

NOUVELLE SYNTHÈSE DE DIALKYL-1,2 ACÉTYLCYCLOPROPÈNES

Michel VIDAL, Eliane CHOLLET et Paul ARNAUD

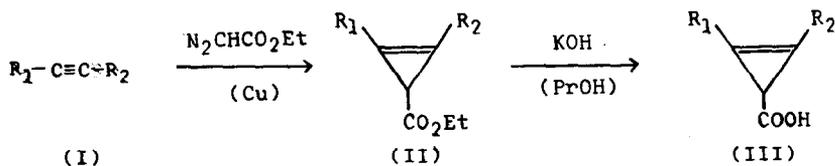
Faculté des Sciences de Grenoble
Laboratoire de Chimie Organique
38 - St. Martin d'Hères - France

(Received 29 December 1966)

Une étude en cours nous a conduits à envisager les différentes méthodes de synthèse des dialkyl-1,2 acétylcyclopropène-1 (IV). N. OBATA et I. MORITANI ont étudié l'addition de céto-carbènes sur les alcynes aromatiques (1) et obtenu les cétones cyclopropéniques correspondantes dont ils ont par ailleurs décrit les propriétés (2,3). Dans une publication récente (4), portant encore essentiellement sur des cétones cyclopropéniques aromatiques, ils signalent toutefois l'obtention du di-n-butyl-1,2 acétylcyclopropène-1 par réaction de la diazoacétone sur le décène-5. Ces derniers travaux nous incitent à publier les premiers résultats que nous avons obtenus dans la synthèse de tels composés par une voie différente : action du méthyl lithium sur les acides dialkyl-1,2 cyclopropène-1 carboxyliques.

a) Obtention des acides dialkyl-1,2 cyclopropène-carboxyliques (III)

R. BRESLOW (5) et A. D'YAKONOV (6) ont étudié la réaction du diazoacétate d'éthyle sur une triple liaison ; cette méthode constitue une excellente voie d'accès au système cyclopropénique et permet d'atteindre, par saponification de l'ester obtenu, l'acide cyclopropénique correspondant (III) :



- Ia : $R_1 = R_2 = n$ -propyle
 Ib : $R_1 =$ isopropyle, $R_2 = n$ -propyle
 Ic : $R_1 = R_2 =$ isopropyle
 Id : $R_1 = n$ -butyle, $R_2 =$ méthyle

La synthèse des esters (IIa, b, c, d) (dont, à notre connaissance, seul le premier était jusqu'ici connu) nous a permis de vérifier le caractère général de cette méthode de pontage des triples liaisons en série aliphatique. Les esters, isolés par distillation du mélange réactionnel, avec un rendement qui varie de 55 % pour le di- n -propyl-1,2 cyclopropène-1 carboxylate d'éthyle (IIa) à 30 % dans le cas du di-isopropyl-1,2 cyclopropène-1 carboxylate d'éthyle (IIc), présentent dans l'infrarouge des vibrations $\nu_{C=C}$ (1905-1896 cm^{-1}) et $\nu_{C=O}$ (1728-1725 cm^{-1}) très caractéristiques ; les mesures physiques et en particulier les spectres de RMN confirment les structures proposées.

Les acides cyclopropéniques (IIIa, b, c, d) sont obtenus par saponification directe des esters (II) qu'il n'est pas indispensable d'isoler (7).

Le mode opératoire global est le suivant : on ajoute très lentement (10 heures environ) 0,35 mole de diazoacétate d'éthyle à 0,4 g de poudre de cuivre en suspension dans 0,35 mole d'alcyne porté au reflux et agité sous atmosphère d'azote ; le reflux est maintenu pendant 1 heure après la fin de l'addition. Après filtration du cuivre, on ajoute au mélange réactionnel 80 g de potasse en solution dans 150 ml de n -propanol ; la solution portée au reflux pendant 5 heures est ensuite traitée de la manière habituelle ; l'acide est isolé par distillation.

Seul IIIa est, à notre connaissance, décrit dans la littérature

Acide di- n -propyl-1,2 cyclopropène-1 carboxylique (IIIa)

Rdt=55 % ; $E_{b,0,6}=101^\circ$; $n_D^{20}=1,4590$; IR : $\nu_{C=C}=1909$ cm^{-1} , $\nu_{C=O}=1693$ cm^{-1}
 RMN : 6H à 0,99 (triplet), 4H à 1,52 (multiplet), 1H à 1,95 (singlet)
 4H à 2,42 (triplet)

Acide isopropyl-1 n -propyl-2 cyclopropène carboxylique (IIIb)

Rdt=36 % ; $E_{b,0,7}=94^\circ$; $n_D^{20}=1,4545$; IR : $\nu_{C=C}=1903$ cm^{-1} , $\nu_{C=O}=1692$ cm^{-1}
 RMN : 9H à 0,97 (triplet) et 1,15 (doublet), 2H à 1,54 (multiplet),
 1H à 1,96 (singlet), 3H à 2,3-4 (triplet à 2,40 + heptet).

Acide di-isopropyl-1,2 cyclopropène-1 carboxylique (IIIc)

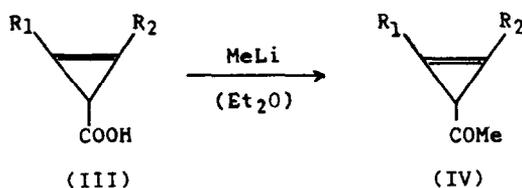
Rdt=30 % ; $E_{b,0,5}=90^\circ$; $F=47,5^\circ$ (pentane) ; IR : $\nu_{C=C}=1899$ cm^{-1}
 $\nu_{C=O}=1692$ cm^{-1} ; RMN : 12H à 1,18 (doublet), 1H à 1,98 (singlet),
 2H à 2,73 (heptet)

Acide méthyl-1 n-butyl-2 cyclopropène-1' carboxylique (III d)

Rdt=30 % ; la purification de cet acide par distillation s'est avérée imparfaite (CPV), les spectres de RMN et IR sont cependant en accord avec la structure proposée : $\nu_{C=C}$ = 1913 cm^{-1} , $\nu_{C=O}$ = 1689 cm^{-1} , RMN : 3H à 0,96 (triplet), 4H à 1,2-1,8 (multiplet), 1H à 2 (singulet), 3H à 2,12 (singulet), 3H à 2,47 (triplet).

b) Obtention des dialkyl-1,2 acétylcyclopropènes (IV)

Les acides (IIIa, b, c) ont été soumis à l'action du Méthyllithium. A notre connaissance un tel réactif n'a été utilisé en série cyclopropénique que dans des réactions de métallation (8) :



A une solution de 0,06 mole d'acide (III) dans 30 à 70 ml d'éther, préalablement portée au reflux, on ajoute lentement 0,15 mole de méthyllithium en solution dans 120 ml d'éther ; l'addition du méthyllithium maintient le mélange réactionnel au reflux. Après traitement par une solution saturée de chlorure d'ammonium la cétone est isolée par distillation. Les rendements, calculés à partir de l'acide cyclopropénique, varient de 50 à 70 %.

Di-n-propyl-1,2 acétylcyclopropène-1 (IVa)

$Eb_{1,4}$ = 63-64° ; n_D^{20} = 1,4540 ; DNP, F = 127,5° ; RMN : 6H à 0,97 (triplet), 4H à 1,60 (multiplet), 3H à 1,82 (singulet), 1H à 2,17 (singulet), 4H à 2,40 (triplet)

n-propyl-1 isopropyl-2 acétylcyclopropène-1 (IVb)

$Eb_{1,6}$ = 72° ; n_D^{20} = 1,4495 ; DNP, F = 128 ; RMN : 9H à 0,98 (triplet) et 1,14 (doublet), 2H à 1,60 (multiplet), 3H à 1,81 (singulet), 1H à 2,18 (singulet), 3H à 2,25-3 (triplet à 2,41 + heptet)

Di-isopropyl-1,2 acétylcyclopropène-1 (IVc)

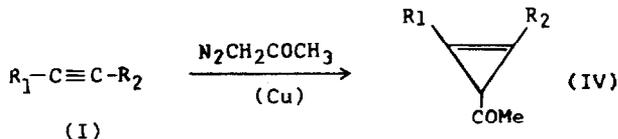
$Eb_{2,5}$ = 63° ; n_D^{20} = 1,4480 ; DNP, F = 132 ; RMN : 12H à 1,15 (doublet), 3H à 1,82 (singulet), 1H à 2,20 (singulet), 2H à 2,73 (heptet)

Ces cétones présentent en IR des vibrations $\nu_{C=C}$ à 1904-1894 cm^{-1} et $\nu_{C=O}$ à 1685-1689 cm^{-1} . La structure cyclopropénique des 2,4-DNP a été vérifiée par RMN.

Les signaux RMN sont donnés en ppm (CCl₄, TMS) (dans le cas des acides la position du signal correspondant au groupe OH n'est pas indiquée).

Remarque

La synthèse directe des dialkyl-1,2 acétylcyclopropènes (IV) par action de la diazoacétone sur un dialkylacétylène semblait à priori très attrayante, et nous avons tout d'abord tenté de la mettre en oeuvre :



La diazoacétone est décomposée thermiquement en présence de poudre de cuivre : à 0,1 mole de l'alcyne (Ia,b,c) en solution dans le diglyme et portée à 90-100°C on ajoute lentement 0,1 mole de diazoacétone. Après filtration on isole, par distillation du mélange réactionnel, des traces de cétones cyclopropéniques (IVa, b, c) identiques aux composés carbonylés préparés précédemment. Le dosage de ces cétones, effectué par CPV sur le mélange réactionnel brut, par la méthode de l'étalon interne et étalonnage préalable, a donné les résultats qui suivent :

<u>Alcynes pontés</u>	<u>Rdt en acétyl-3 cyclopropène-1</u>
Ia	IVa: 5 %
Ib	IVb: 7 %
Ic	IVc: 3 %

Ces résultats sont donc en accord avec les travaux de N. OBATA et I. MORITANI, qui obtiennent par la même méthode le di-n-butyl-1,2 acétylcyclopropène-1 avec un rendement de 2,5 %.

L'action du méthyllithium sur les acides cyclopropéniques semble donc constituer une bien meilleure voie d'accès aux dialkyl-1,2 acétylcyclopropène-1.

Une étude des propriétés et de la réactivité de ces cétones, et d'autres composés carbonylés cyclopropéniques, est en cours.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) I. MORITANI et N. OBATA, Tetrahedron Letters **32**, 2817, 1965
- (2) N. OBATA et I. MORITANI, Tetrahedron Letters **14**, 1503, 1966
- (3) N. OBATA et I. MORITANI, Bull. Chem. Soc. Japan **39**, 2250, 1966
- (4) N. OBATA et I. MORITANI, Bull. Chem. Soc. Japan **39**, 1975, 1966
- (5) a) R. BRESLOW et M. BATTISTE Chem. Ind. 1143, 1958

- b) R. BRESLOW, R. WINTER, M. BATTISTE J. Org. Chem. 24, 415, 1959
- (6) I. A. D'YAKONOV, M. I. KOMENDANTOV, I. GOKHMANOVA, 1953 ; b) I.A. D'YAKONOV
M. I. KOMENDANTOV, I. GOKHMANOVA, R. KOSTOKOV, J. Gen. Chem. USSR 29,
3809, 1959 (et références citées)
- (7) I. A. D'YAKONOV et coll..., Zhur Obshchei Khim, 29, 3848, 1959
- (8) G. L. CLOSS et L. E. CLOSS, J. amer. chem. Soc. 85, 89, 1963