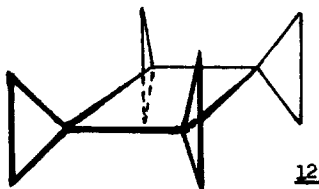


ETUDE DES ROTANES (II)  
Le Tétracyclopropylidène  
(Tétraspéro[2.0.2.0.2.0.2.0] dodécane)

par J.M. CONIA et J.M. DENIS  
Laboratoire d'Etude des Carbocycles  
Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S.  
Université de CAEN.

(Received in France 31 July 1969; received in UK for publication 1 August 1969)

Après la synthèse et la description d'un premier rotane : le pentacyclopropylidène (<sup>1</sup>), nous exposons ici les résultats de quelques travaux analogues concernant le rotane de squelette cyclobutanique : le tétracyclopropylidène (12).



12

L'électrolyse dans le méthanol de l'hémi-ester éthylique de l'acide cyclopropanedicarboxylique-1,1 (1) conduit au diester bicyclopropanedicarboxylique-1,1' (2) :  $E_{b20}$  129° ;  $\nu_{C=O}$  1723  $cm^{-1}$  ;  $\nu_{C-H}$  cyclopropanique 3090  $cm^{-1}$  ;  $\delta$  0,56 et 1,12 ppm (deux multiplets symétriques)(4 H + 4 H),  $\delta$  1,2 ppm

(t)(J 7 Hz)(6 H) et  $\delta$  4,09 ppm (q)(4 H). La réaction de 2, dans le toluène bouillant, avec 4 at.gr. de Na et  $ClMe_3Si$  en gros excès selon (<sup>2,3</sup>), donne le bis-triméthylsiloxy-cyclobutène correspondant (3) :  $E_{b20}$  122-123°. L'action de l'eau sur 3, à température ordinaire, donne la triméthylsiloxy-cyclobutanone (4) :  $E_{b20}$  116° ;  $\nu_{C=O}$  1780  $cm^{-1}$ ,  $\nu_{C-H}$  3078  $cm^{-1}$  ;  $\delta$  0,08 ppm (s)(9 H),  $\delta$  0,08 à 1,35 ppm (multiplet)(8 H),  $\delta$  4,75 ppm (s)(1 H) ; par contre l'hydrolyse totale de 3 ou celle de 4 (3 h à reflux dans l'acétone aqueuse) donne l'hydroxycyclobutanone 5 : F 60-61° ;  $\nu_{OH}$  3290  $cm^{-1}$ ,  $\nu_{C-H}$  3076  $cm^{-1}$  ;  $\nu_{C=O}$  1780  $cm^{-1}$  ;  $\delta$  0,00 à 1,71 ppm (multiplet)(8 H),  $\delta$  4,68 ppm (s)(1 H),  $\delta$  4,80 ppm (s)(1 H)

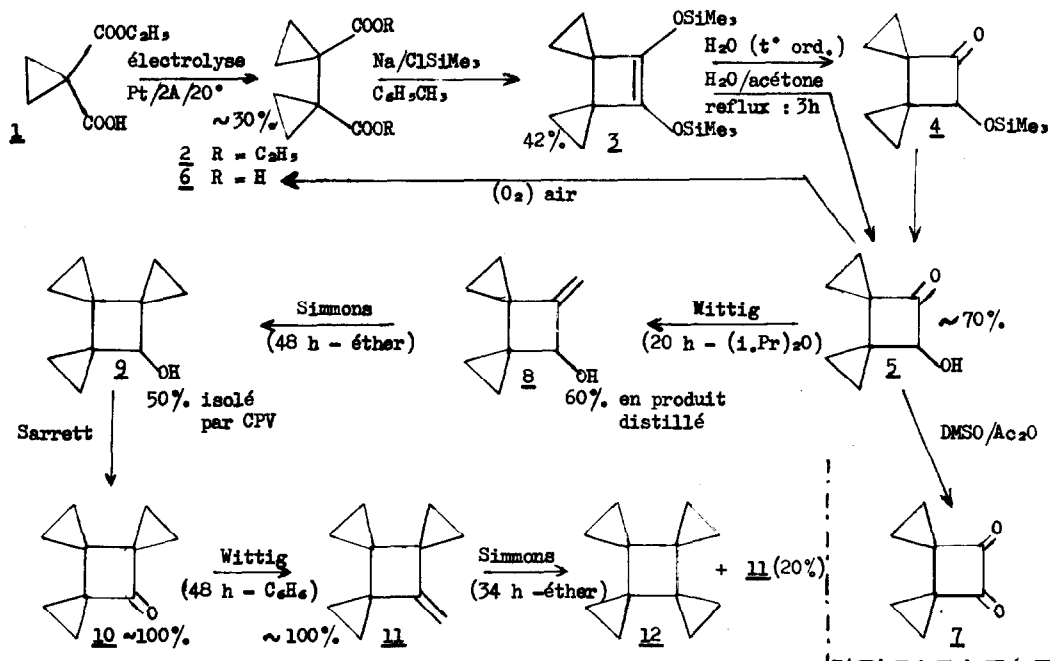
Cette acyloïne 5, laissée à l'air plusieurs jours, sans précautions particulières, subit totalement la coupure oxydante en le diacide d'ouverture 6 (F 258°) identifié par saponification du diester 2. Par contre, l'oxydation de 5 dans  $DMSO-Ac_2O$  selon (<sup>4</sup>) donne la dispiro[2.0.2.2]octanedicéne-7,8 (7), solide jaune, dont la bande  $\nu_{C=O}$  a une structure fine remarquable : 1842 (f), 1818 (m), 1795 (F), 1785 (F), 1768 (F), 1738 (m) et 1680  $cm^{-1}$  (f) ;  $\delta$  1,00 et 1,50 ppm (deux multiplets symétriques)(4 H + 4 H) ;  $\lambda_{max}$  470 nm (45) et 439 nm (12) (sur les spectres UV de telles diones voir (<sup>5b</sup>) et (<sup>6</sup>)). Les propriétés remarquables de cette dione feront l'objet d'une autre publication.

Par réaction de Wittig avec  $[(C_6H_5)_3PCH_2]^+ Br^-$  et le t-amylate de Na selon (<sup>3</sup>), l'acyloïne 5 est transformée en le méthylène-cyclobutanol (8) :  $E_{b20}$  55° ;  $\nu_{O-H}$  3320  $cm^{-1}$ ,  $\nu_{C-H}$  3063  $cm^{-1}$ ,  $\nu_{C-O}$  1678  $cm^{-1}$  ;  $\delta_{C-H}$  872  $cm^{-1}$  ;  $\delta$  de -0,17 à +1,60 ppm (multiplet)(8 H),  $\delta$  2,12 ppm (s)(1 H),  $\delta$  4,53 (t)(J 2 Hz)(1 H),  $\delta$  4,41 ppm et 4,81 ppm (2 H oléfiniques).

Cette oléfine (8), par réaction de Simmons-Smith, conduit au trispiro[2.0.2.0.2.1]décaneol-10 (9) : F 72° ;  $\nu_{O-H}$  3300  $cm^{-1}$  ;  $\delta$  de -0,28 à +1,50 ppm (multiplet)(12 H),  $\delta$  1,83 ppm (s - disparition par deutération),  $\delta$  4,18 ppm (s)(1 H). Par action du complexe  $CrO_3/Pyridine$  sur 9, on obtient la trispiro[2.0.2.0.2.1]décaneol-10 (10) : F 69-71° ;  $\nu_{C-H}$  3072 et 3060  $cm^{-1}$ ,  $\nu_{C=O}$  1763  $cm^{-1}$  ;

$\delta$  3,5 ppm (s)(4 H),  $\delta$  0,73 et 1,18 ppm (2 multiplets symétriques)(4 H + 4 H) ;  $\lambda_{\max}$  209,5 nm (1125), 278 - 290 nm (56) avec 296 nm (30)(i).

Par nouvelle réaction de Wittig (<sup>2</sup>), la cyclobutanone 10 est convertie en le méthylènegcyclobutane correspondant (11): F 49-51° ;  $\nu_{C=O}$  1660  $cm^{-1}$  ;  $\delta$  0,14 ppm (s)(4 H),  $\delta$  0,53 et 0,68 ppm (deux multiplets symétriques)(4 H + 4 H) et  $\delta$  4,21 ppm (s)(2 H). Enfin par une nouvelle réaction de Simmons sur 11, on obtient le rotane cherché : le tétracyclopropylidène (12).



**Caractéristiques du tétracyclopropylidène (12)(C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>)** - F 76-78° - Comportement thermique (tube scellé) : inchangé après 1 h à 300° (recristallise par refroidissement), décomposé vers 350° - Spectre IR : bandes fortes à 1002, 2980 et 3056  $cm^{-1}$  des cyclopropanes et 880, 923 et 950  $cm^{-1}$ . - Spectre UV : contrairement au rotane supérieur : le pentacyclopropylidène (<sup>1</sup>), la structure "fine" à 250-280 nm se réduit à un léger maximum 270,5 nm (34) et un point d'inflexion 281 nm (25) s'appuyant tous deux sur une bande dont le maximum est situé aux  $\lambda$  inférieures - Spectre de RMN : signal unique à  $\delta$  +0,13 ppm(s).

#### REFERENCES

- (<sup>1</sup>) - J. L. Ripoll et J.M. Conia - Tetrahedron Letters, 12, 979 (1969).
- (<sup>2</sup>) - U. Schräpler et K. Rühlmann - Chem. Ber., 97, 1383 (1964).
- (<sup>3</sup>) - a) J.J. Bloomfield - Tetrahedron Letters 5, 587 (1968) - b) J. amer. chem. Soc. 90, 5625 (1968).
- (<sup>4</sup>) - J.D. Albright et L. Goldman - J. amer. chem. Soc. 87, 4214 (1965) ; 89, 2416 (1967).
- (<sup>5</sup>) - J.M. Conia et J.C. Limasset - Bull. Soc. chim. Fr. 1936 (1967).
- (<sup>6</sup>) - Ae de Groot, D. Oudman et Hans Wynberg - Tetrahedron Letters, 20, 1529 (1969).

**Nota :** Les spectres UV ici décrits ont été réalisés sur des échantillons en solution dans le cyclohexane, et les spectres de RMN, avec un Varian A-60, dans CCl<sub>4</sub>, avec SiMe<sub>4</sub> comme référence externe ; les spectres IR ont été enregistrés sur des échantillons solides (pastilles KBr) pour 9 et 12, en film pour 2, 3, 4 et 8, et dans CCl<sub>4</sub> pour 7, 10 et 11.