

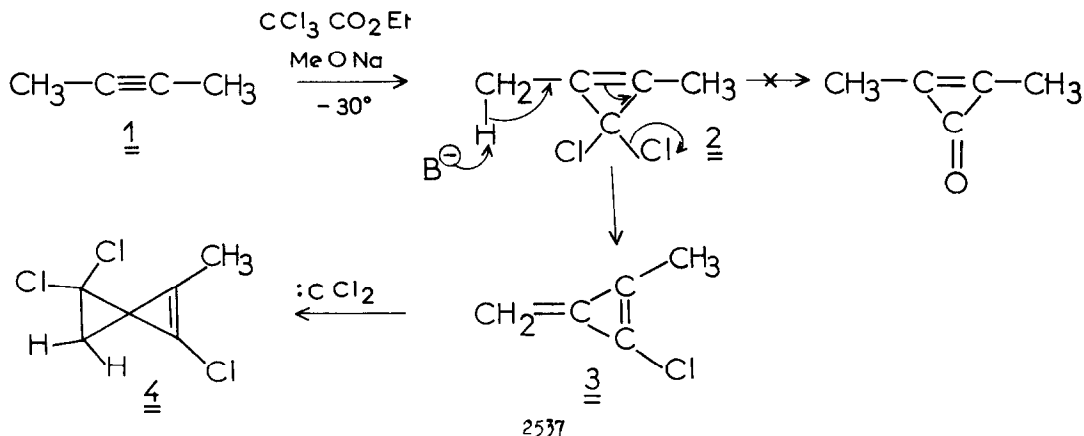
# SYNTHESE DE PRODUITS SPIROPENTANIQUES CHLORES.

J.P.ZAHRA et B.WAEGELL

Laboratoire de Stéréochimie, Associé au CNRS, Faculté des Sciences de Marseille St-Charles, 3 Place Victor-Hugo, 13 MARSEILLE (FRANCE).

(Received in France 21 April 1970; received in UK for publication 21 May 1970)

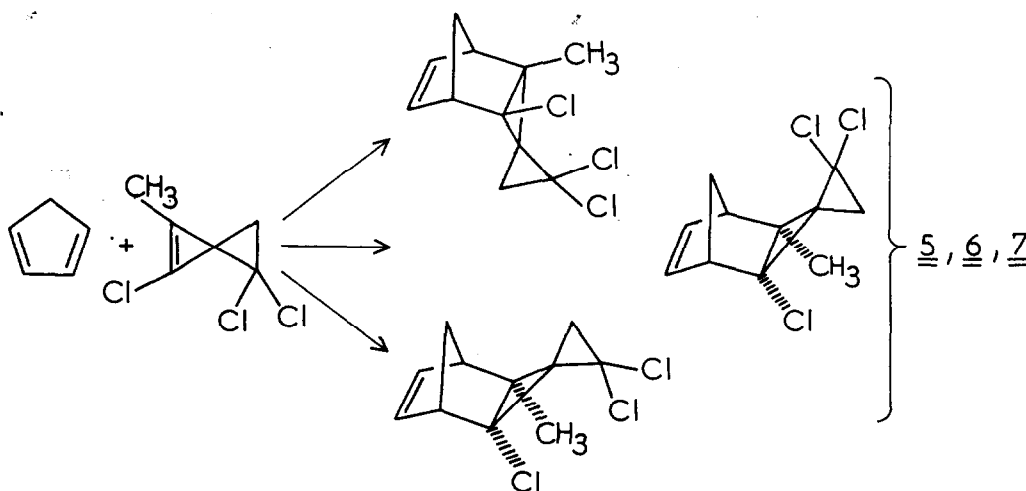
Par addition de dichlorocarbène sur le butyne-2, nous avons obtenu le dérivé 4 qui est un précurseur potentiel du spiropentadiène de DEWAR (1). Le but initial de ce travail était une synthèse générale de systèmes bicycliques pontés (2). Nous souhaitions donc éviter la formation de cyclopropénone tout en ayant le meilleur rendement possible en dérivé cyclopropénique, ce qui dépend de la source de carbène et de l'acétylénique choisi (3-5). L'addition de dichlorocarbène, préparé par décomposition du trichloracétate d'éthyle (870 g, 4 moles) par le méthylate de sodium (270 g, 5 moles) dans le pentane (2000 cm<sup>3</sup>) à -30°C, sur le butyne-2 1 (54 g, 1 mole) (6) donne par distillation sous pression réduite, un composé 4 (Eb<sub>O,15</sub> = 26°, 30 g, Rdt = 16%) et non pas le dérivé cyclopropénique 2 attendu. La structure 4 est attribuée au produit isolé sur la base des arguments suivants : détermination de masse (7), IR<sub>CCl<sub>4</sub></sub> : pas de bande à 1657 cm<sup>-1</sup>, 1850 cm<sup>-1</sup> et 1860 cm<sup>-1</sup> qui correspondraient à la diméthylcyclopropénone (3) ; par contre, on trouve des bandes à 1830 cm<sup>-1</sup> (double liaison cyclopropénique disubstituée) (8), à 1020 cm<sup>-1</sup> (bande de vibration du cycle cyclopropanique) (9) et à 690 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>C-Cl</sub>). RMN<sub>CCl<sub>4</sub></sub> δ = 1,77 ppm, singulet



correspondant à deux protons cyclopropaniques équivalents déblindés par les deux chlores géminés voisins  $\delta = 2,17$  ppm, singulet dû au méthyle sur double liaison (3).

La formation du composé spiranique 4 peut être expliquée de la façon suivante : le dichloro-2,2 diméthyl-1,3 cyclopropène 2 serait effectivement le premier composé formé lors de la décomposition du trichloracétate d'éthyle par le méthylate de sodium en présence de 1, mais la base forte provoque une réaction d'élimination concertée, facilitée par le fait que les hydrogènes des deux méthyles de 2 sont allyliques (10,11). L'addition d'un deuxième dichlorocarbène sur le dérivé 3 ainsi formé conduit à 4.

La structure de 4 a été confirmée par la formation d'adduits cristallisés avec le cyclopentadiène (deux jours à température ambiante). Après traitement habituel, on isole par chromatographie en phase vapeur (Apiézon 30%, 3 m, 135°) trois produits : 5 (10%) (7),  $\text{RMN}_{\text{CCl}_4}$  :  $\delta = 6,6$  ppm : 2H vinyliques (t) ;  $\delta = 3,23$  ppm : 1H (m) ;  $\delta = 3,0$  ppm : 1H (m) protons de tête de pont ;  $\delta = 1,6$  ppm : 2H (s) protons cyclopropaniques ;  $\delta = 1,5$  ppm (m) méthylène du pont ;  $\delta = 1,1$  ppm : 3H (s) méthyle, 6 (40%) (7),  $\text{RMN}_{\text{CCl}_4}$  :  $\delta = 6,4$  ppm : 2H (t) ;  $\delta = 3,25$  ppm : 1H (m) ;  $\delta = 2,90$  ppm : 1H (m) ; centré sur  $\delta = 2,3$  ppm (système AB perturbé) ;  $\delta = 1,4$  ppm : 2H (s) ;  $\delta = 1,32$  ppm : 3H (s) et 7 (50%) (7),  $\text{RMN}_{\text{CCl}_4}$  :  $\delta = 6,1$  ppm : 2H (t) ;  $\delta = 3,2$  ppm : 1H (m) ;  $\delta = 2,85$  ppm : 1H (m) ;  $\delta = 1,73$  ppm (s) ;  $\delta = 1,65$  ppm (s) centré sur 2,1 ppm (système AB perturbé) ;  $\delta = 1,55$  ppm : 3H (s). Les spectres infrarouge de ces trois composés sont très peu différents. On observe pour chacun d'eux une bande à  $3075 \text{ cm}^{-1}$  et  $1020 \text{ cm}^{-1}$  (présence de cycle cyclopropanique) (9).



Les structures 5, 6 et 7 ont été attribuées aux trois produits ainsi obtenus sans qu'il soit néanmoins possible à l'heure actuelle d'attribuer une stéréochimie définie à chacun d'entre eux. Celle-ci est actuellement en cours d'étude. Par ailleurs, des expériences sont effectuées pour tenter d'isoler l'intermédiaire 3.

Nous remercions le Professeur HELLMANN et la Société HULS (MARL, Allemagne) pour la fourniture gracieuse d'abondants échantillons de butyne-2. Nos remerciements vont également aux Professeurs A.DREIDING (Zürich), M.HANACK (Tübingen) et M.BERTRAND (Marseille) pour d'utiles discussions.

#### REFERENCES

- (1) N.C.BAIRD, M.J.S.DEWAR, J.Am.Chem.Soc., 89, 3966 (1967)
- (2) J.P.ZAHRA, B.WAEGELL, travaux non publiés
- (3) R.BRESLOW, L.J.ALTMAN, J.Am.Chem.Soc., 88, 504 (1966)
- (4) R.BRESLOW, T.EICHER, A.KREBS, R.A.PETERSON, J.POSNER, J.Am.Chem.Soc., 87, 1320 (1965)
- (5) F.NERDEL, J.BUDDRUS, J.WINDHOFF, W.BRODOWSKI, D.KLAMANN, K.ULM, Ann.Chem., 710, 77 (1967)
- (6) W.E.PARHAM, E.E.SCHWEIZER, J.Org.Chem., 24, 1733 (1959)
- (7) Pour les produits 4 à 7, les déterminations exactes de masse ont été effectuées sur un appareil MS-9 ou sur appareil varian MAT,CH<sub>5</sub> opérant avec une résolution voisine de 8000. Dans chaque cas, on a pu mettre en évidence la présence de trois chlores et on a fait la détermination exacte de la masse. Pour celle-ci, la précision n'est pas parfaite ( < 200 ppm) à cause sans doute de l'instabilité des produits, cependant toujours introduits à température ordinaire
- (8) G.L.CLOSS, Advances in Alicyclic Chemistry, Edited by H.HART et G.J.KARBATSOS, Vol.I, page 53, Academic Press, New-York, 1966
- (9) A.BEZAGUET, Thèse Marseille, Février 1967  
L.J.BELLAMY "The infrared spectra of complex molecules" J.Wiley and Sons Inc., New-York 1962, Chapitre 1
- (10) E.V.DEHMLOV, Tetrahedron Letters, 4003 (1965)
- (11) E.V.DEHMLOV, Chem.Ber., 101, 410 (1968)