

ETUDE DES PETITS CYCLES—XXXVII†

SYNTHESES ET PROPRIETES SPECTRALES DU TETRACYCLOPROPYLIDENE ([4]ROTANE) ET DES COMPOSES POLYCYCLOPROPYLSPIRANIQUES DE LA SERIE

J. M. DENIS, P. LE PERCHEC et J. M. CONIA*

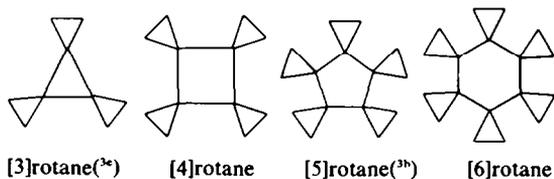
Laboratoire des Carbocycles,‡ Université de Paris-Sud, Bâtiment 420, 91405 Orsay Cedex, France

(Received in France 8 July 1976; Received in the UK for publication 27 July 1976)

Abstract—The syntheses of [4]rotane and polycyclopropylspiranic derivatives are reported. One route involves the formation of cyclopropane rings from C_4 -acyloins; a second route uses the dimerisation of bicyclopropylidene. Spectroscopic data do not point to any particular electronic interactions between cyclopropane rings in these compounds.

Résumé—Les synthèses du [4]rotane et des composés polycyclopropylspiraniques de la série sont rapportées. La première méthode met en jeu la formation des cycles cyclopropaniques à partir d'acyloins cyclobutaniques; la seconde utilise la dimérisation thermique du bicyclopropylidène. L'analyse spectroscopique des composés fonctionnels de la série ne révèle pas de facteurs de stabilisation dus notamment à l'existence d'interactions d'origine électronique entre les cyclopropanes.

L'étude de l'interaction électronique entre cyclopropanes d'une part et centres insaturés ou groupements fonctionnels (alcools et cétones) ou centres électroniquement déficients (ions carbenium) voisins d'autre part, dans les systèmes spiraniques, a fait l'objet de nombreux travaux (voir par exemple Ref 1); l'interaction de cyclopropanes entre eux a été également étudiée en série alicyclique.² La synthèse de $[n]$ spirocyclopropylcycloalkanes dont le cycle central comporte $n = 3, 4, 5, 6$ atomes de carbone a été entreprise dans ce but. L'aspect de ces molécules rappelant celui d'une roue à aube, le nom général de rotanes (du latin *rota* = roue) a été proposé, en appelant [3]rotane, [4]rotane, etc. les hydrocarbures dont le cycle central est à 3, 4, etc. atomes de carbone; les hydrocarbures dont tous les atomes du cycle central ne sont pas spiraniques sont appelés rotanes imparfaits.



Les précédents travaux dans ce domaine ont porté surtout sur la synthèse des [3] et [5]rotanes et des rotanes imparfaits correspondants.³

Le présent mémoire décrit deux voies indépendantes de synthèse des [4]rotanes imparfaits et du [4]rotane lui-même. La première voie, plus générale, offre l'accès à de nombreux composés de la série; elle consiste en la construction successive des cycles cyclopropaniques à partir des intermédiaires clés que sont les acyloins cyclobutaniques 11–13; la seconde met en jeu la cyclodimérisation thermique de composés à groupement

méthylèncyclopropane tels que le bicyclopropylidène 43.

On analysera, à la lumière des données spectroscopiques RMN, IR, UV, les propriétés des cétones et des hydrocarbures saturés et non saturés de cette série.

Spirocyclobutanones 24–27

On accède aux cyclobutanones spiraniques 24–26 par une séquence préparative qui utilise comme étape clé la condensation acyloine intramoléculaire des esters succiniques $\alpha\alpha$ et $\alpha\alpha, \alpha'\alpha'$ substitués 4, 5 en présence de chlorure de triméthylsilyle (Schéma 1), suivie d'une séquence de méthylation puis cyclopropanation à partir des acyloins en les alcools 20, 21, 22 (Schéma 2), dont l'oxydation chromique donne alors les spirocyclopropylcyclobutanones 24, 25, 26.

Synthèse des esters $\alpha\alpha$ -diméthylènesuccinique 4 et $\alpha\alpha, \alpha'\alpha'$ -tétraméthylènesuccinique 5. L'utilisation d'acyloins spiraniques comme précurseurs potentiels des hydrocarbures de la série du [4]rotane a nécessité la mise au point de synthèses rapides et à rendement élevé des esters succiniques 4 et 5.

Une première voie d'accès aux esters 4 et 5 met en jeu le couplage électrochimique d'hémi-ester d'acide cyclopropanedicarboxylique 6.⁴ Par condensation entre deux moles d'hémi-ester 6 d'une part, et entre une mole de ce dernier et l'hémi-ester de l'acide malonique 7 d'autre part, on a préparé, après avoir défini les conditions optimales de l'électrolyse (voir Partie Expérimentale), dans le premier cas, 20% du tétraméthylènesuccinate d'éthyle 5a et dans le second 18% du diméthylènesuccinate d'éthyle 4a. Ces résultats sont peu satisfaisants sur le plan préparatif, l'intervention probable dans le processus de radicaux cyclopropyles, peu stables, induisent en effet une forte polymérisation.

Une autre synthèse plus intéressante du point de vue préparatif a été développée, qui met en jeu la cyclopropanation des α -méthylène 2 et α, α -diméthylènesuccinate de méthyle 3; ce dernier notamment est d'accès facile par isomérisation thermique du cyclobutènedicarboxylate de méthyle.⁵

†Précédent mémoire: G. Rousseau, P. Le Perche et J. M. Conia, *Tetrahedron* 32, 2533 (1976).

‡Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S.

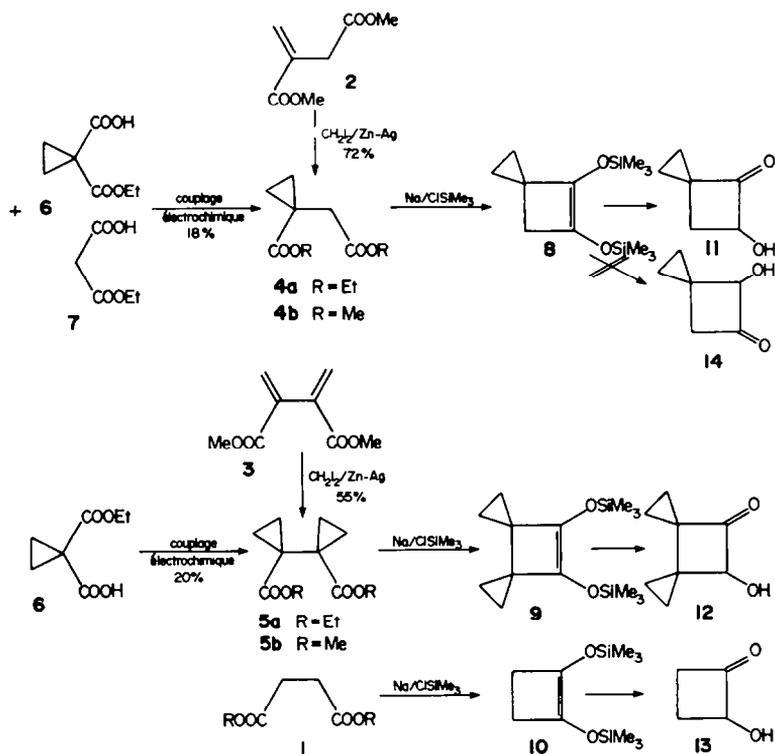


Schéma 1. Synthèse des α -hydroxycyclobutanones par condensation acyloine des esters succiniques $\alpha\alpha$ et $\alpha'\alpha'$ -substitués.

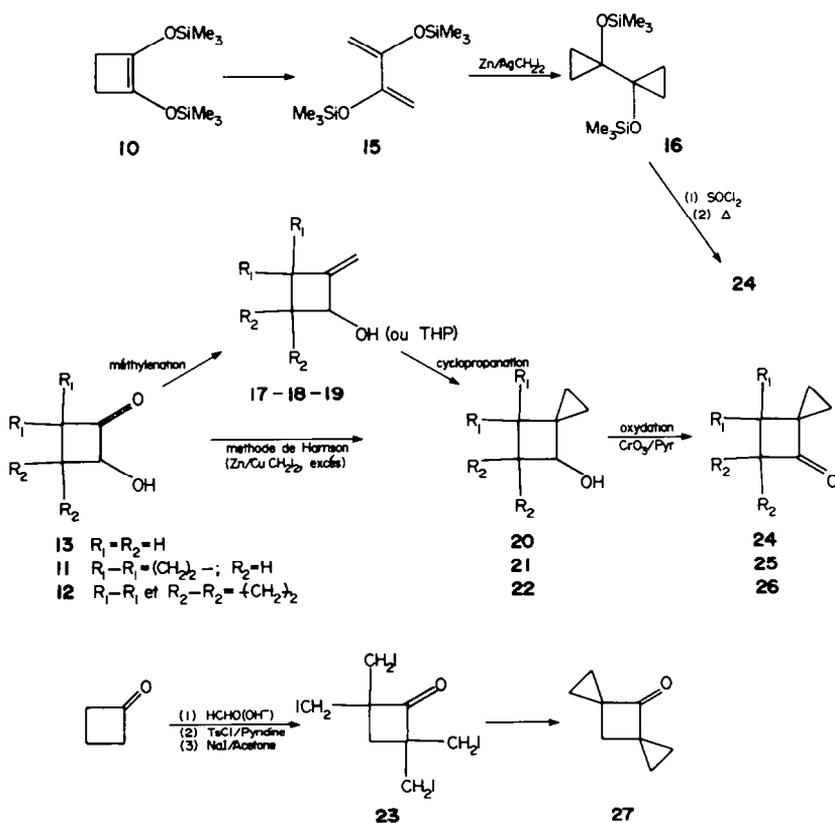
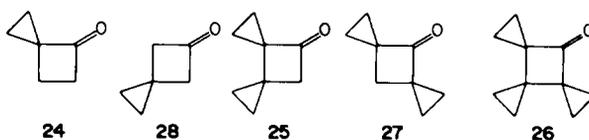


Schéma 2. Synthèse des cyclobutanones spiraniques.

La cyclopropanation des esters **2** et **3** a été réalisée soit par action du diazométhane et décomposition thermique ou photochimique de la pyrazoline intermédiaire,^{6,7} soit par réaction de Simmons-Smith. C'est cette dernière réaction qui se révèle la plus efficace, bien qu'il s'agisse d'esters $\alpha\beta$ -non-saturés; on a utilisé le couple Zn/Ag pour accéder à un carbenoïde très réactif⁸ lequel a conduit aux esters cyclopropaniques **4b** et **5b** avec respectivement 72 et 55% de rendement.

Synthèse des cyclobutanones 11–13. La condensation acyloïne en présence de ClSiMe_3 appliquée aux esters succiniques **1**, **4**, **5** (Schéma 1) a donné les bis-triméthylsilyloxycyclobutènes **8**, **9**, **10** avec des rendements supérieurs à 75%; ceux-ci, traités par une solution eau-acétone, ont conduit quantitativement aux α -cétols attendus **11**, **12**, **13**. On notera qu'à partir de **8**, on n'a pas constaté la formation d'acyloïne **14** à côté de l'isomère **11**.



Synthèse des cétones spiraniques 24–28. La cétone **28** a déjà fait l'objet d'une publication.^{3f} On a préparé les alcools spiraniques **20**, **21**, **22** à partir des acyloïnes précédentes (Schéma 2) soit par conversion du carbonyle en méthylène exocyclique, suivie d'une réaction de Simmons-Smith, soit par conversion directe des acyloïnes avec un excès du réactif de cyclopropanation.⁹

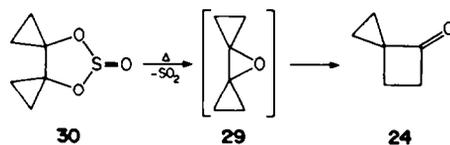
La première voie implique le blocage préalable de l'OH du cétole **13** à l'aide du dihydropyranne,¹⁰ ceci améliore effectivement le rendement de la réaction de Wittig (60% en **17**). Par contre, la même réaction directement effectuée sur les acyloïnes **11** et **12** à OH non bloqué donne les méthylèncyclobutanols **18** et **19** avec 63 et 95%. Les méthylèncyclobutanols **17**, **18**, **19** sont alors convertis par réaction de Simmons-Smith⁸ en spirocyclopropylcyclobutanols **20**, **21**, **22**.

On a pu aussi accéder aux alcools **20**, **21**, **22** en opérant directement sur les acyloïnes **11**, **12**, **13** avec le cuprozincique de diiodométhylène en excès selon la méthode de Harrison;⁹ ces acyloïnes ont ainsi été transformés directement en les cyclobutanols spiraniques **20** (30%), **21** (65%), **22** (70%).

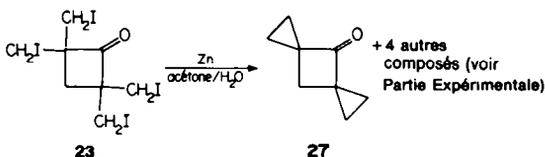
Ces deux méthodes offrent des rendements globaux voisins; mais la première voie est toujours reproductible et fournit des composés de haute pureté. Finalement l'oxydation de Sarett appliquée aux alcools **20**, **21**, **22** fournit sans difficulté (80%) les cétones spiraniques **24**, **25**, **26** dont les caractéristiques spectrales sont décrites plus loin.

La spirohexanone-2 **24**¹¹ a été ici obtenue de façon rapide et préparative par une séquence originale qui met en jeu la transposition thermique facile du sulfite cyclique **30** préparé via le bis-triméthylsiloxy-1,1' bicyclopropyle **16** (Schéma 2). L'étape clé de la préparation de **16** est l'isomérisation thermique du bis - (triméthylsiloxy) - 1,2 cyclobutène **10**,^{5b} réalisée à 310°, en phase vapeur (98%); celle-ci est suivie d'une cyclopropanation du bis - (triméthylsiloxy) - 2,3 butadiène **15** ainsi formé (Rdt 78%). Le sulfite cyclique **30** obtenu par action de SOCl_2 sur le bis-éther **16** subit l'extrusion thermique de SO_2 dès 130°, probablement via l'oxadispiroheptane **29** qui subit alors

l'isomérisation thermique en cyclobutanone **24** de manière analogue à l'oxaspiropentane.¹²



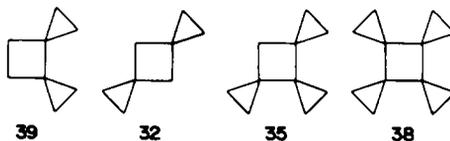
La synthèse de la dispiro[2.1.2]octanone-4 **27** a été réalisée par attaque réductrice du zinc sur la tétrakis (iodométhyl) cyclobutanone **23** préparée à partir de la cyclobutanone elle-même (Schéma 2). Cette réaction fournit cinq composés qui ont été isolés par CPV et identifiés par leurs caractéristiques spectrales (voir Partie Expérimentale).



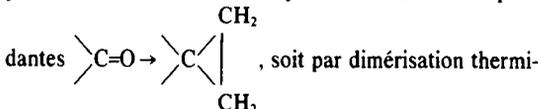
Il s'agit de produits issus soit de la double cyclisation attendue, **27**, soit de la cyclisation d'un côté et de l'agrandissement de cycle de l'autre, soit de produits de réduction.

Les synthèses partant des esters succiniques **1**, **4**, **5** ou des acyloïnes cyclobutaniques **11**, **12**, **13** ou utilisant des voies plus spécifiques, notamment pour la préparation de la spirohexanone-4 **24**, ont ainsi donné les cétones spiraniques **24–26** avec des rendements satisfaisants.

Les polycyclopropylcyclobutanes spiraniques 32, 35, 38, 39, 40



Les plus importants **32**, **35**, **38**, **39**, ont été obtenus soit par transformation du carbonyle des cétones correspon-



que des oléfines à groupement méthylèncyclopropane. La première séquence, à savoir la transformation des cyclobutanones **28**,[†] **25**, **26** en **32**, **35**, **38** a utilisé les réactions classiques de Wittig et de Simmons-Smith avec des rendements satisfaisants (80%). Elle constitue la voie préparative au [4]rotane (voir Partie Expérimentale).

L'autre méthode procède par dimérisation thermique de dérivés à groupement méthylèncyclopropane qui n'avait comme précédent à ce travail que la dimérisation du gem-dichloro-1,1 méthylèncyclopropane¹³ (Schéma 3). L'accès aux composés **32** et **39** s'obtient à partir de

[†]28 est décrite dans Ref. 3f.

Tableau 1. Spectres de RMN δ_{CCl_4} (ppm) des cyclobutanones spiraniques 24–28 (R = O) (composés a), des méthylèncyclobutanes 31, 33, 36, (R = CH₂) (composés b) et hydrocarbures spiraniques correspondants 32, 35, 38, 39 [R = (CH₂)₂, composés c]

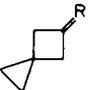
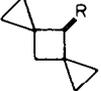
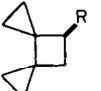
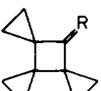
	Protons cyclobutaniques		Protons cyclopropaniques			
	en α de R	en β de R	cyclopropane(s) en α de R Protons externes	cyclopropane(s) en β de R Protons internes	Protons externes	Protons internes
	a 3.08(s)(4H) b 2.78(t)(4H) c 2.21(s)(4H)				0.77(s)(4H) 0.50(s)(4H) 0.47(s)(4H)	
	a 3.00(m)(2H) b 2.21(s)(2H) c 2.21(s)(2H)	2.20(2H)	1.25(m)(2H)	1.05(m)(2H)		
	a b c	2.41(s)(2H)	1.32(m)(4H)	1.10(m)(4H)		
	a 3.09(s)(2H) b 2.86(t)(2H) c 2.36(s)(2H)		1.12(m)(2H) 0.63(m)(2H) 0.04(s)(2H)	0.64(m)(2H) 0.46(m)(2H) 0.04(s)(2H)	0.53(2H) 0.43(m)(2H) 0.36(m)(2H)	0.32(2H) 0.27(m)(2H) 0.26(m)(2H)
	a b c		1.18(m)(4H) 0.68(m)(4H) [4]rotane	0.73(m)(4H) 0.53(m)(4H) 0.13(s)	0.35(s)(4H) 0.14(s)(4H)	

Tableau 2. Maxima d'absorption IR (cm⁻¹) de la cyclobutanone et du méthylèncyclobutane, des cyclobutanones (R = O) (composés a) et oléfines correspondantes (R = CH₂) (composés b). Maxima d'absorption UV en nm (ϵ) de la cyclobutanone elle-même et des cyclobutanones 24–27 (composés a)

Composés	IR		UV	
	R = O Cyclobutanones CCl ₄ C=O composés a	R = CH ₂ Méthylène- cyclobutanes CCl ₄ C=C composés b	R = O cyclobutanones (composés a) dans l'isooctane ou le cyclohexane	
			Transition $\pi \rightarrow \pi^*$	Transition $n \rightarrow \pi^*$
	1788 [†]	1678		272(15); 279(18); 288(17) [†]
	1791	1685		251(20.6); 256(21); 263(20.5); 272(18); 281(18.7); 291(18); 305(23); 316(6.5)
	1782		205(990)	270(22)(i); 278(27); 286(29); 291(27)(i); 296(22)(i)
	1772		213.5(1198)	283(42); 288(39)(i); 296(29)(i)
	1783	1676	212 (1620)	
	1763	1660	209.5(1125)	278–290(56) (palier); 296(30)(i)

[†]Cf. Ref. 24.

liaison C-C du cycle central comme le montrent les valeurs des états d'hybridation calculées selon ref. 21 et rapportées dans Fig. 2. Les déplacements chimiques observés laissent penser toutefois que cet effet reste peu significatif.

RMN du ^{13}C du [4]rotane. En ce qui concerne le [4]rotane lui-même, la constante de couplage $J_{\text{C-H}}$ des liaisons C-H cyclopropaniques est de 158 Hz (± 2) (mesurée dans CDCl_3 avec le TMS comme référence interne). Elle est identique à celle du [5]rotane^{2a} et proche de celle du [3]rotane (162 Hz),^{3c} montrant que l'hybridation des liaisons C-H de ces systèmes est proche de celle des liaisons C-H du cyclopropane lui-même (158.7 Hz),²³ et qu'il n'y a donc pas, par rapport à ce dernier, augmentation du caractère s de ces mêmes liaisons. Ce résultat est d'ailleurs en accord avec les calculs des états d'hybridation des liaisons C-H des [3] et [4]rotanes effectués par la méthode des recouvrements maxima,²² à savoir $\text{sp}^{2.457}$ et $\text{sp}^{2.460}$ respectivement, proches de l'état $\text{sp}^{2.40}$ du cyclopropane lui-même.²³

Ces mêmes calculs expliquent, par ailleurs, la grande stabilité des rotanes; les liaisons C-C du cycle central du [4]rotane par exemple ont un caractère p moins marqué ($\text{sp}^{3.31}$) que celui du cyclobutane lui-même ($\text{sp}^{3.47}$).²²

Spectres IR. Le Tableau 2 rassemble les bandes $\nu_{\text{C=O}}$ des cyclobutanones 24-28 et les bandes $\nu_{\text{C=C}}$ de quelques oléfines correspondantes, le Tableau 3 les bandes caractéristiques du noyau cyclopropane.

Concernant l'IR des cyclobutanones 24-28 et méthylèncyclobutanes 31, 33, 36, 45, 46, on sait que la conjugaison d'un cycle cyclopropane avec un chromophore à électrons π est maximale si le plan nodal de ce dernier adopte une conformation bissectée (pour une revue voir Ref. 1b); l'analyse des positions des bandes d'absorption $\nu_{\text{C=O}}$ chez les cyclobutanones et $\nu_{\text{C=C}}$ chez les méthylèncyclobutanes (Tableau 2) montre un effet conjuguatif net (effet bathochrome de l'ordre de 10 cm^{-1} pour les spirocyclopropylcyclobutanones 24-28 comparées aux cétones cyclopropaniques alicycliques) qui l'emporte sur l'effet hypsochrome attendu de la tension de cycle induite par l'introduction successive des cyclopropanes.

Concernant l'IR des polyspirocyclopropylcyclobutanes 32, 35, 38, 39, les cyclopropanes fournissent les bandes caractéristiques dans la région $1000\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$ (déformation des liaisons C-C du cycle) et $3050\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ (élongation des liaisons C-H). Le Tableau 3 donne leur position pour les hydrocarbures polycyclopropaniques 32, 35, 38.

L'additivité des effets attendue conduit à l'accroissement régulier de l'intensité de la bande d'absorption $\nu_{\text{C-H}}$ (cyclopropane) qui devient la bande la plus intense du spectre dans 35.

Conclusion

La synthèse du [4]rotane dont la structure pouvait laisser prévoir des difficultés d'accès a pu être obtenue usant de deux voies originales indépendantes. L'analyse

spectrale n'a pas fourni alors d'éléments déterminants qui suggèrent quelques propriétés électroniques particulières de ce système.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN, décrits en partie théorique pour la plupart des composés, ont été enregistrés avec un spectrophotomètre Varian A-60D, le tétraméthylsilane étant utilisé comme référence interne; la position des signaux est donnée en δ (ppm) (symbolisme: s, singulet; d, doublet; t, triplet; m, multiplet; q, quintuplet). Les spectres IR ont été dressés avec un spectrophotomètre Perkin-Elmer 421. Seules, sont indiquées les bandes caractéristiques (F, bande forte; m, bande moyenne; f, bande faible). Les spectres UV, donnés en partie théorique, ont été obtenus avec un spectrophotomètre Unicam SP-700 et des cellules de silice de 1 cm d'épaisseur. Les spectres de masse, où seuls sont donnés les pics les plus intenses, ont été enregistrés avec un spectromètre Varian M-66 (tension d'accélération des électrons: 70 eV); la mesure précise des M^+ a servi à la détermination des formules brutes lorsque la faible quantité de produit disponible n'a pas permis une analyse pondérale. Les chromatographies en phase vapeur ont été effectuées avec un Aerograph A 90 P utilisant l'hydrogène comme gaz porteur et le Chromosorb P.n.a.w. comme support adsorbant.

Synthèse des esters α,α - diméthylènesucciniques 4 et $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ - tétraméthylènesucciniques 5 par couplage électrochimique

$\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ - Tétraméthylènesuccinate d'éthyle 5a. Les essais préliminaires ont porté sur l'amélioration de la réaction effectuée par Eberson,⁴ électrolyse simple de l'hémi-ester de l'acide cyclopropanedicarboxylique 6.²⁵

Les meilleurs résultats ont été obtenus dans les conditions suivantes: les électrodes sont constituées d'une cathode de platine de $3 \times 3\text{ cm}$ placée à l'intérieur d'un cadre de verre servant de support à une anode composée de 14 spires de platine. La distance entre les fils et la plaque varie entre 1.5 et 2 mm. La température de la solution est maintenue à $20\text{--}22^\circ$ par une circulation externe d'un fluide froid. L'intensité du courant peut varier de 0.5 à 2 A sans modification notable du rendement. L'homogénéisation est assurée par un léger courant d'azote.

On électrolyse 100 ml d'une solution méthanol/eau (90/10) contenant 1 g de soude, 35 g (0.22 mole) de l'hémi-ester de l'acide cyclopropanedicarboxylique 1.1 6.²⁵ On arrête l'électrolyse quand la solution devient neutre (vérification au papier pH), soit un temps voisin de 6 h pour une intensité de 1.5 A. Le méthanol est distillé sous vide partiel et le résidu repris par 10 ml d'eau et 100 ml d'éther. La solution étherée est décantée, puis lavée à l'eau, séchée et distillée rapidement. La fraction passant entre 100 et 150° est recueillie et distillée une deuxième fois sur colonne à bande tournante. On sépare ainsi 2 g de cyclopropanedicarboxylate d'éthyle et 7.4 g (0.032 mole) d' α,α' - tétraméthylène succinate d'éthyle 5a (Rdt max 30%), $E_{b,15} = 116\text{--}118^\circ$. Analyse $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4$: Calc. C, 63.71; H, 7.96; Tr. C, 63.3; H, 7.8%. IR (film) (cm^{-1}): 3100 (ff), 1723 (FF). RMN (CCl_4): 0.56 et 1.12 (2m. symétriques) (8H); 1.2 (t) ($J = 7\text{ Hz}$) (6H); 4.09 (q) (4H). Masse: $M^+ 226, m/e 197, 181, 168, 153, 125, 79$.

Synthèse de l' α,α - diméthylène succinate d'éthyle 4a par électrolyse du mélange de l'hémi-ester de l'acide cyclopropanedicarboxylique et de l'hémi-ester de l'acide malonique

On effectue, selon les conditions décrites ci-dessus, l'électrolyse à $20\text{--}22^\circ$ d'un mélange contenant 1 g de soude dans 100 ml de méthanol, 10 ml d'eau, 19 g (0.12 mole) d'acide éthoxycarbonyl-

Tableau 3. Maxima d'absorption IR (cm^{-1}) des hydrocarbures de la série du [4]rotane

Composés	Région 3050-3100	Région 990-1050
	($\nu_{\text{C-H}}$ cyclopropanique)	(déformation du cyclopropane)
32	3070(F)	1010(F)
35	3070(FF)	1000(FF)-990(FF)
38	3056(FF)	1002(FF)-990(FF)

cyclopropanecarboxylique 6 et 26 g (0.198 mole) de l'hémi-ester éthylique de l'acide malonique 7. On arrête l'électrolyse quand la solution devient neutre (vérification avec papier pH). Le méthanol est distillé sous pression réduite, le résidu est repris par 10 ml d'eau et 150 ml d'éther, la solution organique est décantée, lavée à l'eau, séchée et distillée rapidement; la fraction (Eb 100°–150°) est recueillie et distillée à nouveau avec une colonne à bande tournante; on recueille successivement l' α -diméthylène succinate d'éthyle 4a (E₁₅: 108°) et l' $\alpha\alpha'$ -tétraméthylène succinate d'éthyle 5a (E₁₅: 115°) (pour ce dernier, voir description ci-dessus). Eb₁₅: 108°. Analyse C₁₀H₁₆O₄: Calc. C, 60.00; H, 8.00; Tr. C, 59.8; H, 7.9%. IR (film) (cm⁻¹): 3020 (f), 1724 (FF), 1029 (m). RMN (CCL₄): 0.72 et 1.12 (2 m. symétriques) (4H); 1.20 (2 t décalés de 2 Hz) (6H); 2.42 (s) (4H); 4.09 (2 t décalés de 1 Hz) (4H). Masse: M⁺ 200, m/e (%) 171 (45), 155 (95), 127, 99 (95), 81 (15).

Réaction de Simmons-Smith sur les esters succiniques 2 et 3. Synthèse des esters α, α' -diméthylène et $\alpha\alpha'$ -tétraméthylène succinique 4b et 5b

Selon le mode opératoire général,⁸ on ajoute 56 g (0.33 mole) de l'ester succinique 3 à une suspension de réactif de cyclopropanation préparée à partir de 120 g (1.84 équivalents) de Zn/Ag et 430 g (1.6 mole) d'iodeure de méthylène dans 400 ml d'éther anhydre. On obtient après extraction 40 g (Eb_{0.01}: 58°) d' $\alpha\alpha'$ -tétraméthylènesuccinate de méthyle 4b. Les spectres (RMN, IR, Masse) sont identiques à ceux déjà décrits.^{4,26}

La même réaction, menée dans les mêmes conditions sur l'ester succinique 2 fournit l' α, α' -diméthylènesuccinate de méthyle 4b Eb₁₅: 108°; caractéristiques spectrales^{6,7,26}

Condensation acyloine appliquée aux esters succiniques 4 et 5. Bis(triméthylsiloxy) - 4,5 spirohexène - 4 8 et ait préparé selon Ref. 6.

Bis(triméthylsiloxy) - 7,8 dispiro[2.0.2.2]octène - 7 9. Sous courant d'azote, on pulvérise avec un vibreur 11.5 g (0.5 at. g) de sodium dans 500 ml de toluène à reflux. On arrête le chauffage et un léger reflux est maintenu en ajoutant lentement un mélange de 78 g (0.72 mole) de chlorure de triméthylsilyle et 20 g (0.1 mole) de l' $\alpha\alpha'$ -tétraméthylène succinate de méthyle 5. On porte à reflux 4 h après la fin de l'addition; le chlorure de sodium formé est alors filtré sous azote et le toluène, puis le produit, sont distillés sous pression réduite. On obtient ainsi 22 g (Rdt 85%) de 9. Eb_{0.05}: 56–58°; Eb₂₀: 122–123°. IR (film) (cm⁻¹): 3080 (m), 1705 (F), RMN(CCL₄): 0–0.5 (m, 8H); 0.70 (pic, 8H). Masse: M⁺ 282; m/e 267, 147.

Cyclobutanolones 11 et 12

Hydroxy-5 spirohexanone-4 11. On chauffe à reflux pendant 1 h 30 28 g (0.11 mole) de bis(triméthylsiloxy) - 4,5 spirohexène-4 8 avec 40 ml d'acétone et 5 ml (0.28 mole) d'eau. L'acétone est ensuite distillée sous vide et le résidu repris par un peu d'éther est séché sur sulfate de sodium. On distille ensuite le solvant, puis le produit. On recueille 11 g (Rdt 91%) d'hydroxy-5 spirohexanone-4 11. Eb_{0.05}: 52–53°. Analyse C₈H₈O₂: Calc. C, 64.28; H, 7.14; Tr. C, 64.5; H, 7.01%. IR (CCL₄) (cm⁻¹): 3400 (FF), 3080 (ff), 1760 (FF), RMN (CCL₄): 1.21 (m système ABCD) (4H); 2.38 (m ABX) (2H); 4.91 (m ABX) (1H); 4.34 (s) (1H).

Hydroxy-8 dispiro[2.0.2.2]octanone-7 12. On chauffe 2 h à 80° sous azote 20 g (0.07 mole) de bis(triméthylsiloxy) - 7,8 dispiro[2.0.2.2]octène - 7 9 et 2.9 ml (0.16 mole) d'eau dans 50 ml d'acétone. On sèche ensuite sur sulfate de sodium et on distille. On obtient 9 g (Rdt 93%) d'hydroxy-8 dispiro[2.0.2.2]octanone-7 12 qui doivent être conservés sous gaz inerte. Eb_{0.01}: 80°. F = 60–61°. Analyse C₈H₈O₂: Calc. C, 69.56; H, 7.25; Tr. C, 69.4; H, 7.0%. IR (KBr) (cm⁻¹): $\nu_{\text{C-H}}$ 3300; $\nu_{\text{C-H}}$ 3076; $\nu_{\text{C=O}}$ 1780 (FF). RMN (CCL₄): 0.00 à 1.71 (m) (8H) (protons cyclopropaniques); 4.68 (s) (1H); 4.80 (s) (1H). Masse: m/e 137 (M-1); 123, 109, 95, 81, 67, 53.

Spirohexanol-4 20 obtenu par réaction de Wittig, puis de Simmons-Smith sur le cétole 13 bloqué par le dihydropyranne. A 6.5 g de couple Zn/Ag préparé selon Ref. 8 on ajoute 16 g (0.06 mole) de CH₂I₂, puis 1.6 g (0.01 mole) de méthylène-2 tétrahydroxyranolxylo-1 cyclobutane 17 préparé selon Ref. 10. Après reflux (6 h), le résidu est repris à 0° par 7.9 g (0.1 mole) de pyridine; les sels de pyridinium sont filtrés et la solution étherée

est concentrée sous vide. On agite ensuite à température ordinaire le résidu avec un mélange de méthanol (5 ml) et de H₂SO₄ à 10% (1 ml). Après neutralisation par la soude à 10%, on extrait avec CH₂Cl₂. La rectification donne 800 mg de spirohexanol-4 20 dont la purification a été effectuée par CPV (obtenus 580 mg, Rdt 60%). E₂₀: 65°. IR (film) (cm⁻¹): 3320 (FF), 3080 (m). RMN (CCL₄): de 0.04 à 1.10 (m) (4H cyclopropaniques); 1.35 (s) (1H de OH); de 1.40 à 2.60 (m) (4H); 6.13 (H tertiaire). Masse: M-1 96; m/e 83, 79, 69, 52.

Réaction de méthylation (Wittig) des acyloines 12 et 13

Selon le mode opératoire type dans Ref. 27, au phosphorane obtenu à partir de 0.13 mole de bromure de triphénylméthylphosphonium dans 150 ml d'oxyde d'isopropyle et 7 ml (0.13 mole) de t-amylate de sodium (solution benzénique fraîchement préparée) et refroidi à -5°, on ajoute lentement 10 g (0.09 mole) d'hydroxy-5 spirohexanone-4 11. On chauffe ensuite 1 h au reflux de l'éther et le produit est extrait selon la technique habituelle. On obtient 6.2 g (Rdt 63%) d'un mélange (Eb_{0.01} = 23°) qui par CPV se montre composé de deux produits: le méthylène-5 spirohexanol-4 (3%) et le méthylène-4 spirohexanol-5 (97%). Méthylène-5 spirohexanol-4 (spectres dressés immédiatement après chromatographie). IR (CCL₄) (cm⁻¹): 3540 ($\nu_{\text{C-H}}$ libre); 3400 ($\nu_{\text{C-H}}$ lié); 3060 (m), 1673 (m), RMN (CCL₄): 0.00 à 1.1 (m) (4H) protons cyclopropaniques; 1.5 (s) (1H); 2.5 (m) (2H) (méthylène); 4.45 (m) (1H); 4.76 et 5.12 (2 m. symétriques) (2H) (méthylène de C=CH₂). Masse: m/e 109 (M-1), 95, 91, 81, 89, 67. Méthylène-4 spirohexanol-5 18 (spectres dressés immédiatement après isolement par CPV). IR (CCL₄) (cm⁻¹): 3590 (f), 3400 (f), 3080 (m), 1670 (F), RMN (CCL₄): 0.69 (pic large) (4H) (protons cyclopropaniques); 2.22 (m) (2H); 3.7 (s) (H de -OH); 4.39 (m) (1H); 4.77 (m) (2H). Masse: M⁺ 110, m/e 109, 95, 91, 81, 79, 67. Méthylène-7 dispiro[2.0.2.2]octanol-8 19. Selon le mode opératoire type dans Ref. 27, au phosphorane obtenu à partir de 164 g (0.46 mole) de bromure de triphénylméthylphosphonium et 210 ml (0.42 mole) de t-amylate de sodium en solution benzénique et refroidi à 0°, on ajoute lentement 24 g (0.17 mole) d'hydroxy-8 dispiro[2.0.2.2]octanone-7 12. Après un chauffage à reflux de la solution pendant 18 h, le produit est extrait selon la technique habituelle. On obtient 22 g (Rdt 95%) de méthylène-7 dispiro[2.0.2.2]octanol-8 19. Eb_{0.01} = 55°. Analyse: C₈H₁₂O: Calc. C, 79.41; H, 8.82; Tr. C, 79.5; H, 8.9%. IR (film) (cm⁻¹): 3320 (FF), 3063 (F), 1678 (F), RMN (CCL₄) (MS ref. externe): -0.17 à 1.6 (m) (8H); 2.12 (s) (1H); deux d symétriques culminants à 4.53 et 4.92 (2H) (J = 2 Hz); 4.61 (d) (1H) (J = 2 Hz).

Réaction de cyclopropanation des méthylène alcools (ou THP) 18, 19 ou des acyloines 11, 12 en cyclopropyl carbinols 21, 22

Dispiro[2.0.2.2]octanol-7 21. Selon la méthode générale de cyclopropanation par utilisation du couple Zn/Ag,⁸ à partir de 15 g (15 mmoles) d'iodeure de méthylène et 2.2 g (20 mmoles) de méthylène-4 spirohexanol-5 18 on obtient 800 mg (Rdt 32%) de dispiro[2.0.2.2]octanol-7 21. Eb_{0.01} = 35°. IR (film) (cm⁻¹): 3320 (F), 3060 (m), RMN (CCL₄): -0.17 à 1.20 (m) (8H); 1.15 (s) (1H); 2.29 (m symétrique) (2H) (système AMX); 4.34 (t) (J = 6 Hz) (1H) (système AMX). Masse: M⁺ 124, m/e 123, 109, 96, 95, 91, 82, 80, 79, 77.

Trispiro[2.0.2.0.2.1]décanol-10 22. La réaction de cyclopropanation est conduite selon la méthode précédemment décrite⁸ en utilisant le couple Zn/Ag. A partir de 0.2 mole 53.6 g de CH₂I₂ et 0.1 mole (13.6 g) de méthylène-8 dispiro[2.0.2.2]octanol-7 19 on obtient après complexation des sels de zinc par l'ammoniac et lavage de la solution étherée avec une solution de chlorure d'ammonium 11.2 g (Rdt 74%) de trispiro[2.0.2.2.1]décanol-10 22 purifiée par chromatographie sur colonne de silice. F = 72° (éther). IR (CCL₄) (cm⁻¹): 3350, 3050. RMN (CCL₄): -0.28 à 1.5 (m) (12H); 1.83 (s) (1H); 4.18 (s) (1H). Masse: M⁺ 150, m/e 135, 122, 121, 117, 107, 105, 94, 93, 91, 79, 78, 77, 65.

Oxydation des cyclopropylalcools 21, 22 en cétones 25, 26

Dispiro[2.0.2.2]octanone-7 25. A la solution de 3.1 g de CrO₃ dans 30 ml de pyridine, on ajoute 200 mg de dispiro[2.0.2.2]octanol-7 21 dissous dans 2 ml de pyridine, laisse en repos pendant 10 h, chauffe pendant 4 h à 40°, puis traite par 10 ml

de glace pilée. En utilisant la méthode d'extraction déjà décrite,¹¹ on obtient 70 mg de dispiro[2.0.2.2]octanone-7 purifiée par chromatographie. IR (film) (cm⁻¹): 3070 (f), 1775 (F). RMN (CCl₄): 0 à 1.3 (m) (8H); 3.09 (s) (2H). Masse: M⁺ 122, m/e 121, 107, 79, 77, 66.

Trispiro[2.0.2.0.2.1]décane-10 26. 13 g (0.087 mole) de cyclobutanol trispiranique 22 sont oxydés selon Ref. 29. On obtient ainsi 10.5 g (81%) de 26 (purification par chromatographie sur colonne de silice), F = 69–71°. IR (CCl₄) (cm⁻¹): 3072 (m), 3060 (m), 1763 (FF), RMN (CCL₄): 0.35 (s) (4H); 0.73 (m) et 1.18 (système AA'BB') (8H). Masse: M⁺ 148, m/e (%) 147 (15), 133 (10), 105 (62), 91, 86 (25), 79 (70), 78 (20), 77 (45), 73 (28). UV: λ_{max nm(ε)}: 209.5 (1125), 278–298 (56), 296 (30) (i).

Bis(triméthylsiloxy)-2,3 butadiène 15. La réaction décrite par Winter² a été modifiée de la façon suivante: 100 g (0.436 mole) de bis(triméthylsiloxy)-1,2 cyclobutène 10 préparés selon Ref. 31 sont placés dans un bain thermostaté à 65° et distillés pendant 3 h sous un vide de 10⁻² torr au travers d'un tube de quartz (l = 30 cm, Ø = 25 mm) garni de billes de verre (5 mm) et chauffé à 390° à l'aide d'un four thermostaté. Le produit est piégé à la sortie du four par un bain glace-sel. On obtient 98 g de bis(triméthylsiloxy)-1,2 butadiène 15 directement utilisable pour la séquence suivante. Eb_{0.01}: 65°; F: 8°. IR (CCL₄) (cm⁻¹): 1600 (F), RMN (CCL₄): 0.22 (s) (18H); 4.23 (s) (1H); 4.73 (s) (1H). Masse: M⁺ 230 (77%), m/e (%) 215 (15), 149 (28), 147.

Bis(triméthylsiloxy) - 1,1' bicyclopropyle 16. Au couple Zn/Ag préparé selon Ref. 8, on ajoute goutte à goutte pour maintenir un léger reflux, 15 g (0.56 moles) d'iodeure de méthylène. On ajoute ensuite goutte à goutte 40 g (0.17 mole) de bis(triméthylsiloxy) - 2,3 butadiène 15 puis on porte à reflux 2 h supplémentaires. On ajoute 200 ml d'éther sulfurique et dans cette solution refroidie à 0°, on fait barboter sous agitateur mécanique de l'ammoniac jusqu'à la fin de la précipitation des sels de zinc. Le précipité formé est filtré, lavé plusieurs fois à l'éther (3 × 100 ml); les fractions étherées sont rassemblées et l'éther distillé à pression réduite (30 min). Le résidu est distillé sous vide poussé. On obtient ainsi 35 g (Rdt 78%) de bis(triméthylsiloxy) - 1,1' bicyclopropyle 16. Eb_{0.01}: 55°. IR (film) (cm⁻¹): 3090 (f), 3010 (ff), RMN (CDCl₃): 0.15 (s) (18H); 0.59 et 0.71 (système AA'BB') (8H). Masse: M⁺ 258 (très faible); m/e (%) 243 (3), 230, 215 (5), 147 (60), 73 (70).

Dihydroxy - 1,1' bicyclopropyle. On chauffe à 70° pendant 3 h 20 g (77 mmoles) de bis(triméthylsiloxy) - 1,1' bicyclopropyle 16 dans 20 ml de méthanol. Le méthanol et l'éther silanique formé sont ensuite distillés et le résidu solide est recristallisé dans l'éther. On obtient 8.2 g (Rdt 93%) de dihydroxy-1,1' bicyclopropyle. F = 116°. IR (CCL₄) (cm⁻¹): Dilution moyenne: ν_{OH} libre 3600 (F), ν_{OH} lié 3340. Haute dilution: ν_{OH} libre 3600 (F), 3100 (m), 3020 (m), RMN (CDCl₃): 0.55 et 0.84 (2 m AA'BB' symétriques) (8H); 3.10 (s) (2H). Masse: M⁺ 114 (très faible); m/e (%) 112 (2), 99 (3), 86 (56), 71 (5), 58, 57 (40), 43 (73).

Sulfinyldioxy - 1,1' bicyclopropyle 30. A une solution de bis(triméthylsiloxy) - 1,1' bicyclopropyle 16 (25.8 g; 0.1 mole) dans CCl₄ (150 ml), on verse lentement à température ordinaire 15.5 g (0.13 mole) de chlorure de thionyle. La réaction est légèrement exothermique. Après l'addition, on chauffe pendant 30 min à 50°. Le chlorure de triméthylsilyle formé et le chlorure de thionyle en excès sont distillés lentement sous pression réduite (40 mm). Le résidu peut être distillé. On recueille alors à la sortie du réfrigérant à eau 11.2 g (Rdt 70%) de sulfinyldioxy - 1,1' bicyclopropyle 30 (Eb_{0.1}: 65° et dans un piège refroidi à -70° 0.5 g (5 mmoles) de spirohexanone-4 24. IR (film) (cm⁻¹): 3080 (ff), 1232 (F), 1200 (FF). RMN (CCL₄): 0.67 et 1.23 (2 m, symétriques AA'BB'). Masse: pas de pic moléculaire M⁺ 160, m/e (%) 132 (15), 111 (15), 104 (21), 68 (18), 54 (30), 40.

Spirohexanone-4 24. On chauffe sous un vide partiel (200 torr) à l'aide d'un bain d'huile maintenu à 130° un ballon contenant 8 g (0.05 mole) de sulfanyl - 1,1' bicyclopropyle 30 et relié à un piège refroidi à -23° (CCL₄-carboglace). La spirohexanone 24 formée par transposition du sulfite 30 distille alors lentement. La réaction est achevée après 45 min environ de chauffage. On laisse revenir à température ordinaire, le gaz sulfureux dissout dans le milieu évolue lentement. Le résidu est alors repris par 100 ml d'éther et lavé avec une autre solution à 5% de bicarbonate de sodium; la phase organique est séchée sur MgSO₄ et l'éther distillé à pression

ordinaire. Le résidu est distillé sous pression réduite et on recueille 3.6 g (Rdt 75%) (Eb₁₅: 35°) de spirohexanone-4 24 dont les spectres IR et de RMN sont identiques à ceux au produit obtenu par synthèse univoque^{11,12} IR (cm⁻¹): ν_{C=O} 1782. Masse: M⁺ 96 (95%), m/e (%) 81 (23), 68 (66), 67 (39), 40, 39 (78). UV: λ_{max(ε)}: 270 (22) (i), 278 (27), 286 (29), 291 (27) (i), 296 (22) (i).

Dispiro[2.1.2.1]octanone-4 27

Tétrakis (tosyloxyméthyl) - 2,2,4,4 cyclobutanone. A une solution saturée de 23 g (0.12 mole) de tétrakis (hydroxyméthyl) - 2,2,4,4 cyclobutanone (préparée selon Ref. 30) dans 150 ml de pyridine, maintenue à 0° et agitée, on ajoute lentement une solution saturée de 152.6 g (0.8 mole) de chlorure de tosyloxy dans la pyridine (300 ml), puis on laisse reposer 24 h à température ordinaire. On ajoute alors 100 ml de chloroforme, puis la solution ramenée à 0° est acidifiée par une solution chlorhydrique jusqu'à pH = 1. La phase organique est décantée, lavée avec une solution de bicarbonate de sodium, puis à l'eau pure, enfin séchée sur sulfate de sodium. Après distillation du solvant sous vide partiel, on recristallise dans le mélange chloroforme-méthanol. On obtient 69 g (Rdt 71%) de tétrakis (tosyloxyméthyl) - 2,2,4,4 cyclobutanone. F = 130° (éther). Analyse C₃₆H₃₈O₁₃S₄: Calc. C, 53.59; H, 4.59; Tr. C, 53.6; H, 4.4%. IR (KBr) (cm⁻¹): ν_{C=O} 1769. RMN (CDCl₃): 2.47 (s) (12); 2.62 (s) (2H); 4.10 (s) (8H); 7.60 (m) (16H).

Tétrakis (iodométhyl) - 2,2,4,4 cyclobutanone 23. On chauffe à reflux pendant 36 h 49 g (0.061 mole) du cétotétratosylate et 75 g (0.5 mole) de NaI dans 1.6 l d'acétone. Après refroidissement, le tosylate de sodium formé est éliminé par filtration et lavé à l'acétone. On distille ensuite le solvant sous pression réduite: la tétrakis (iodométhyl) cyclobutanone 6 cristallisée est essorée par filtration, lavée à l'eau sur le filtre, puis à l'éther et recristallisée dans l'acétone. On obtient 30 g (Rdt 78%); F (éther) = 130°. Analyse C₈H₁₀OL: Calc. C, 15.24; H, 1.58; I, 80.63; Tr. C, 15.5; H, 1.6; I, 80.0%. IR (KBr) (cm⁻¹): 1767 (FF), RMN (pyridine): 3.9 (s) (8H); 2.4 (s) (2H). Masse: pas de pic moléculaire; m/e 508 (M-28).

Réduction de la tétrakis (iodométhyl) - 2,2,4,4 cyclobutanone 23 par le zinc

Synthèse de la dispiro[2.1.2.1]octanone - 4 27. On chauffe 3 h à reflux avec agitation 20 g (32 mmoles) de tétrakis (iodométhyl) cyclobutanone 23 dans 180 ml d'acétone et 6 ml d'eau avec 9 g de Zn en poudre. Après refroidissement, la solution est filtrée, puis l'acétone distillée lentement. Le résidu est repris par 2 fois 30 ml de CH₂Cl₂; les solutions sont rassemblées, lavées à l'eau, puis séchées sur sulfate de sodium. On distille avec soin le chlorure de méthylène et le résidu est chromatographié (CPV colonne SE 30, 8 m, à 200°, débit 70 ml/min). On recueille par ordre d'éluion cinq produits principaux: t = 15 min, diméthyl-5,5 spirohexanone-4 (16%); t = 20 min, triméthyl-3,5,5 cyclopentène-2 one (10%); t = 23 min, dispiro[2.1.2.1]octanone-4 (16%) 27; t = 32 min, méthyl-6 spiro[2.4]heptène-5 one-4 (37%); t = 35 min, diméthyl-3,5 phénol (21%).

Diméthyl-5,5 spirohexanone-4. IR (film) (cm⁻¹): 3080 (ff), 1772 (FF). RMN (CCL₄): 2 m symétriques culminant à 1.13 et 1.24 (système AA'BB' des protons cyclopropaniques) (4H); 1.24 (s) (6H) (gem-diméthyle); 2.02 (s) (2H) (méthylène en β). Masse: M⁺ 124, m/e 99, 82, 81, 68, 67. UV: λ_{max nm(ε)}: 210 (990); 295 (43); 307 (47); 315 (47); 326 (32).

Triméthyl-3,5,5 cyclopentène-2 one. IR (film) (cm⁻¹): 3070 (ff), 1710 (FF), 1629 (F), 1131 (F), 850 (m). RMN (CCL₄): 1.04 (s) (6H) (gem-diméthyle); 2.09 (s) (3H) (méthyle en δ); 2.36 (s) (2H) (méthylène en γ); 5.77 (s) (1H) (proton vinylique). Masse: M⁺ 124 (35%), m/e 109.

Dispiro[2.1.2.1]octanone-4 27. IR (film) (cm⁻¹): 3078 (ff), 1765 (FF). RMN (CCL₄): 2 m culminant à 1.10 et 1.32 (8H) (système AA'BB' des protons cyclopropaniques); 2.41 (m) (2H) (méthylène en β). Masse: M⁺ 122 (45%), m/e (%) 121 (36), 96 (36), 94 (40), 81 (52), 79, 77 (52), 59 (98). UV: λ_{max nm(ε)}: 213.5 (1198) et 283 (42), 288 (39) (i); 296.5 (29) (i).

Méthyl-6 spiro[2.4]heptène-5 one-4. IR (film) (cm⁻¹): 3080 (ff), 1690 (FF). RMN (CCL₄): 2 m. symétriques culminant à 0.84 et 1.13

(système AA'BB' des protons cyclopropaniques); 2.15 (m) (3H) (méthyle); 2.62 (m) (2H) (méthylène en β); 5.96 (m) (1H) (proton oléfinique). Masse: M^+ 122, m/e (%) 107 (6), 79 (62).

Dispiro[2.1.2.1]octane 32

Préparé par action de l'iodure de méthyle et du magnésium réagissant in situ, sur la spirohexanone-5. Selon un mode opératoire décrit par Zubiani²⁰ on ajoute lentement 1 g (0.01 mole) de spirohexanone-5 et 2.8 g (0.02 mole) d'iodure de méthyle dissous dans 50 ml d'éther anhydre à 0.28 g (0.01 at. g) de magnésium recouvert par 10 ml d'éther.

On porte ensuite au reflux pendant 6 h et après refroidissement, l'ensemble est versé sur 10 g de glace pilée. La solution éthérée est décantée, lavée avec une solution d'hyposulfite à 1%, puis à l'eau, séchée sur sulfate de sodium. L'éther distillé lentement à pression ordinaire et le résidu chromatographié sur colonne Carbowax 4 m, à 100°C. On recueille le méthylène-5 spirohexane 34%; et l'hydroxy-5 méthyl-5 spirohexane 40%.

Méthylène-4 spirohexane 31. IR (CCl₄) (cm⁻¹): 3080 (m), 1685 (m). RMN (CCl₄): 0.48 (s) (4H); 2.78 (s) (4H cyclobutane); 4.78 (q) (J = 2 Hz) (2H du groupe C=CH₂). Masse: M^+ , 94, $M \pm 15$, 79.

Hydroxy-5 méthyl-5 spirohexane. IR (CCl₄): 3360, 3085 (f). RMN (CCl₄): 0.40 (s) (4H cyclopropane); 1.46 (s) (3H, CH₃); 1.70 à 2.60 (m) (5H, CH et CH₂ cyclobutane). Masse: M^+ : 112, $M \pm 1$: 111, $M \pm 15$: m/e 97, 79, 70 69 (pic de base), 55.

Dispiro[2.1.2.1]octane 32. Obtenu par cyclopropanation de 31 selon la méthode générale de Rimmans-Smith au couple Zn/Ag.⁸ IR (CCl₄) (cm⁻¹): 3080 (m). RMN (CCl₄): 0.45 (s) (8H cyclopropane); 2.11 (s) (4H cyclobutane). Masse: M^+ : 108, $M \pm 1$: 107, $M \pm 15$: 93, 79 (pic de base).

Dispiro[2.0.2.2]octane 39. Préparé selon Binger¹⁴ par cyclodimérisation du méthylénecyclopropane.

Méthylène-7 dispiro[2.0.2.2]octane 33. Préparé selon la réaction de Wittig.²⁷ IR (CCl₄) (cm⁻¹): 3077 (F), 1676. RMN (CCl₄): 2.7 et 0.43; 0.46 et 0.63 (2 systèmes AA'BB') (8H); 2.86 (t) (2H); 4.41 et 4.52 (2 m, symétriques) (2H). Masse: M^+ 120 (40); m/e (%), 105 (87), 81 (100), 79 (25), 77 (12).

Trispiro[2.0.2.0.2.1]décane 35. Préparé par cyclopropanation de l'oléfine 33. 8 g de 33 sont traités avec le couple Zn/Ag et CH₂I₂ selon Ref. 8; on obtient 6.9 g (78%) de 35 (Eb₂₆: 25°). IR (CCl₄) (cm⁻¹): 3078 (FF), RMN (CCl₄): 0.04 (4H); 0.26 et 0.37 (système AA'BB' symétrique) (aire 8); 2.36 (s) (aire 2). Masse: M^+ 134 (8); m/e (%), 133 (2), 119 (20), 106 (28), 105 (33), 91 (pic de base), 79 (23).

Méthylène-10 trispiro[2.0.2.0.2.1]décane 36. Par réaction de Wittig²⁷ sur la cétonne trispiranique 26 (10 g; 0.075 mole) on obtient 9.7 g (97%) de 36 purifié par chromatographie sur colonne. F = 49°. IR (CCl₄) (cm⁻¹): 3062 (F), 1652 (m). RMN (CCl₄): 0.14 (s) (4H, cyclopropane); 0.58 et 0.68 (2 m système A₂B₂; 8H cyclopropane); 4.16 (s) (2H, CH₂).

Tétracyclopopylidène ou [4]rotane 38

Par cyclopropanation de l'oléfine trispiranique 36 (9 g; 0.061 mole) par réaction de Simmons-Smith selon Ref. 8, on obtient 7.5 g (78%) de tétracyclopopylidène 38 purifié par chromatographie sur colonne. F = 76°. IR (CCl₄) (cm⁻¹): 3056 (FF), RMN (CCl₄): 0.13 (s). Masse: M^+ 160, $M \pm m$ 145, $M \pm 29$: 131, 129, 128, 117, 118, 117 (pic de base), 116, 115, 105, 91, 77. UV (C₆H₁₂) léger λ max à 270.5 nm ($\epsilon = 34$) et un point d'inflexion à λ 281 nm ($\epsilon = 25$).

Préparation du bicyclopopylidène 43

Le gem-dibromo spiropentane 41 est obtenu par action du dibromocarbène sur le méthylénecyclopropane, facilement accessible selon la méthode de Koster et Arora¹⁸ par action de l'amidure de potassium sur le chlorure de méthallyle. Dans un tricol de 2 l équipé d'un agitateur à joint de mercure, d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, on dissout, sous courant d'azote 0.6 at g de potassium dans 1.2 l d'alcool t-butylque sec. Après dissolution l'alcool est chassé, le t-butylate de K pulvérisé puis porté à 160° sous vide de pompe pendant plusieurs heures. La poudre est refroidie à -30°C et recouverte par 250 ml d'éther très sec, le réfrigérant remplacé par un condenseur à carboglace; on ajoute 32.4 g de méthylénecyclopropane au mélange à -30°C. 115 g

(0.54 mole) de bromoforme sont ajoutés lentement (8 h) en maintenant le ballon à -30°C; après la fin de l'addition on poursuit l'agitation du mélange 2 h à -30°C, puis on laisse revenir à température ordinaire graduellement. On verse le mélange sur 300 g de glace, la couche organique est décantée après acidification par HCl dilué et la couche aqueuse réextraite trois fois à l'éther. Les extraits sont rassemblés, séchés sur sulfate de sodium, l'éther chassé par distillation. Le résidu distillé donne 60 g de gem-dibromo spiropentane. Eb₁₅: 63-66° (Rendement 45%). RMN (CCl₄): 1.25 (s) (4H); 1.97 (s) (2H). Masse: M^+ -28: 196, 198, 200; M^+ -40: 184, 186, 188; M^+ -Br: 145, 147; M^+ -28 + Br: 118, 119; M^+ -Br₂: 65 et 66 et M^+ -1 + Br₂.

Vinylidène cyclopropane 42

Dans un tricol de 250 ml équipé d'un agitateur à joint de mercure et d'un condenseur à carboglace, on prépare 0.25 mole de PhLi dans 100 ml d'éther sulfurique par action de 40 g (0.25 mole) de bromobenzène sur 3.45 g (0.5 at. g) de lithium préalablement pulvérisé. La solution de PhLi est refroidie à -50°C et 56.5 g (0.25 mole) de gem-dibromo spiropentane sont additionnés lentement en maintenant agitation et température. Le mélange résiduel est ramené à température ordinaire 30 min puis traité à reflux de l'éther 1 h. On refroidit de nouveau à -10°C et verse rapidement le mélange dans 100 ml d'eau glacée. La phase organique est séparée et la couche aqueuse extraite deux fois à l'éther. Les extraits sont séchés et la solution concentrée par distillation très lente de l'éther. Le résidu (environ 10-15 ml) est rapidement distillé jusqu'à la température de 90° et conservé dans un ballon froid. L'analyse chromatographique obtenue sur colonne Carbowax 20 M, 3 m à 60°, révèle la présence du vinylidène cyclopropane 42 et d'une quantité équivalente de benzène. Le rendement évalué à partir de l'analyse chromatographique est de 4 g en vinylidène cyclopropane (Rdt 30%). Le même résultat est obtenu en utilisant une solution de MeLi éther avec toutefois l'avantage d'éviter la formation de benzène de point d'ébullition voisin de 42. IR (CCl₄): 3060 (FF); 2020 (FF); 1985 (m) 1670 (m); RMN (CCl₄): 1.40 (t) (J = 4 Hz) (4H); 4.65 (q) (J = 4 Hz) (2H). Masse (C₃H₆): M^+ : 66, M^+ -1: 65, M^+ -15: 51, M^+ -26: 40, M^+ -27: 39. UV (C₆H₁₂): λ_{max} 256 ($\epsilon = 30$).

Dicyclopopylidène 43

Réaction de Simmons-Smith par le couple Zn/Cu: on utilise le mode opératoire général de la réaction de Simmons-Smith. Le réactif est préparé en excès (0.6 mole), recouvert de 30 ml d'éther sulfurique anhydre et la solution du vinylidène cyclopropane dans l'éther (contenant toutefois du benzène non séparé si la préparation de 42 a été effectuée par le PhLi) (10-15 ml) ajoutée directement dans l'eren contenant le réactif. L'eren est équipé d'un réfrigérant maintenu à -20°C par une circulation de méthanol issue d'un cryostat. Le mélange est porté au reflux 48 h, puis refroidi. On verse rapidement le mélange dans une solution eau/HCl glacée et abandonne 1 h à froid afin que l'hydrolyse soit totale. La solution est filtrée et le résidu extrait avec le minimum d'éther, on lave la couche organique avec une solution à 1% d'hyposulfite de sodium et concentre lentement. L'analyse chromatographique sur Apiezon H à 65°C (H₂) révèle la présence de bicyclopopylidène 43 auprès d'une quantité importante de vinylidène cyclopropane inchangé (taux de transformation 15%). Il n'est pas constaté dans ces conditions la formation de produits de double insertion.

La chromatographie préparative permet d'isoler 200 μ l de 43 à l'état pur (conditions: Apiezon H, 65°C, H₂/50 ml min, temps de rétention voisin de 8 m). IR (film): 3050 (F). RMN (CCl₄): 1.12 (s). Masse: M^+ : 80; M^+ -1: 79; M^+ -2: 78; M^+ -3: 77; M^+ -15: 65, 51, 52, 53, 54. UV (C₆H₁₂): aucun maximum d'absorption UV (vapeur) aucun maximum d'absorption.

Réaction de Simmons-Smith par le couple Zn/Ag

La méthode modifiée de préparation du réactif a été testée sur un échantillon de vinylidène cyclopropane. 500 μ l de 42 en solution dans l'éther, traités par un excès de réactif Ag/Zn (5 fois la quantité stoechiométrique) conduit après 24 h de réaction à un mélange constitué de 36% de 43, 17% de dispiro[2.1.2.0]heptane auprès de 50% de 42 inchangé.⁸

Comportement thermique de 43

Plusieurs tubes Pyrex de 200 μ l de volume, préalablement recuits, sont remplis de 15 à 20 μ l de 43; les tubes sont scellés après avoir été refroidis et l'atmosphère purgée à l'azote. Des essais préliminaires à des températures diverses, dans un bain d'huile thermostaté à $\pm 2^\circ$, montrent que la transformation thermique du squelette de 43 s'opère de façon régulière et sans dégradation à une température de l'ordre de 200°. Une analyse chromatographique sur Apiezon H et un spectre de RMN des mélanges bruts permettent de préciser la nature des produits formés et leur pourcentage. Ainsi après chauffage 1 h à 210°, on observe la formation de méthylène spiropentane 44 et de [4]rotane 38 dans un rapport 40:15 pour un taux de transformation de 55%. Au bout de 4 h de chauffage, la transposition à 21°C conduit à la formation de 44 et 38 dans un rapport 54.5:35 pour un taux de conversion de 90%.

Un échantillon pur de chacun des constituants est isolé par CPV et identifié par spectrographie; ainsi l'échantillon 44, liquide, se révèle identique à un échantillon de méthylènespiropentane préparé selon Dolbier¹⁶ et le second identique au [4]rotane décrit dans ce mémoire.

Note ajoutée aux épreuves. Le point de fusion du [4]rotane déterminé sur bloc Koffler après plusieurs cristallisations dans le pentane est de $F = 97-100^\circ\text{C}$.

REFERENCES

- ^{1a}E. M. Kosower et M. Ito, *Proc. Chem. Soc.* 25 (1962); ^bJ. P. Pete, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 357, 1967; ^cR. A. Clark et R. A. Fiato, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 4736 (1970); ^dA. de Meijere, *Chem. Ber.* 107, 1684 (1974); H. J. Reich et J. M. Renga, *Tetrahedron Letters* 2747 (1974).
- ²W. Luttke et A. de Meijere, *Angew. Chem.* 5, 123 (1966); O. Bastiensen et A. de Meijere, *Ibid.* 5, 124 (1966); P. Asmus et M. Klessinger, *Ann.* 2169 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed.* 15, 310 (1976).
- ^{3a}J. L. Ripoll et J. M. Conia, *Tetrahedron Letters* 979 (1969); ^b*Tetrahedron* 27, 2431 (1971); ^cJ. M. Conia et J. M. Denis, *Tetrahedron Letters* 3545 (1969); ^dP. Le Perchec et J. M. Conia, *Ibid.* 1587 (1970); ^eL. Fitjer et J. M. Conia, *Angew. Chem. Int. Ed.* 12, 334 (1973); ^fJ. Gore, J. M. Denis, P. Leriverend et J. M. Conia, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2432 (1968).
- ⁴L. Ebersson, *Acta Chem. Scand.* 13, 40 (1959).
- ^{5a}J. J. Bloomfield, H. M. Frey et J. Metcalfe, *Int. J. Chem. Kinet.* 3, 85 (1971); ^bR. E. K. Winter et J. L. Honig, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 4616 (1971).
- ⁶W. Hartmann, L. Schrader et D. Wendisch, *Chem. Ber.* 106, 1076 (1973).
- ⁷N. El Ghandour et J. Soulier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2290 (1971).
- ⁸J. M. Denis, C. Girard et J. M. Conia, *Synthesis* 549 (1972).
- ⁹I. T. Harrison, R. J. Rawson, P. Turnbull et J. H. Fried, *J. Org. Chem.* 36, 3515 (1971).
- ¹⁰J. P. Barnier, J. M. Denis, J. Salaun et J. M. Conia, *Tetrahedron* 30, 1405 (1974).
- ^{11a}K. V. Scherer et R. Katsumoto, *Tetrahedron Letters* 3079 (1967); ^bW. Kirmse et S. Schneider, *Chem. Ber.* 102, 2440 (1969).
- ¹²J. Salaun et J. M. Conia, *Chem. Comm.* 1579 (1971); J. Salaun, B. Garnier et J. M. Conia, *Tetrahedron* 30, 1413 (1974).
- ¹³W. R. Dolbier, Don Lomas et P. Tarrant, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 3594 (1968).
- ¹⁴P. Binger, *Angew. Chem. Int. Ed.* 11, 433 (1972).
- ¹⁵L. Skattebøl, *Acta Chem. Scand.* 17, 1683 (1963); L. Skattebøl, *Tetrahedron Letters* 2175 (1965).
- ¹⁶W. R. Dolbier, *Tetrahedron Letters* 393 (1968).
- ¹⁷L. Fitjer et J. M. Conia, *Angew. Chem.* 85, 348 (1973); *Intern. Ed.* 12, 332 (1973).
- ¹⁸R. Koster, S. Arora et P. Binger, *Synthesis* 6, 322 (1971).
- ¹⁹E. Buchta et A. Kröniger, *Chimia* 23, 225 (1969).
- ²⁰R. Sustmann, P. Le Perchec et J. M. Conia, Communication orale aux Journées de Chimie Organique d'Orsay (Septembre 1970). L'évaluation des chaleurs de formation et des énergies de tension ont été obtenues en appliquant aux [n]rotanes parfaits et imparfaits la méthode de calcul MINDO-2.
- ²¹M. Randić et Z. Majerski, *J. Chem. Soc. (B)* 1289 (1968).
- ²²M. Randić et L. Jakab, *Croat. Chem. Acta* 42, 425 (1970).
- ²³M. Randić et Z. B. Maksic, *Chem. Rev.* 72, 43 (1972).
- ²⁴J. M. Conia, J. Gore, J. Salaun et J. L. Ripoll, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1964 (1966).
- ²⁵H. Najer, R. Giudicelli et J. Sette, *Ibid.* 2118 (1965).
- ²⁶R. Bloch, J. M. Dedieu et J. M. Conia, *Ibid.* 1875 (1970).
- ²⁷J. M. Conia et J. C. Limasset, *Ibid.* 1936 (1967).
- ²⁸J. Meinwald, *Org. Syn.* 45, 77 (1965).
- ²⁹G. Cainelli, F. Bertini, P. Grasselli et G. Zubiani, *Tetrahedron Letters* 5153 (1967).
- ³⁰J. M. Conia et J. P. Sandre, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 744 (1963).
- ³¹K. Ruhlmann, H. Seefluth et H. Becker, *Chem. Ber.* 100, 3820 (1967); J. J. Bloomfield, *Tetrahedron Letters* 587 (1968).