

STEREOCHIMIE DES ADDUITS (2 + 4) FORMES ENTRE LE CYCLOPENTADIENE ET DES CYCLOPROPENES BISUBSTITUES EN 3,3^a

H. MONTI et M. BERTRAND

Laboratoire associé au C.N.R.S. No. 109, Université de Provence, Place V. Hugo, 13-Marseille (3ème), France

(Received in France 12 January 1973; Received in the UK for publication 15 January 1973)

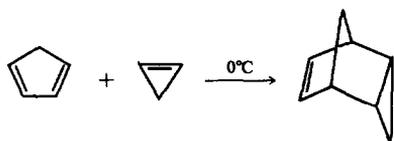
Résumé— Les adduits obtenus par cycloaddition thermique entre le cyclopentadiène et l'éthylèneacétal de l'acétyl-3 méthyl-3 cyclopropène ou l'acétyl-3 méthyl-3 cyclopropène lui-même ont une structure inattendue dans les deux cas. Avec l'éthylèneacétal il se forme l'adduit de structure *exo* tandis que la cétone subit dans les conditions de la réaction une isomérisation thermique et conduit à un adduit *endo* à squelette transposé.

Abstract— Adducts obtained by thermal cycloaddition between cyclopentadiene and 3-acetyl 3-methyl cyclopropen ethyleneketal or 3-acetyl 3-methyl cyclopropen itself have an unexpected structure. With the ethyleneketal the adduct is of *exo* structure, while under the same conditions, the ketone undergoes a thermal isomerisation and leads to the *endo* adduct with rearranged skeleton.

INTRODUCTION

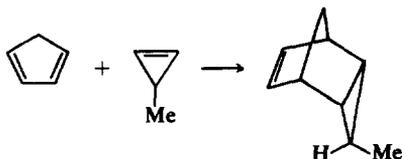
Des travaux antérieurs¹⁻⁶ ont montré que les cyclopropènes sont des diénophiles. Deux conclusions essentielles émergent.

Dans le cas du cyclopentadiène l'adduit a la configuration *endo*. Ainsi le cyclopropène réagit rapidement à 0°C avec le diène pour former quantitativement l'adduit tricyclique. La réaction est totalement stéréospécifique et seul l'isomère *endo* est obtenu.⁴



De même le méthyl-3 cyclopropène conduit à un seul des quatre isomères possibles ce qui semble montrer que l'énergie de l'état de transition est très sensible aux facteurs stériques.²

La réaction a lieu avec les dérivés cyclopro-



^aCommunications préliminaires: H. Monti et M. Bertrand, *Tetrahedron Letters*, 2587, 2591 (1970).

*H. Monti, Thèse Marseille (1972).

péniques portant un seul substituant sur le carbone 3, mais les cyclopropènes bisubstitués en 3,3 ne donnent pas d'adduits [le diméthyl-3,3 cyclopropène ne s'additionne pas avec le cyclopentadiène même à 100°C²]. Malgré cette restriction sévère, les résultats positifs enregistrés avec les tétrahalogénocyclopropènes⁷ nous ont incité à étudier la cycloaddition (2+4) entre le cyclopentadiène et l'éthylèneacétal de l'acétyl-3 méthyl-3 cyclopropène ou la cétone cyclopropénique elle-même.* Ces substrats bien que bisubstitués en 3,3 ne possèdent aucun substituant sur la double liaison cyclopropénique, d'où l'intérêt de les opposer à un diène conjugué particulièrement réactif comme le cyclopentadiène.

RESULTATS ET DISCUSSION

Stéréochimie de l'adduit (2+4) formé entre cyclopentadiène et l'éthylèneacétal cyclopropénique

Par chauffage en tube scellé à 140°C durant 12 hr, on obtient un produit homogène en chromatographie en phase vapeur et en chromatographie sur plaque et dont les spectres IR et de RMN sont compatibles avec la formule 1 (Fig 1).

On note immédiatement à l'examen du spectre de RMN que la valeur du déplacement chimique des protons norbornéniques H_e (5.96 ppm; Fig 1) se situe entre les valeurs extrêmes qui permettent de différencier une structure *endo* (5.7 ppm) d'une structure *exo* (6.4 ppm).^{4,8}

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

Pour établir la formule stérique de 1 nous avons

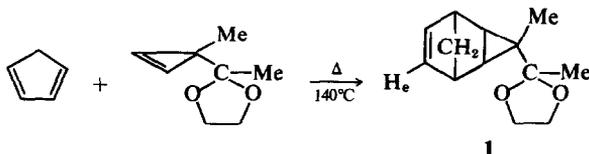


Fig 1.

mis à profit certains résultats concernant l'ouverture des cyclopropanols en catalyse basique. Il est connu que le phényl-2 méthyl-1 cyclopropanol trans optiquement actif et de configuration absolue connue s'ouvre instantanément en milieu basique (NaOH 0.1N) pour donner exclusivement le phényl-4 butanone-2 suivant un mécanisme S_N1 avec inversion de configuration;⁹ (Fig 2).

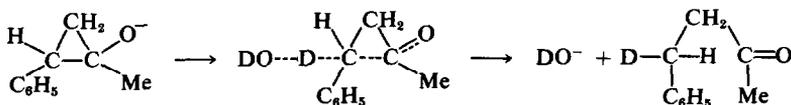


Fig 2.

De même le triméthyl-1,2,2 cyclopropanol conduit exclusivement à la pinacolone (Fig 3), la formation exclusive de ce produit étant en accord avec le réarrangement d'un cyclopropanolate en carbanion primaire plutôt que tertiaire.¹⁰

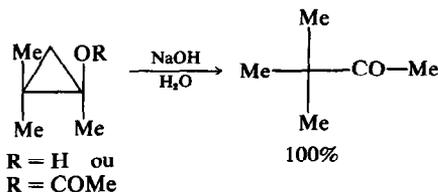


Fig 3.

Par dégradation en plusieurs étapes de l'adduit 1 on peut aboutir par l'intermédiaire du cyclopropanol 5 à l'acétyl-2 norbornane 6 qui sera endo ou exo suivant la stéréochimie de la jonction des cycles dans l'adduit (Fig 4).

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

séquence de réactions, l'acétyl-2 norbornane endo.

En effet, les conditions utilisées pour l'ouverture du cyclopropanol 5 en milieu basique sont suffisamment douces (agitation du cyclopropanol avec de la soude 0.1M à température ambiante durant 1 min) pour que l'on puisse écarter toute possibilité d'inversion du carbone norbornanique en α du groupe acétyle, la mise en équilibre d'un acétyl-2 norbornane stéréochimiquement pur avec son isomère exigeant des conditions relativement brutales (ébullition pendant 48 hr avec MeONa-MeOH 2.5M).¹¹

Par hydrolyse à l'acide perchlorique N/10 de l'adduit 1 on obtient la cétone 2 qui, par hydrogéné-

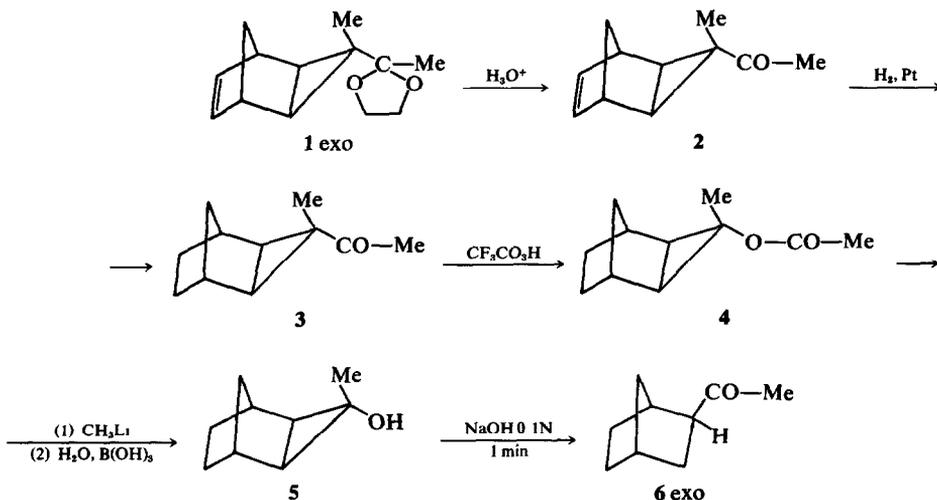


Fig 4.

tion catalytique dans l'éthanol (catalyseur: PtO_2), donne la cétone saturée correspondante 3.

L'ester 4 est obtenu par oxydation de Baeyer-Villiger,¹² réaction qui se fait avec rétention de configuration:¹³ on traite 3 à l'aide d'acide trifluoroacétique préparé par action de l'eau oxygénée à 98% sur l'anhydride trifluoroacétique dans les conditions utilisées pour l'oxydation d'une cétone α cyclopropanique en ester de cyclopropanol.¹⁴ Le cyclopropanol 5 est libéré de l'ester 4 par réduction au moyen du méthyllithium dans les conditions décrites dans.⁹

Le produit résultant de ces dégradations successives est identifiable (IR, RMN, masse, point de fusion des semicarbazones) à un échantillon authentique d'acétyl-2 norbornane *exo* stéréochimiquement pur synthétisé par addition radicalaire de l'acétaldehyde au norbornène.¹⁵

Le composé 1 est donc l'éthylènecétal de l'acétyl-3 méthyl-3 tricyclo (3.2.1.0^{2,4}) octène-6 de configuration *exo*.

La remarquable stéréospécificité de cette cycloaddition (2 + 4) mérite d'être soulignée: c'est en effet le seul exemple connu de dérivé cyclopropanique donnant lieu à la formation exclusive d'un adduit *exo*. Dans la plupart des exemples cités dans la littérature⁷ on obtient l'adduit de stéréochimie *endo*, sauf dans le cas du difluoro-3,3 bis (trifluorométhyl)-1,2 cyclopropène qui donne un mélange d'adduits *endo* et *exo*, ce dernier se transformant en isomère *endo* par simple chauffage à 65°C.¹⁶

La structure *exo* de l'adduit 1 étant démontrée, il faut maintenant déterminer si le groupement éthylènecétal est en position *syn* ou *anti*. L'un des moyens possibles consiste à étudier la solvolysse du tosylate 7 que l'on synthétise à partir du cyclopropanol 5 en réduisant l'acétate 4 par le méthyllithium et traitant directement le produit obtenu par le chlorure de paratoluènesulfonyle en solution dans l'étheroxyde d'éthyle, la méthode classique¹⁷ ne donnant pas de bons résultats (Fig 5).

Si les résultats expérimentaux des solvolyses des dérivés cyclopropaniques pris isolément ne con-

stituent pas une vérification rigoureuse de la validité des règles de Woodward-Hoffmann-De Puy¹⁸⁻²¹ selon lesquelles dans une réaction concertée, l'ouverture disrotatoire du microcycle se fait de manière à assister le départ du nucléofuge X, ces résultats pris dans leur ensemble constituent une preuve impressionnante²²⁻²⁶ de la validité de ces règles. Considérons le cas des composés bicycliques ($n, 1-0$) tels que A et B (Fig 6):

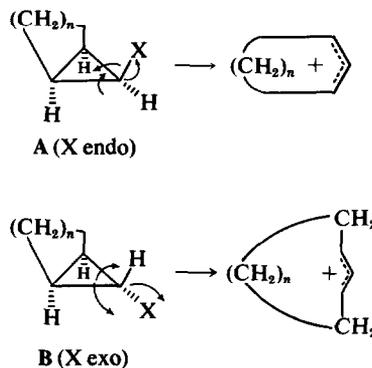


Fig 6.

Quand n est suffisamment petit, l'ouverture de B suivant un processus disrotatoire est défavorisée car elle introduit une double liaison *trans* dans un petit cycle, alors que celle de A se fait d'autant plus aisément qu'elle soulage les tensions imposées au cycle.

Ainsi, le composé C s'ouvre facilement lorsqu'on le chauffe à 126°C pendant 3 hr,²⁷ tandis que D se transpose spontanément de manière stéréospécifique dans les conditions de la réaction.²⁸ On note que la vitesse d'acétylolyse du tosylate E est de l'ordre de 10^{-3}s^{-1} à 100°C.²²

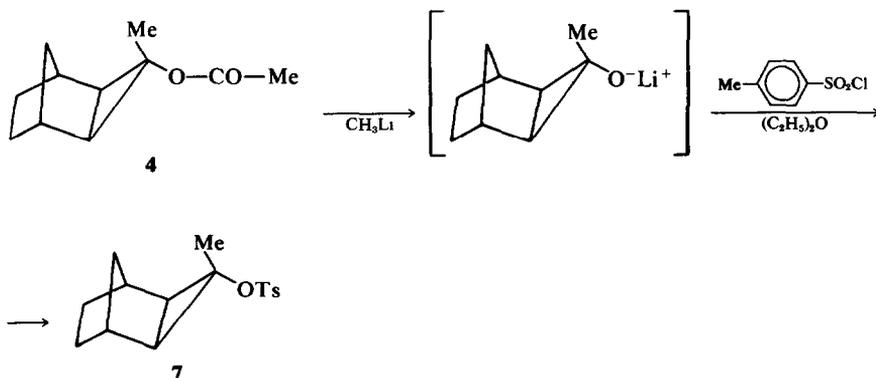
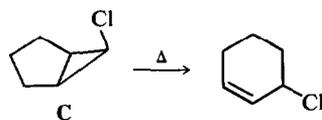
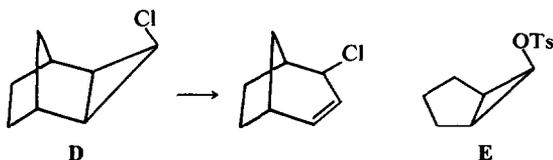


Fig 5.



D'après ces résultats on s'attend à ce que l'ouverture électrocyclique du tosylate 7 soit très rapide si comme dans les exemples précédents le groupement libérable est en syn.

En effet, si l'on tient compte de ce que l'acétolyse à 100°C d'un tosylate cyclopropanique portant un méthyle en 1 est 313 fois plus rapide que celle du tosylate cyclopropanique non substitué correspondant,²⁶ l'hydrolyse de 7 doit être pour le moins 300 fois plus rapide que celle de E dans les mêmes conditions.

Or la vitesse d'acétolyse à 100°C est de l'ordre de $8.10^{-6}s^{-1}$, argument sérieux en faveur d'un groupement partant en anti dans le dérivé tricyclique et de la fonction éthylènecétal en anti dans 1.

Stereochimie de l'adduit (2+4) formé entre le cyclopentadiène et l'acétyl-3 méthyl-3 cyclopropène

La cycloaddition (2+4) entre le cyclopentadiène et l'éthylènecétal de l'acétyl-3 méthyl-3 cyclopropène donnant uniquement l'adduit de configuration inattendue exo 1 (Fig 4), l'étude de la cétone cyclopropénique elle-même s'imposait.

Par chauffage en tube scellé en présence de cyclopentadiène, dans les mêmes conditions que précédemment, la cyclopropénylcétone donne un composé unique 8 (Fig 7).

La RMN de 8 met en évidence l'existence du système norbornénique, mais les protons *c* et *d* portés par les carbones en tête de pont ont des

déplacements chimiques différents, ce qui semble montrer que la molécule n'a pas de plan de symétrie; *a priori* ceci est surprenant puisque l'adduit attendu devrait, comme dans le cas précédent de l'acétal, avoir un plan de symétrie.

Les deux expériences suivantes confirment l'absence d'un plan de symétrie:

L'hydrogénation de la double liaison qui donne la cétone 9 (Fig 8) suivie de l'ouverture du cycle cyclopropanique par $Li-NH_3$,²⁹ (réaction qui devrait conduire à un produit unique si la molécule possédait un plan de symétrie), conduit en fait à deux composés dont les données spectroscopiques sont en accord avec les structures 10 et 11.

Les deux liaisons courbes issues du carbone en α du groupement carbonyle ne sont donc pas équivalentes.

Peut-être le dérivé cyclopropénique subit-il dans les conditions de la réaction une transposition beaucoup plus rapide que l'addition au cyclopentadiène. De fait, l'acétyl-3 méthyl-3 cyclopropène chauffé en solution dans le benzène ou en phase vapeur (les meilleurs résultats ont été obtenus par passage dans un chromatographe: voir partie expérimentale) s'isomérise en deux nouveaux composés: l'acétyl-3 méthyl-1 cyclopropène 12 et le diméthyl-2,3 furanne (Fig 9), la cétone cyclopropénique étant le produit nettement prépondérant.

Or la cétone transposée 12 réagit à température ambiante avec le cyclopentadiène pour donner un adduit identique (IR et RMN superposables) à celui obtenu par cycloaddition à 140°C avec l'acétyl-3 méthyl-3 cyclopropène (Fig 7), ce qui confirme l'hypothèse d'une transposition précédant la cycloaddition.

Il semble que le faible déplacement chimique vers les champs forts, noté pour les protons olé-

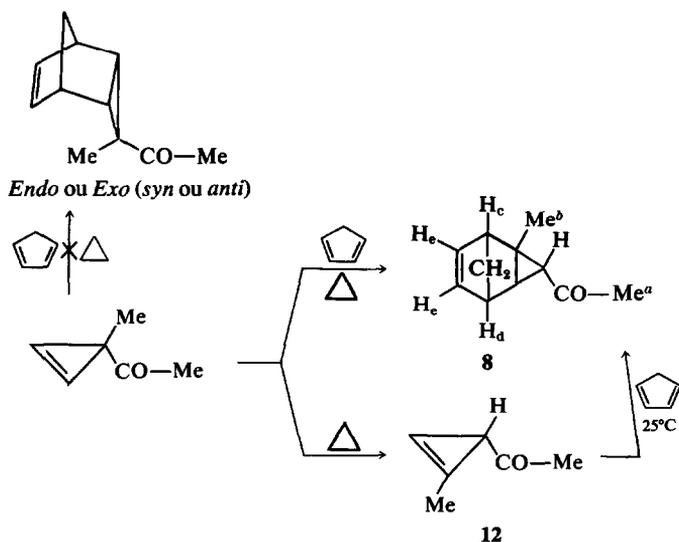
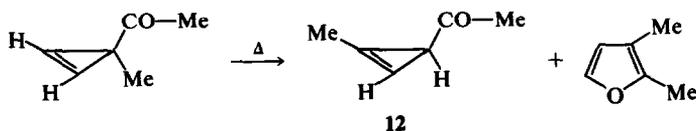
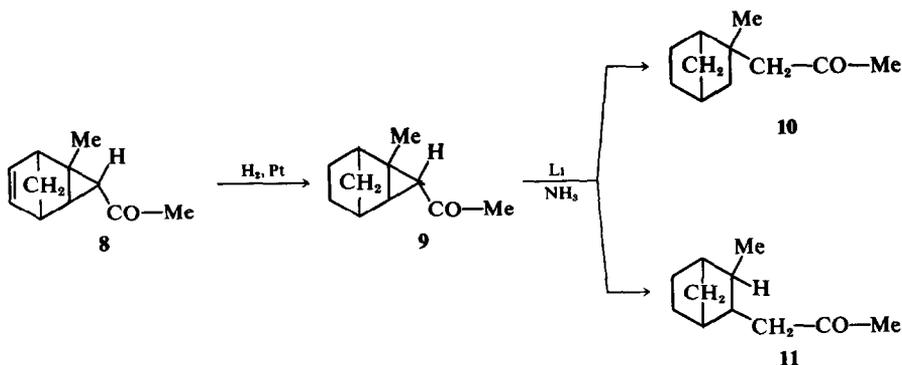


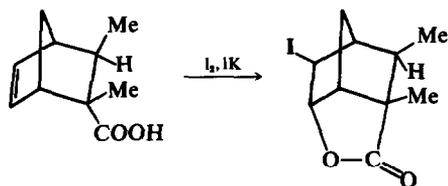
Fig 7.



finiques du système norbornénique lorsqu'on compare le spectre de RMN de 8 ($\delta = 5.9$ ppm) à celui du composé analogue *exo* 2 ($\delta = 6.03$ ppm) soit en faveur d'une configuration *endo*.^{4,8}

L'établissement de la stéréochimie de la cétone 8 ne peut se faire par le schéma réactionnel exposé précédemment: le composé n'est pas stable dans les conditions de la réaction de Baeyer-Villiger et l'on obtient un mélange complexe d'esters et de cétones avec ouverture probable du cyclopropane. En conséquence, la molécule 8 a été soumise aux dégradations suivantes:

Plusieurs tentatives d'obtention de l'iodolactone suivant le schéma de la Fig 10 ont échoué:



Dans le cas présent, les essais effectués ont été infructueux. Cette preuve négative est donc en faveur de la stéréochimie *anti* du groupement carboxyle et du groupement acétyle précurseur. Donc les structures proposées pour 8 et 13 dans la Fig 10 sont vraisemblablement fausses.

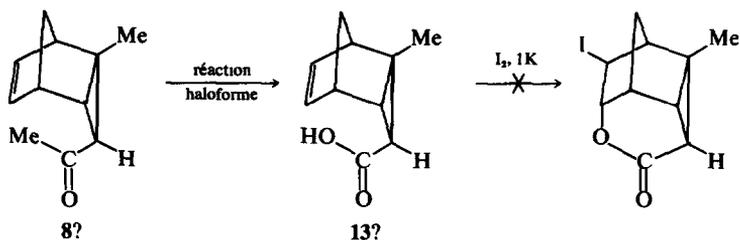


Fig 10.

La réaction haloforme donne un acide qui pourrait être 13. Si le groupement acide est placé comme indiqué dans la Fig 10, une réaction d'iodolactonisation devrait conduire à l'iodolactone correspondante. Une telle réaction a déjà été utilisée avec succès pour séparer et déterminer la stéréochimie d'acides éthyléniques dans le cas où un seul des isomères est capable de former une iodolactone.³⁰

Cette preuve négative ne donnant pas la stéréochimie réelle de 8, la molécule a été dégradée suivant le schéma réactionnel de la Fig 11.

La transposition "énolène" thermique propre aux acétyl-1 alkyl-2 cyclopropanes de configuration *cis*³¹ a été appliquée à la méthylcétone 8 dont la thermolyse à 180°C donne la cétone 14. Ce résultat démontre que les groupements méthyle et acétyle sont en position *cis*.

Partant de la cétone **14**, il n'est pas possible d'obtenir l'acide carboxylique correspondant par réaction haloforme pour effectuer une réaction d'iodolactonisation: on obtient uniquement des produits résineux dont on ne peut tirer aucun parti.

d'autres produits non identifiés) dans les proportions $16:17 = 3:2$.

L'étude en RMN de **16** montre que cet éther est unique (le méthyle *d* donne un seul doublet). On peut voir d'ailleurs sur un modèle moléculaire que

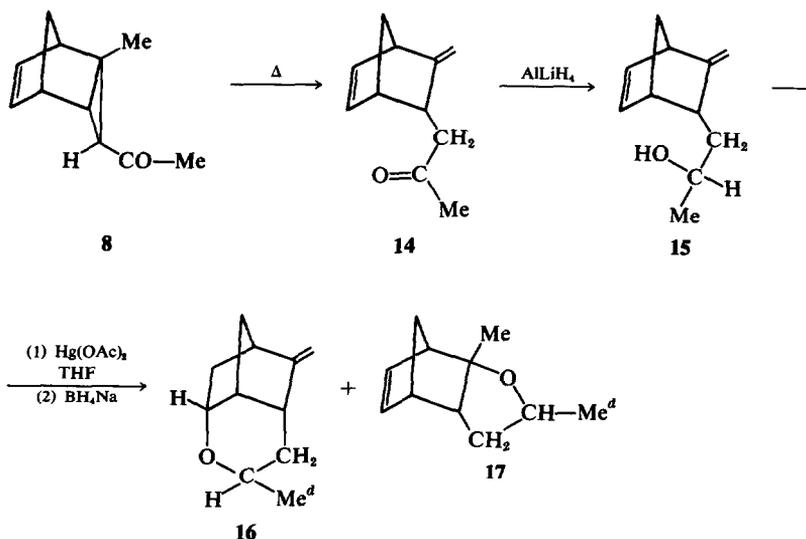


Fig 11.

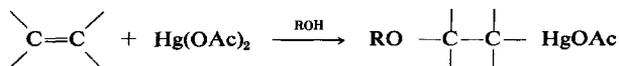
La réduction de **14** à l'aide de l'hydruide de lithium-aluminium dans l'étheroxyde d'éthyle à -40°C conduit à un mélange 1:1 d'alcools diastéréoisomères **15** inséparables par chromatographie en phase vapeur sur divers types de colonnes (en RMN, le signal du méthyle porté par le carbone asymétrique que l'on a créé donne deux doublets d'égale intensité à $\delta = 1.15$ ppm et $\delta = 1.18$ ppm).

Or il est connu que les alcènes subissent des réactions d'addition électrophiles avec des sels mercuriques en présence de solvants nucléophiles pour donner des adduits organomercuriques (pour une revue voir ³² et ³³) et que l'acétoxymercuration combinée avec la réduction de l'adduit oxymercure par le borohydruide de sodium *in situ*³⁴⁻³⁶

l'un des diastéréoisomères de **15** est nettement défavorisé pour donner une cyclisation avec la double liaison norbornénique du fait de l'encombrement stérique du méthyle.

Le spectre de RMN du composé **17**, pour lequel l'effet stérique du méthyle est moindre, est compatible avec l'existence de deux éthers diastéréoisomères (le signal du méthyle *d* est formé de deux doublets d'inégale intensité dans le rapport 80:20 à $\delta = 1.03$ ppm et $\delta = 1$ ppm).

La présence du composé **16** permet d'attribuer la structure endo à l'adduit **8**. Il s'agit donc de l'acétyl-3 méthyl-2 tricyclo (3.2.1.0^{2,4}) octène-6 de configuration endo-anti, résultat normal dès lors qu'il s'agit d'un adduit de cyclopropène monosubstitué en 3.



est une méthode pratique et douce pour obtenir l'hydratation des doubles liaisons suivant Markovnikoff sans réarrangement du squelette carboné.

Ces résultats de la littérature ont été mis à profit pour synthétiser les éthers **16** (s'il peut se former) et **17** (Fig 11) en opérant une réaction d'acétoxymercuration dans le THF mais sans solvant nucléophile, la fonction alcool de **15** étant susceptible de jouer ce rôle dans une réaction intramoléculaire. La réaction a lieu rapidement et conduit aux deux éthers attendus (80% du mélange, à côté

CONCLUSION

Il semble que les cétones cyclopropéniques de ce type et leurs éthylènecétals aient une réactivité très remarquable par certains aspects; contrairement aux cyclopropènes dialkylés en 3,3 qui ne donnent pas de réaction de Diels-Alder, l'éthylènecétal de l'acétyl-3 méthyl-3 cyclopropène réagit avec les diènes conjugués cycliques pour donner une cycloaddition (2+4) thermique conduisant à la formation d'un produit de configuration *exo*. Ce cyclopropène bisubstitué en 3,3 s'écarte ainsi

notablement du comportement des *alkyl-1 cyclopropènes* que l'on peut qualifier de "normal" puisqu'ils donnent, dans les mêmes conditions, des adduits de configuration *endo*.

L'acétyl-3 méthyl-3 cyclopropène donne un adduit de configuration *endo* à squelette transposé. Cette observation a permis de mettre en évidence un rearrangement squelettal jamais signalé dans la série des cyclopropènes bisubstitués en 3,3: les acétyl-3 alkyl-3 cyclopropènes subissent dès 120°C une transposition sigmatropique qui fournit un mélange de dialkyl-2,3 furannes et d'acétyl-3 alkyl-1 cyclopropènes. (L'acétyl-3 éthyl-3 cyclopropène se transpose dans les mêmes conditions en donnant des produits de structure attendue.)

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN ont été enregistrés avec un spectrophotomètre Varian A-60, 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].

Les spectres IR ont été effectués avec un spectrophotomètre Perkin-Elmer 257. Les bandes principales sont seules indiquées (F—bande forte; m—bande moyenne; f—bande faible).

Les chromatographies en phase vapeur ont été faites sur un appareil F et M 720 utilisant l'hélium comme gaz porteur.

Les analyses centésimales ont été effectuées et sont en accord avec les formules proposées.

Éthylénécétal de l'acétyl-3 méthyl-3 tricyclo (3.2.1.0^{2,4}) octène-6 1. On introduit dans une ampoule de Pyrex épais 100 mmoles d'éthylénécétal cyclopropénique et 300 mmoles de cyclopentadiène fraîchement distillé. L'ampoule est scellée sous vide puis maintenue à 140°C durant 12 hr dans un autoclave. Le produit est ensuite distillé sous pression réduite. (Rdt = 60%); $E_{b_{0,3}} = 78^\circ\text{C}$; $n_D^{21} = 1.5140$; $d_4^{21} = 1.094$; spectre IR (film) (cm^{-1}): 3175 (f), 1570 (f), 1043 (F); spectre de RMN (CCl_4): 1.19 (s, 3H) et 1.15 (s, 3H), 3.76 (s, 4H), 2.91 (m, 2H), 5.96 (t perturbé, 2H).

Acétyl-3 méthyl-3 tricyclo (3.2.1.0^{2,4}) octène-6 2. On agite vigoureusement à température ambiante 50 mmoles de 1 placées dans un réacteur contenant 100 cm^3 d'une solution d'acide perchlorique N/10. L'avancement de la réaction est suivi par CPV (colonne SO.DC200). Lorsque la réaction est terminée, le milieu est extrait à l'éther. La phase étherée est séchée sur sulfate de magnésium. Le solvant est chassé et la cétone distillée sous vide.

$E_{b_{0,3}} = 63^\circ\text{C}$; spectre IR (film) (cm^{-1}): 1695 (F), 1582 (f); spectre de RMN (CCl_4): 2 (s, 3H), 1.43 (s, 3H), 3.05 (m, 2H), 6.03 (t perturbé, 2H) déplacement chimique en faveur d'une structure *exo*.⁸

Acétyl-3 méthyl-3 tricyclo (3.2.1.0^{2,4}) octane 3. 100 mmoles de cétone 2 en solution dans 100 cm^3 d'éthanol sont hydrogénées dans un appareil à hydrogénation catalytique classique en présence de 0.4 g de PtO_2 . Le catalyseur est éliminé par filtration. Après que le solvant ait été chassé, la cétone 3 est distillée sous vide.

$E_{b_{0,6}} = 80^\circ\text{--}82^\circ\text{C}$; spectre IR (film) (cm^{-1}): 1695 (F); spectre de RMN (CCl_4): 2.03 (s, 3H), 1.80 (s, 3H), 2.55 (m, 2H).

Acétate de méthyl-3 tricyclo (3.2.1.0^{2,4}) octanyle-3 4.

Dans un réacteur placé dans un bain d'eau glacée, on introduit 40 cm^3 de chlorure de méthylène anhydre et 3.55 cm^3 d'eau oxygénée à 98%. On additionne goutte à goutte 180 mmoles (25.1 cm^3) d'anhydride trifluoroacétique. L'acide trifluoropéacétique ainsi préparé est transvasé dans une ampoule à brome et ajouté lentement à une bouillie vigoureusement agitée de 60 g de phosphate disodique dans 120 cm^3 de chlorure de méthylène anhydre contenant 50 mmoles de cétone 3. La réaction est exothermique. On règle l'addition de manière à maintenir le reflux du solvant. L'addition terminée, on chauffe 3 hr à reflux et on laisse refroidir. On filtre. Le solide est lavé deux fois avec du solvant anhydre et le filtrat est ensuite lavé avec une solution saturée de bicarbonate de soude, puis avec une solution saturée de chlorure de sodium. Après séchage sur sulfate de magnésium, le solvant est chassé et le résidu distillé sous vide.

$E_{b_{0,4}} = 74^\circ\text{C}$; spectre IR (film) (cm^{-1}): 1739 (F), 1235 (F); spectre de RMN (CCl_4): 1.83 (s, 3H) et 1.82 (s, 3H), 2.58 (m, 2H).

*Acétyl-2 norbornane *exo* 6.* 25 mmoles d'ester dans 50 cm^3 d'éther anhydre sont agitées sous azote et traitées avec une solution de 50 mmoles de méthyllithium dans l'éther que l'on ajoute goutte à goutte. L'opération terminée on agite 30 mn à température ambiante. La solution est ensuite additionnée rapidement sous agitation à une suspension d'un large excès d'acide borique dans 200 cm^3 d'eau. On sépare la couche organique que l'on lave avec une solution saturée de chlorure de sodium. On sèche sur sulfate de magnésium et on évapore l'éther sans chauffer. Le cyclopropanol est trop labile pour être isolé à l'état pur par CPV. Il est traité directement par la soude: on agite vigoureusement pendant une minute environ 30 cm^3 de soude 0.1 M avec 1 g de cyclopropanol. Après extraction à l'éther et séchage sur sulfate de magnésium, le solvant est chassé et le résidu est isolé par CPPV (colonne imprégnée de SO. DC200).

F semicarbazone = 182°C (Litt.¹⁵ F = 181.5°–182.5°C). Spectres IR, de RMN, de masse identiques à ceux d'un échantillon authentique synthétisé suivant.¹⁵ Le point de fusion d'un mélange de semicarbazones ne subit aucune dépression.

Tosylate du méthyl-3 tricyclo (3.2.1.0^{2,4}) octanol-3 7. 20 mmoles d'ester 4 dans 50 cm^3 d'éther anhydre sont agitées sous azote et traitées avec 40 mmoles de méthyllithium. L'addition terminée on rajoute lentement 40 mmoles de chlorure de paratoluenesulfonyle. On agite 15 hr à température ambiante puis on jette le tout dans l'eau glacée contenant 10% de pyridine. Après extraction à l'éther et traitements habituels le solvant est chassé sans chauffer sous un vide poussé. Le tosylate 7 est liquide. Spectre IR (film) (cm^{-1}): 1600 (m), 1180, 1370 et 920 bandes larges des tosylates; spectre de RMN (CCl_4): le méthyle du groupe tosylyle donne un singulet à 2.50 ppm alors que les protons benzéniques donnent un spectre AB à 7.4 et 7.9 ppm.

Cinétique d'acétolyse de 7. La cinétique est effectuée à 100°C suivant:³⁷ le tosylate est dissous dans une solution d'acide acétique-acétate de sodium 0.05 N en acétate de sodium (≈ 0.048 M en tosylate). Des portions de 3 cm^3 environ sont mises en ampoules scellées. A des temps réguliers, un tube est retiré du bain thermostaté, 2 cm^3 exactement sont prélevés et l'excès d'acétate de sodium est dosé à l'aide d'une solution acétique d'acide perchlorique (environ 0.058 N). Le point de neutralisation est repéré en utilisant un pH mètre muni d'électrodes adaptées aux mesures potentiométriques dans l'acide acétique. Les

résultats sont traités à l'aide d'une calculatrice électronique.*

Acétyl-3 méthyl-2 tricyclo (3.2.1.0^{2,4}) octène-6 8. Le mode opératoire est identique à celui utilisé pour synthétiser 1. (Rdt = 50%); $E_{b_0,5} = 43^\circ\text{C}$; $n_D^{20} = 1.5010$; $d_4^{20} = 1.027$; spectre IR (film) (cm^{-1}): 3175 (f), 1577 (f), 1695 (F); spectre de RMN (CCl_4): 2.03 (s, 3H), 1.28 (s, 3H), 2.63 (m, 1H), 2.91 (m, 1H), 5.9 (m, 2H).

[(Méthyl-2 norbornane)-2]-1 propanone-2 10 et [(méthyl-3 norbornane)-2]-1 propanone-2 11. La cétone 8 est hydrogénée suivant le mode opératoire décrit pour 3. $E_{b_0,8} = 76^\circ\text{C}$; $n_D^{24} = 1.4908$; spectre IR (film) (cm^{-1}): 1690 (F).

Dans 100 cm^3 d'ammoniac, on introduit 2 g cétone 9 (12 mmoles) diluée dans 10 cm^3 d'éther anhydre et 2 g lithium par petites portions. La solution bleue obtenue est maintenue sous agitation pendant 30 mn puis décolorée par addition de chlorure d'ammonium. On laisse évaporer l'ammoniac, on reprend par l'eau et on extrait à l'éther. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium puis le solvant est distillé. Par CPPV (colonne de carboxax 20 M) on sépare les deux produits obtenus. 10: spectre IR (film) (cm^{-1}): 1709 (F); spectre de RMN (CCl_4): 2.05 (s, 3H), 0.93 (s, 3H).

11: spectre IR (film) (cm^{-1}): 1709 (F); spectre de RMN (CCl_4): 2.07 (s, 3H), 0.75 (d, 3H).

Acide méthyl-2 tricyclo (3.2.1.0^{2,4}) octanoïque-3 13. Dans un réacteur de 250 cm^3 muni d'un système d'agitation, d'une ampoule à brome et plongé dans un bain d'eau glacé, on dissout 12.9 g de KOH dans 50 cm^3 d'eau et on ajoute lentement tout en agitant 12.2 g brome. On additionne ensuite une solution de 5 g de cétone dans 110 cm^3 de dioxanne pur; on agite 1 hr à température ambiante puis 0.5 hr à reflux. Après refroidissement on ajoute 1 g de bisulfite de sodium puis 25 cm^3 de KOH à 8%. On extrait ensuite 4 fois avec beaucoup d'éther. La phase aqueuse est acidifiée par l'acide chlorhydrique: l'acide 13 précipite. On l'extrait trois fois à l'éther, puis on sèche une nuit sur sulfate de magnésium en agitant avec un agitateur magnétique. On évapore l'éther sous vide. L'acide se présente sous la forme d'une pâte (Rdt = 50%). Spectre IR (film) (cm^{-1}): 1681 (F), 1308 (F), 2941 (F), 1562 (f); spectre de RMN (CCl_4): 11.56 (s, 1H), 1.48 (s, 3H), 2.68 (m, 1H), 2.97 (m, 1H), 5.93 (m, 2H).

Essai d'iodolactonisation de l'acide 13. On mélange une solution de 5 mmoles d'acide dans 30 cm^3 de bicarbonate de soude 0.5 N et une solution contenant 10 mmoles d'iode et 30 mmoles d'iodure de potassium dans 15 cm^3 d'eau. On abandonne 24 hr dans le noir. Il ne se forme aucun précipité. Même après des temps de réaction plus importants, il ne se forme aucune trace de précipité.

[(Méthylène-3 norbornène-5)-2]-1 propanone-2 14. La cétone 8 (1 cm^3) est introduite dans une ampoule de Pyrex que l'on scelle sous vide. On chauffe à 180°C durant 15 hr dans un autoclave. Après refroidissement le contenu du tube est analysé par CPV (colonne SO. DC200). La cétone 8 est entièrement isomérisée en composé 14. Spectre IR (film) (cm^{-1}): 3070 (m), 1655 (m), 875 (F), 1570 (f), 1715 (F); spectre de RMN (CCl_4): 2.08 (s, 3H), 4.57 et 4.92 (2d perturbés, 2H), 3 (m, 1H), 3.13 (m, 1H), 6.05 (m, 2H).

[(Méthylène-3 norbornène-5)-2]-1 propanol-2 15. Réduction classique effectuée vers -40°C . Spectre IR (film) (cm^{-1}): 3060 (m), 1655 (m), 875 (F), 1570 (f), 3350 (F), 1100 (F); spectre de RMN (CCl_4): 1.15 et 1.18 (2d, 3H), 4.62 et 4.92 (2d perturbés, 2H), 2.98 (m, 1H), 3.12 (m, 1H), 6.05 (m, 2H), 3.5 à 4.1 (m, 1H).

Synthèse des éthers 16 et 17. Dans un réacteur contenant 3.2 g d'acétate mercurique (1/100 mole) et 30 cm^3 de THF anhydre, on ajoute à température ambiante 1/100 mole (1.62 g) d'alcools 15. On laisse tourner une nuit vers 40°C . Après avoir refroidi à température ambiante, on ajoute 10 cm^3 de soude 3 M puis 10 cm^3 d'une solution de borohydrure de sodium 0.5 M dans la soude 3 M. La réduction de l'organomercurique est instantanée, on laisse le mercure se déposer. On ajoute du chlorure de sodium pour saturer la couche aqueuse, la couche organique est séparée, le solvant chassé et les produits de la réaction séparés par CPPV (colonne de TCEP).

16: spectre IR (film) (cm^{-1}): 3125 (f), 1655 (m), 1124 (F), 880 (F); spectre de RMN (CCl_4): 1.05 (d, 3H), 4.68 et 4.97 (2d perturbés, 2H), 2.40 à 2.85 (m, 2H), 4.33 (m, 1H), 3.63 (m, 1H).

17: spectre IR (film) (cm^{-1}): 3106 (f), 1570 (f), 1105 (F); spectre de RMN (CCl_4): 1 et 1.03 (2d, 3H), 1.42 (s, 3H), 2.7 (m, 2H), 6.20 (m, 2H), 4 (m, 1H).

Isomérisation de l'acétyl-3 méthyl-3 cyclopropène: synthèse de la cétone 12 et du diméthyl-2,3 furanne. On injecte par portions de 150 μL la cétone à isomériser dans un chromatographe préparatif aerograph 90 P4.

Colonne: longueur 4 m; diam. $\frac{3}{8}$; phase 20% Silicon-Oil DC 200 déposée sur Chromosorb P; gaz vecteur hydrogène.

Température du four: 100°C .

12: spectre IR (film) (cm^{-1}): 3130 (F), 1810 (m), 1695 (F), 695 (F); spectre de RMN (CCl_4): 1.82 (s, 3H), 6.47 (q, 1H), 2.18 [4H. Dans D_2O , les signaux du proton en 3 et du méthyle porté par la double liaison sont séparés: 2.3 (d, 1H), 2.12 (d, 3H)].

BIBLIOGRAPHIE

- ¹G. L. Closs, *Advances in Alicyclic Chemistry*, Academic Press, New York (1966)
- ²G. L. Closs, L. E. Closs et W. A. Bøll, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3796 (1963)
- ³M. A. Battiste, *Tetrahedron Letters* 3795 (1964)
- ⁴K. B. Wiberg et W. J. Bartley, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 6375 (1960)
- ⁵E. Ciganek, *Ibid.* **88**, 1979 (1966)
- ⁶F. L. Carter et V. L. Frampton, *Chem. Rev.* **64**, 497 (1964)
- ⁷D. C. F. Law et S. W. Tobey, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 2376 (1968)
- ⁸H. E. Simmons et R. D. Smith, *Ibid.* **81**, 4256 (1959)
- ⁹C. H. Depuy, L. G. Schnack et J. W. Hausser, *Ibid.* **88**, 3343 (1966); C. H. Depuy, F. W. Breitbeil et K. R. de Bruin, *Ibid.* **88**, 3347 (1966)
- ¹⁰C. H. Depuy, W. C. Arney, Jr. et D. H. Gibson, *Ibid.* **90**, 1830 (1968)
- ¹¹J. G. Dinwiddie, Jr. et S. P. McManus, *J. Org. Chem.* **30**, 766 (1965)
- ¹²C. H. Hassal, *Org. Reactions* **9**, 73 (1957); P. A. S. Smith dans *Molecular Rearrangements*, (P. de Mayo, ed.), Vol. 1, pp. 568-591. Wiley-Interscience, New York (1963)
- ¹³J. A. Berson et S. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 4088 (1959)
- ¹⁴W. D. Emmons et G. B. Lucas, *Ibid.* **77**, 2287 (1955)

*Nous remercions Monsieur le Professeur S. Combet de l'Université de Provence, d'avoir mis à notre disposition sa calculatrice électronique et les programmes qu'il a établis.

- ¹⁵H. Stockmann, *J. Org. Chem.* **29**, 245 (1964)
- ¹⁶P. B. Sargeant, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 3061 (1969)
- ¹⁷L. F. Fieser et M. Fieser, *Reagents for Organic Synthesis*, p. 1180. Wiley, New York (1967)
- ¹⁸R. B. Woodward et R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 395 (1965)
- ¹⁹H. C. Longuet-Higgins et E. W. Abrahamson, *Ibid.* **87**, 2045 (1965)
- ²⁰C. H. Depuy, L. G. Schnack, J. W. Hausser et W. Wiedemann, *Ibid.* **87**, 4006 (1965)
- ²¹C. H. Depuy, *Accounts Chem. Res.* **1**, 17 (1968)
- ²²U. Schöllkopf, K. Fellenberger, M. Patsch, P. v. R. Schleyer, T. Su et G. W. Van Dine, *Tetrahedron Letters* 3639 (1967)
- ²³D. B. Ledlie et E. A. Nelson, *Ibid.* 1175 (1969)
- ²⁴D. T. Clark et G. Smale, *Chem. Commun.* 868 (1969).
- ²⁵W. F. Sliwinski, T. M. Su et P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 133 (1972) et réf. citées
- ²⁶P. v. R. Schleyer, W. F. Sliwinski, G. W. van Dine, U. Schöllkopf, J. Paust et K. Fellenberger, *Ibid.* **94**, 125 (1972) et réf. citées
- ²⁷M. S. Baird, D. G. Lindsay et C. B. Reese, *J. Chem. Soc.* 1173 (1969)
- ²⁸C. W. Jefford, E. Huang Yen et R. Medary, *Tetrahedron Letters* 6317 (1966)
- ²⁹R. Fraisse-Jullien, C. Frejaville et V. Toure, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3725 (1966)
- ³⁰S. Beckmann et H. Gziger, *Chem. Ber.* **92**, 2411 (1959); voir aussi J. Meinwald, S. S. Labana et M. S. Chadha, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 582 (1963); et J. A. Berson et A. Remanick, *Ibid.* **83**, 4947 (1961)
- ³¹R. M. Roberts, R. G. Landolt, R. N. Greene et E. W. Heyer, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 1404 (1967).
- ³²J. Chatt, *Chem. Rev.* **48**, 7 (1951), et N. S. Zefirov, *Russ. Chem. Rev.* **34**, 527 (1965).
- ³³I. R. L. Barker dans *The Chemistry of Hydroxyl Group*, Part 1, p. 199, (S. Patai, ed.), Interscience, New York (1971)
- ³⁴H. C. Brown et P. Geoghegan, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 1522 (1967)
- ³⁵H. C. Brown et W. J. Hammar, *Ibid.* **89**, 1524 (1967)
- ³⁶H. C. Brown, J. H. Kawakami et S. Ikegami, *Ibid.* **89**, 1525 (1967)
- ³⁷S. Winstein, E. Grunwald et L. L. Ingraham, *Ibid.* **70**, 821 (1948)