

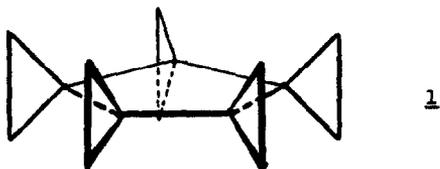
ETUDE DES ROTANES (I)

Le Pentacyclopropylidène  
(pentaspiro[2.0.2.0.2.0.2.0.2.0]pentadécane)

J.L. RIPOLL et J.M. CONIA  
Laboratoire d'Etude des Carbocycles  
Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S.  
Faculté des Sciences de CAEN.

(Received in France 3 February 1969; received in UK for publication 7 February 1969)

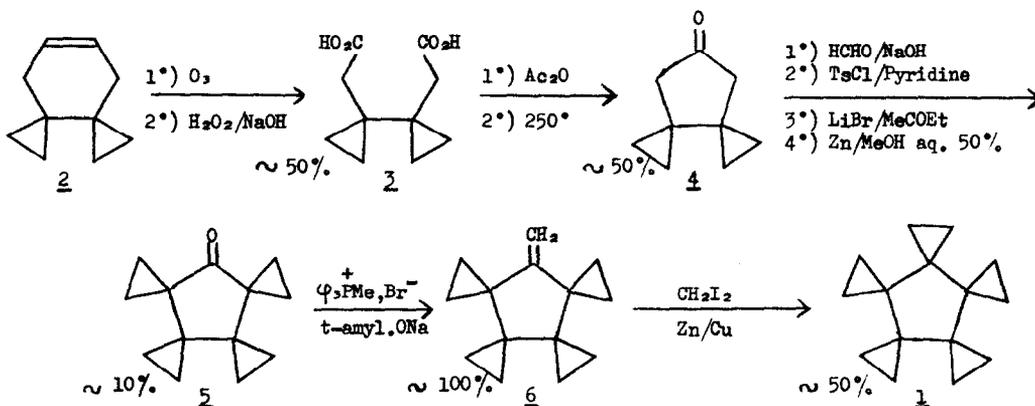
Nous avons entrepris la synthèse et l'étude structurale et chimique des cycles carbonés polycyclopropylspiraniques, notamment ceux dont chaque carbone du cycle central fait également partie d'un cycle cyclopropanique. Ces types de composés  $\left( \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array} \right)_n$ , inconnus jusqu'ici, sont susceptibles de présenter une certaine délocalisation électronique. Leur structure rappelant celle d'une roue à aubes, nous proposons pour eux le nom de "rotanes". La synthèse et quelques propriétés physiques du pentacyclopropylidène (1) font l'objet de cette communication.



Le dispiro[2.0.2.4]décène-8 (2), préparé selon (<sup>1</sup>), conduit par ozonolyse oxydante au diacide 3, F 163-165° ; ce dernier, par reflux dans Ac<sub>2</sub>O, puis pyrolyse à 250°, donne une cétone : la dispiro[2.0.2.3]nonanone-8 (4) ; F 74-75° ;  $\nu_{\text{C=O}}$  1746 cm<sup>-1</sup> ;  $\lambda_{\text{max}}$  279,3 nm (25)(i) - 287,6 nm (33) - 297,7 nm (36) - 308,7 nm (31) - 320,5 nm (17) ;  $\delta$  0,48 ppm (d)(J 2 Hz)(8 H) et 2,58 ppm (s)(4 H).

La condensation alcaline de 4 avec quatre moles de formaldéhyde, suivie du passage au tétratosylate, puis au tétrabromure correspondant, conduit, après réduction de ce dernier par le zinc - selon la méthode mise au point dans ce laboratoire (<sup>2</sup>) - à une nouvelle cyclopentanone : la tétraspiro[2.0.2.0.2.0.2.0.1]tridécanone-13 (5) ; F 87-89° ;  $\nu_{\text{C=O}}$  1717 cm<sup>-1</sup> ;  $\delta$  0,20 ppm (s)(8 H) et  $\delta$  0,53 et 1,04 ppm (deux multiplets symétriques)(4 H + 4 H) ; le spectre UV de 5 [ $\lambda_{\text{max}}$  209,5 nm (3070) et 245 nm (435)(i)] révèle une position anormalement basse, dans les  $\lambda$ , du maximum de transition  $n \rightarrow \pi^*$  du carbonyle, par comparaison avec ceux de 7 (<sup>2</sup>) et de 4.

Par réaction de Wittig avec le bromure de méthyltriphénylphosphonium et le t-amylate de sodium, selon (<sup>3</sup>), la cétone 5 est convertie en l'oléfine 6 ;  $\delta$  0,04 ppm (s)(8 H) - 0,48 et 0,59 ppm (2 triplets symétriques)(J 2 Hz)(4 H + 4 H) et 4,03 ppm (s)(2 H) ; cette oléfine, traitée par CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> - Zn/Cu, conduit finalement au pentacyclopropylidène (1), facilement isolé par CPV. Son spectre de masse (haute résolution) donne M<sup>+</sup> 200,1567 (calculé pour C<sub>15</sub>H<sub>20</sub> : 200,1565).



### Caractéristiques du pentacyclopropylidène (1) ( $C_5H_8$ )

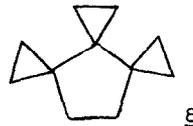
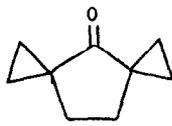
$F \sim 28^\circ$

Comportement thermique (tube scellé) : inchangé après 1 h à  $300^\circ$  ; décomposé vers  $350^\circ$ .

Spectre IR : trois bandes caractéristiques — les plus intenses — à  $1008\text{ cm}^{-1}$  et à  $3000$  et  $3070\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{C-H}$  symétrique et asymétrique).

Spectre UV : structure fine "aromatique" :  $\lambda_{max}$   $250,3\text{ nm}$  (71)(i) -  $256,9\text{ nm}$  (69) -  $262,7\text{ nm}$  (66) -  $269,1\text{ nm}$  (55) -  $276,1\text{ nm}$  (40).

Spectre de RMN : un signal unique :  $\delta +0,04\text{ ppm}$  (s) ;  $J_{C-H}$   $160\text{ Hz}$  ; on notera que ce signal apparaît à champ plus faible que celui ( $\delta -0,08\text{ ppm}$ ) des protons du cycle en C, médian du trispirane 8 (celui-ci sera décrit ultérieurement).



**Nota** — Tous les composés rapportés ci-dessus ont donné des analyses élémentaires ou des déterminations de masse en accord avec leur formule moléculaire.

— On a utilisé des échantillons liquides (sans solvant) ou solides (pastilles KBr) pour les spectres IR, des solutions dans le cyclohexane pour les spectres UV, et dans  $CCl_4$ , avec  $SiMe_4$  comme référence interne, pour les spectres de RMN (la mesure du couplage  $J_{C-H}$  de 1, effectuée à  $100\text{ MHz}$ , est due à l'obligeance du Professeur D. GAGNAIRE, C.E.N.G., GRENOBLE).

### REFERENCES

- (<sup>1</sup>) - J. ALTMAN, E. BABAD, J. PUCKNAT, N. RESHEF et D. GINSBURG, *Tetrahedron*, **24**, 975 (1968).
- (<sup>2</sup>) - P. LERIVEREND et J.M. CONIA, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 116 (1966)
- (<sup>3</sup>) - J.M. CONIA et J.C. LIMASSET, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1936 (1967)