M⁺: 200, m/e 199, 172, 171, 129, 115, 91, 77.

(i) **Photooxygénation du dicyclopropyl-1,1 propène 10.** Temps de réaction 100 mn. Rendement 75%. On obtient 40% d'alcool **10a** et 60% d'alcool **10c**. Dicyclopropyl-1,1 propénol **10a**. IR (CCl₄) (cm⁻¹) 3600 (OH libre), 3500 (OH lié), 1635 (ν_{C=C}). RMN (CCl₄) δ (ppm): 6.00 à 4.85 (m, 3H); 1.20 (s, 1H); 1.20 à 0.70 (m, 2H); 0.40 (m, 8H). Masse M⁺: 138, m/e 123, 110, 97, 95, 69, 55, 41. Cyclopropyl-1 cyclopropylidène-1 propanol-2 **10c**. IR (CCl₄) (cm⁻¹) 3600 (OH libre), 3480 (OH lié), 1750 (ν_{C=C}). RMN (CCl₄) δ (ppm): 4.45 (q, J = 6 Hz, 1H); 2.90 (s, 1H); 1.45 (m, 1H); 1.28 (d, J = 6 Hz, 3H); 0.92 (s élargi, 4H); 0.66 (m, 4H). Masse M⁺: 138 (faible), m/e 95, 91, 79, 67, 55, 43.

(j) **Photooxygénation du dicyclopropyl-1,1 méthyl-2 propène 11.** Temps de réaction 70 mn. Rendement 78%. On obtient 63% d'alcool **11a** et 37% d'alcool **11c**. Dicyclopropyl-1,1 méthyl-2 propénol **11a**. IR (CCl₄) (cm⁻¹) 3600 (OH libre), 3500 (OH lié), 1635 (ν_{C=C}). RMN (CCl₄) δ (ppm): 4.95 (m, 1H); 4.70 (m, 1H); 1.85 (s élargi, 3H); 1.40 à 0.65 (m, 3H); 0.60 à 0 (m, 8H). Masse M⁺: 152 (faible), m/e 124, 111, 109, 69. (Cyclopropylcyclopropylidéneméthyl)-2 propanol-2 **11c**. IR (CCl₄) (cm⁻¹) 3590 (OH libre), 3450 (OH lié), 1750 (ν_{C=C}). RMN (CCl₄) δ (ppm): 2.25 (s, 1H); 1.38 (s, 6H); 1.70 à 1.20 (m, 1H); 0.98 (s, 4H); 0.65 et 0.55 (s, 4H). Masse M⁺: 152, m/e 137, 91, 79, 77, 67, 59, 43.

(k) **Photooxygénation du tricyclopropyléthylène 9.** Temps de réaction 2 h. Rendement: 75%. On obtient le seul alcool **9c**. Dicyclopropyl-1,2 cyclopropylidène-2 éthanol **9c**. IR (CCl₄) (cm⁻¹) 3590 (OH libre), 3450 (OH lié), 1760 (ν_{C=C}). RMN (CCl₄) δ (ppm): 3.68 (d, J = 7.5 Hz, 1H); 1.95 (s, 1H); 1.90 à 0.15 (m, 14H). Masse M⁺: 164 (faible), m/e 135, 95, 69, 41.

(l) **Photooxygénation du (dicyclopropylméthylène)cyclobutane 13.** Temps de réaction 50 mn. Rendement: 80%. On obtient le seul alcool **13c**. (Cyclopropylcyclopropylidéneméthyl)-1 cyclobutanol **13c**. IR (CCl₄) (cm⁻¹) 3600 (OH libre), 3450 (OH lié), 1755 (ν_{C=C}). RMN (CCl₄) δ (ppm): 2.80 (s, 1H); 2.70 à 1.10 (m, 7H); 0.98 (s élargi, 4H); 0.65 et 0.55 (s élargis, 4H). Masse M⁺: 164, m/e 149, 145, 131, 107, 93, 91, 79, 77, 39.

(m) **Photooxygénation du (dicyclopropylméthylène)cyclopropane 12.** La réaction est effectuée à -50°. L'absorption d'oxygène terminée (80 mn) on ajoute 1.95 g de triphénylphosphine dissout dans 10 cm³ d'acétone et refroidi à -50°. On maintient 10 mn à cette température avant de laisser revenir à 20°. On distille alors le solvant sous vide et le résidu est chromatographié sur 25 g de silice (éluant éther 5%-pentane 95%). On isole deux produits avec un rendement global de 75%; 35% de dicyclopropyl-2,2 cyclobutanone **12'** et 65% de cyclopropylcyclopropylidéneméthylcyclopropanol **12c**. Dicyclopropyl-2,2 cyclobutanone **12'**. IR (film) (cm⁻¹) 3070 et 2990 (ν_{C-H}), 1770 (ν_{C=O}). RMN (CCl₄) δ (ppm): 2.70 (t, J = 9 Hz, 2H); 1.58 (t, J = 9 Hz, 2H); 0.95 (m, 2H); 0.45 (m, 8H). Masse, pas de M⁺, m/e 122, 108, 93, 79, 77, 67, 41, 39. Cyclopropylcyclopropylidéneméthylcyclopropanol **12c**. IR (film) (cm⁻¹) 3580 (OH libre), 3440 (OH lié), 1760 (ν_{C=C}). RMN (CCl₄) δ (ppm): 2.50 (m, 1H); 1.60 à 1.10 (m, 1H); 0.97 (d, J = 0.4 Hz, 4H); 0.80 et 0.68 (s, 4H). Masse M⁺: 150, m/e 107, 93, 91, 79, 77, 55. UV (CH₃OH) λ_{max} 215 nm (ε 4900) et 275 nm (ε 1450).

La réaction effectuée à -50° et l'absorption d'oxygène terminée (80 mn) on ajoute 5 cm³ de pyridine⁵ puis on laisse la solution revenir à 20°. On distille les solvants sous vide et le résidu est chromatographié comme précédemment (éluant éther 40%-pentane 60%). On isole deux fractions. La première (35%) est constituée d'un mélange de dicyclopropyl-2,2 cyclobutanone **12'** (pour 70%) et de dicyclopropylcétone **12'** (pour 30%), ces deux cétones étant séparables en CPV (colonne SE 30 de 4 m à 140°). La deuxième fraction (65%) est la cyclopropyl-1 cyclopropylidène-1 hydroxy-5 butanone-2 **12''**. Cyclopropyl-1 cyclo-

propylidène-1 hydroxy-5 butanone-2 **12''**. IR (CCl₄) (cm⁻¹) 3560 (OH intra), 1730 (ν_{C=C}), 1660 (ν_{C=O}), RMN (CCl₄) δ (ppm): 3.80 (t, J = 6 Hz, 2H); 2.93 (t, J = 6 Hz, 2H); 3.43 (s, 1H); 2.90 (m, 1H); 1.35 (s, 4H); 0.60 (m, 4H). Masse M⁺: 166, m/e 121, 105, 91, 78, 77, 57, 56, 55, 43. UV (éthanol) λ_{max} 218 nm (ε 5500) et 246 nm (ε 4800).

(n) **Photooxygénation du (dicyclopropylméthylène)cyclopentane 14.** On opère en présence de 100 mg de ditertiobutyl-2,6 phénol. Temps de réaction 45 mn. Rendement: 76%. On obtient 73% d'alcool **14a** et 27% d'alcool **14c**. Cyclopentényl-1 dicyclopropylcarbinol **14a**. IR (CCl₄) (cm⁻¹) 3590 (OH libre), 3480 (OH lié), 1630 (ν_{C=C}). RMN (CCl₄) δ (ppm): 5.55 (m, 1H); 2.30 (massif, 4H); 1.95 (m, 2H); 1.20 à 0.65 (m, 2H); 0.85 (s, 1H); 0.35 (m, 8H). Masse M⁺: 178, m/e 150, 137, 135, 107, 95, 69, 67, 41. (Cyclopropylcyclopropylidéneméthyl)-1 cyclopentanol **14c**. IR (CCl₄) (cm⁻¹) 3590 (OH libre), 3440 (OH lié), 1750 (ν_{C=C}). RMN (CCl₄) δ (ppm): 1.80 (massif, 10H); 1.00 (s, 4H); 0.70 et 0.58 (s, 4H). Masse M⁺: 178, m/e 149, 135, 131, 121, 117, 107, 93, 91, 79, 77, 54, 41, 39.

(o) **Photooxygénation du (dicyclopropylméthylène)cyclohexane 15.** Temps de réaction 50 mn. Rendement: 80%. On obtient 25% d'alcool **15a** et 75% d'alcool **15c**. Cyclohexényl-1 dicyclopropylcarbinol **15a**. IR (CCl₄) (cm⁻¹) 3590 (OH libre), 3430 (OH lié). RMN (CCl₄) δ (ppm): 5.72 (m, 1H); 2.10 (m, 4H); 1.62 (massif, 4H); 1.20 à 0.20 (m, 11H). Masse M⁺: 192, m/e 164, 151, 136, 109, 91, 81, 69, 55, 41. (Cyclopropylcyclopropylidéneméthyl)-1 cyclohexanol **15c**. IR (CCl₄) (cm⁻¹) 3600 (OH libre), 3480 (OH lié), 1745 (ν_{C=C}). RMN (CCl₄) δ (ppm): 1.80 (s, 1H); 1.70 (massif, 11H); 0.99 (s élargi, 4H); 0.65 et 0.53 (s, 4H). Masse M⁺: 192, m/e 149, 131, 121, 93, 91, 81, 79, 77, 69, 67, 55, 41.

(p) **Photooxygénation du (dicyclopropylméthylène)cycloheptane 16.** Temps de réaction 50 mn. Rendement: 85%. On obtient 81% d'alcool **16a** et 19% d'alcool **16c**. Cycloheptényl-1 dicyclopropylcarbinol **16a**. IR (CCl₄) (cm⁻¹) 3610 (OH libre), 3490 (OH lié), 1650 (ν_{C=C}). RMN (CCl₄) δ (ppm): 5.92 (t, J = 7 Hz, 1H); 2.22 (massif, 4H); 1.52 (massif, 6H); 0.65 à 1.20 (m, 2H); 0.80 (s, 1H); 0.15 à 0.65 (m, 8H). Masse M⁺: 206, m/e 178, 165, 150, 111, 95, 69, 41. (Cyclopropylcyclopropylidéneméthyl)-1 cycloheptanol **16c**. IR (CCl₄) (cm⁻¹) 3590 (OH libre), 3440 (OH lié), 1745 (ν_{C=C}). RMN (CCl₄) δ (ppm): 1.90 (s, 1H); 2.40 à 1.20 (massif, 13H); 1.00 (s élargi, 4H); 0.69 et 0.56 (s élargis, 4H). Masse M⁺: 206, m/e 188, 177, 173, 163, 149, 145, 136, 135, 121, 107, 95, 69.

Préparation du cyclobutylidène-3 diméthyl-2,4 pentane 18. Cette oléfine a été obtenue selon la méthode générale¹² par réaction entre l'acide cyclobutanecarboxylique et la diisopropylcétone. Eb 90°/12 mmHg. Rendement 10%. IR (film) (cm⁻¹) 2940 (ν_{C-H}). RMN (CCl₄) δ (ppm): 3.00 à 1.40 (m, 8H); 1.00 (d, J = 7 Hz, 12H). Masse M⁺: 152, m/e 137, 124, 109, 95, 81, 67, 55.

Photooxygénation du cyclobutylidène-3 diméthyl-2,4 pentane 18. Temps de réaction 1 h. Rendement 70%. On obtient 46% d'alcool **18c** et 54% d'alcool **18a**. (Isopropylisopropylidéneméthyl)-1 cyclobutanol **18a**. IR (CCl₄) (cm⁻¹) 3600 (OH libre), 3480 (OH lié). RMN (CCl₄) δ (ppm): 3.10 à 1.30 (m, 7H); 1.18 (s, 6H); 1.10 (d, J = 7 Hz, 6H). Masse M⁺: 168, m/e 151, 139, 126, 110, 106, 98. Cyclobutényldiisopropylcarbinol **18c**. IR (CCl₄) (cm⁻¹) 3590 (OH libre), 3460 (OH lié). RMN (CCl₄) δ (ppm) 5.85 (t, J = 1 Hz, 1H); 2.70 à 2.20 (m, 4H); 2.20 (sextuplet, J = 7 Hz, 2H); 1.15 (s, 1H); 0.90 (d, J = 7 Hz, 6H); 0.94 (d, J = 7 Hz, 6H). Masse M⁺: 168, m/e 151, 125, 72.

Photooxygénation du cyclobutylidénecyclohexane 17.¹² Temps de réaction 1 h. Rendement 78%. On obtient 42% d'alcool **17c** et 58% d'alcool **17a** (pourcentages déterminés en RMN sur le mélange réactionnel brut). Cyclohexényl-1 cyclobutanol **17c**. IR (CCl₄) (cm⁻¹) 3600 (OH libre), 3460 (OH lié). RMN (CCl₄) δ (ppm): 5.60 (m, 1H); 2.50 à 0.70 (massif, 15H). Cyclobutényl-1 cyclohexanol **17a**. IR (CCl₄) (cm⁻¹) 3600 (OH libre), 3460 (OH lié). RMN (CCl₄) δ (ppm): 5.70 (s élargi, 1H); 2.50 à 0.70 (massif, 15H).

Hydrogénation du (cyclopropylcyclopropylidéneméthyl)-1 cyclobutanol 13c. Selon Ref. 22 dans un ballon de 50 cm³ on introduit 45 mg de PtO₂ (réactif d'Adams) et 30 cm³ d'acétate d'éthyle. On réduit PtO₂ pendant 12 h par l'hydrogène puis on introduit 0.183 g de (cyclopropylcyclopropylidéneméthyl)-1 cyclobutanol **13c**. La réaction est arrêtée lorsque 27 cm³ (1.1 équ.) d'hydrogène ont été absorbés (15 mn). Après filtration l'acétate

d'éthyle est distillé sous vide. Le résidu est constitué de (dicyclopropylméthyl)-1 cyclobutanol. Rendement 98%. IR (CCl₄) (cm⁻¹) 3600 (OH libre), 3460 (OH lié). RMN (CCl₄) δ (ppm): 1.85 (massif, 10H); 0.55 à 0.10 (m, 8H). Masse M⁺: 166, M/e 123, 96, 95, 81, 67, 41.

Hydroboration du (dicyclopropylméthylène)cyclobutane 13

Sous azote à 0°C on mélange 370 mg d'oléfine 13 (2.5 × 10⁻³ mole) et 5 cm³ d'une solution de diborane 1 M dans le THF (5 × 10⁻³ mole). On agite 2 h puis on ajoute successivement 0.2 cm³ d'eau, 1 cm³ de NaOH 3N et 1 cm³ H₂O₂ à 110 volumes. On chauffe à 40° pendant 1 h. Après reforidissement on ajoute 2 cm³ d'éther. La phase étherée est séparée et la phase aqueuse saturée par NaCl est extraite par 3 fois 1 cm³ d'éther. Les phases étherées réunies sont lavées par 2 fois 1 cm³ d'une solution saturée en NaCl, séchées (Na₂SO₄) et distillées sous vide. On isole 260 mg (de dicyclopropylméthyl)-1 cyclobutanol. Rendement 66%.

REFERENCES

- ¹G. Rousseau, P. le Perchec et J. M. Conia, *Tetrahedron Letters* 45 (1977).
- ²K. Gollnick, *Advan. Photochem.* 6, 1 (1968); ^bC. S. Foote, *Acc. Chem. Res.* 1, 104 (1968); ^cR. W. Denny et A. Nickon, *Org. Reactions* 20, 133 (1973).
- ³G. Ohloff, *Pure Appl. Chem.* 43, 481 (1975).
- ⁴R. D. Ashford et E. A. Ogryzlo, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 3604 (1975).
- ⁵G. Rousseau, P. le Perchec et J. M. Conia, *Tetrahedron* 32, 2533 (1976).
- ⁶S. Nishida, I. Moritani et T. Teraji, *J. Org. Chem.* 38, 1878 (1973); S. Sarel, A. Felzenstein et J. Yovell, *J.C.S. Chem. Comm.* 753 (1974); *Tetrahedron Letters* 4069 (1975); F. Effenberger et W. Podszun, *Angew. Chem. Int. Ed.* 8, 976 (1969); F. Effenberger et O. Gerlach, *Chem. Ber.* 107, 278 (1974); O. Gerlach, P. L. Reiter et F. Effenberger, *Liebigs Ann. Chem.* 1895 (1974); S. Sarel et E. Breuer, *J. Am. Chem. Soc.* 81, 6522 (1959); D. J. Pasto et A. F. T. Chem, *Tetrahedron Letters* 713 (1973); V. Usieli et S. Sarell, *J. Org. Chem.* 38, 1703 (1973); P. C. Traas, H. Boelens et H. J. Takken, *Rec. Trav. Chim., Pays Bas* 95, 57 (1976).
- ⁷N. Shimizu, T. Fujioka, S. I. Ishizuka, T. Tsuji et S. Nishida, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 5972 (1977); et références citées.
- ⁸C. H. Heathcock et S. R. Poulter, *Ibid.* 90, 3766 (1968).
- ⁹S. Nishida, I. Moritani et T. Teraji, *J.C.S. Chem. Comm.* 1114 (1972).
- ¹⁰K. B. Wiberg et R. A. Fenoglio, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 7 (1968).
- ¹¹S. Ito, H. Takeshita, T. Muroi, M. Ito et K. Abe, *Tetrahedron Letters* 3091 (1969); ^bS. Ito, H. Takeshita et M. Hirama, *Ibid.*; 1181 (1971); ^cS. Ito, H. Takeshita, M. Hirama et Y. Fukazawa, *Ibid.* 9 (1972); ^dH. Takeshita, T. Hatsui et H. Kanamori, *Ibid.* 1976 (1973); ^eT. Hatsui et H. Takeshita, *Chem. Lett.* 603 (1977); ^fA. A. Frimer, D. Rot et M. Sprecher, *Tetrahedron Letters* 1927 (1977).
- ¹²A. P. Krapcho et E. G. E. Jahngen, *J. Org. Chem.* 39, 1650 (1974).
- ¹³C. S. Elliott et H. M. Frey, *J. Chem. Soc.* 345 (1961).
- ¹⁴A. D. Ketley, A. J. Berlin et L. P. Fischer, *J. Org. Chem.* 31, 2648 (1966).
- ¹⁵E. Breuer, E. Segall, Y. Stein et S. Sarell, *Ibid.*, 37, 2242 (1972).
- ¹⁶T. Teraji, I. Moritani, E. Tsuda et S. Nishida, *J. Chem. Soc. (C)* 3252 (1971).
- ¹⁷J. C. Martin et R. J. Arhart, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 5003 (1972).
- ¹⁸C. S. Foote, S. Mazur, P. A. Burns et D. Lerdal, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 586 (1973); ^bG. Rio, D. Bricout et L. Lacombe, *Tetrahedron Letters* 3583 (1972), *Tetrahedron* 29, 3553 (1973); ^cM. Matsumoto et K. Kondo, *Tetrahedron Letters* 3935 (1975); ^dM. Matsumoto, S. Dobashi et K. Kondo, *Ibid.* 1975, 4471; ^eP. A. Burns et C. S. Foote, *J. Org. Chem.* 41, 908 (1976); ^fC. W. Jefford et C. G. Rimbault, *Tetrahedron Letters* 2479 (1976); ^gJ. Rigaudy, M. Maumy, P. Capdevielle et L. Breton, *Tetrahedron* 33, 53 (1977); ^hA. P. Schaap, P. A. Burns et K. A. Zaklila, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 1270 (1977); ⁱM. Matsumoto, S. Dobashi et K. Kuroda, *Tetrahedron Letters* 2329 et 3361 (1977); ^jC. W. Jefford, A. F. Boschung et C. G. Rimbault, *Helv. Chem. Acta.* 59, 2542 (1976); ^kM. Matsumoto et K. Kondo, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 2393 (1977).
- ¹⁹E. L. Eliel, *Stereochemistry of Carbon Compounds*, p. 266. McGraw-Hill, New York (1962).
- ²⁰P. D. Bartlett, A. L. Baumstark, M. E. Landis et C. L. Lerman, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 5267 (1974); K. R. Kopecky, J. E. Filby, C. Mumford, P. A. Lockwood et J. M. Ding, *Can. J. Chem.* 53, 1103 (1975); P. D. Bartlett, M. E. Landis et M. J. Shapiro, *J. Org. Chem.* 42, 1661 (1977).
- ²¹J. M. Conia et M. J. Robson, *Angew. Chem. Int. Ed.* 14, 473 (1975).
- ²²J. Meinwald, S. S. Labane et M. S. Chadha, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 582 (1963).
- ²³La formation d'un alcool de ce type a été rapportée: M. Bertrand et R. Maurin, *Bull. Soc. chim. Fr.* 2779 (1967).
- ²⁴Pour la conformation des dicyclopropyl-1,1 éthylènes voir: S. Trovato et F. Favini, *Gazz. Chem. Ital.* 99, 970 (1969).
- ²⁵H. G. Richey, *Carbonium Ions*, Vol. III, G. A. Olah et P. v. R. Schleyer Ed., Wiley-Interscience, New York, N.Y., 1972, p. 1295.
- ²⁶E. J. Corey et M. Chaykovsky, *J. Am. Chem. Soc.* 84, 866 (1962).
- ²⁷J. P. Barnier, J. M. Denis, J. Salaun et J. M. Conia, *Tetrahedron* 30, 1397 (1974).
- ²⁸A. Maercker, *Org. Reactions* 14, 270 (1965).
- ²⁹A. Maercker, *Angew. Chem. Internat. Ed.* 6 557 (1967).
- ³⁰K. V. Scherer Jr. et R. S. Lunt, III, *J. Org. Chem.* 30, 3215 (1965).
- ³¹K. Utimoto, M. Tamura et K. Sisido, *Tetrahedron* 29, 1169 (1973).