

ADDITIONS CONJUGUEES D'ORGANOCUPRATES SUR DES BICYCLO[3,1,0]HEXEN-3 ONES-2

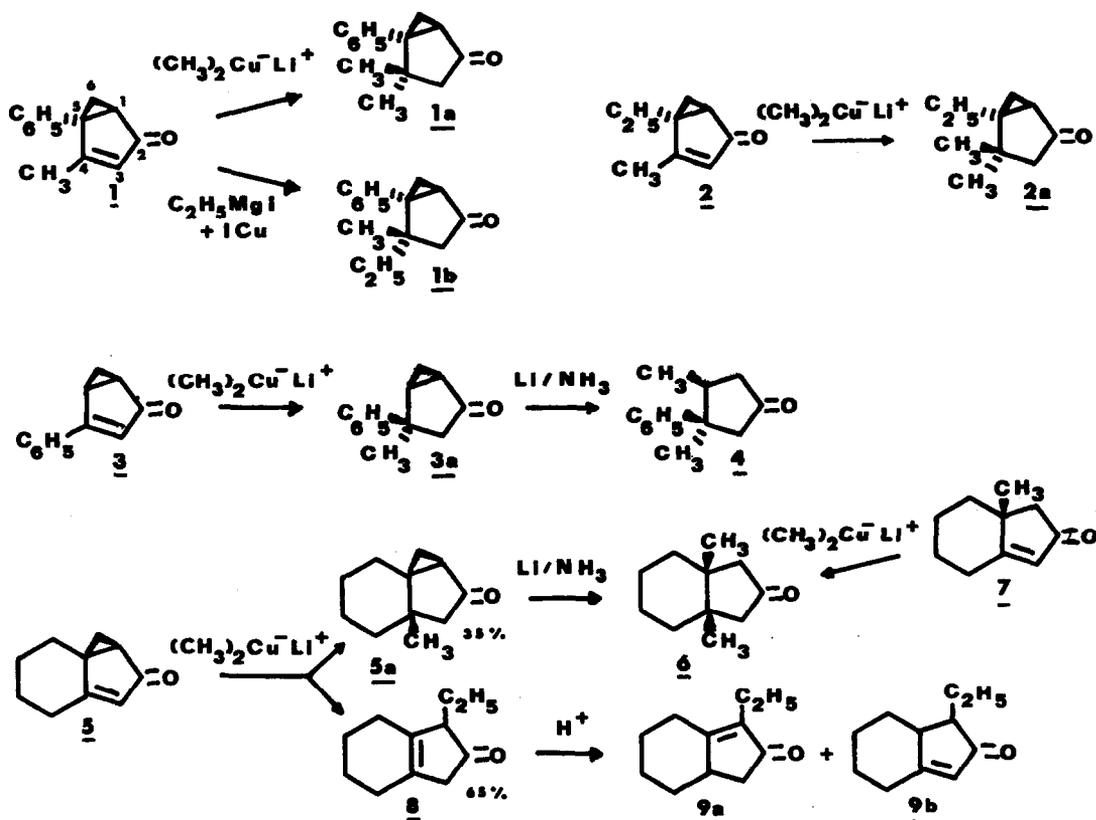
par C. FREJAVILLE et R. JULLIEN

Laboratoire de Chimie Structurale Organique - Université Paris-Sud

Centre d'Orsay - 91

(Received in France 29 April 1971; received in UK for publication 3 May 1971)

Les organomagnésiens en présence de sels de cuivre, ou les organocuprates, réagissent sur les énones pour conduire à des produits d'addition-1,4<sup>1 à 9</sup>. Afin d'évaluer, dans cette réaction, le rôle du cyclopropane, nous l'avons appliquée à quatre bicyclo[3,1,0]hexen-3 ones-2<sup>10</sup>. Les résultats obtenus sont schématisés ci-dessous :



Traitées par le diméthylcuprate de lithium dans l'éther, les méthyl-4 phényl-5, méthyl-4 éthyl-5 et phényl-4 bicyclo[3,1,0]hexen-3 ones-2, **1**, **2** et **3** conduisent sélectivement aux dérivés d'addition-1,4 : **1a**, **2a** et **3a**. Leur structure est confirmée par les données spec-

trales ; I.R. :  $\nu_{\text{C=O}}^{\text{CCl}_4} = 1730 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$  → bicyclo[3,1,0]hexanone-2 ; masse :  $M^+$  conforme à la masse moléculaire ; R.M.N. : singulet attribuable au groupement méthyle introduit. La stéréochimie d'addition du cuprate est précisée :

- pour la cétone 1, par comparaison, en R.M.N., du produit 1a [ $\delta_{\text{CH}_3} = 55$  et  $74 \text{ Hz (CCl}_4)$ ,  $\delta_{\text{CH}_3} = 41,5$  et  $51,5 \text{ Hz (C}_6\text{H}_6)$  ;  $\Delta : \delta_{\text{CCl}_4} - \delta_{\text{C}_6\text{H}_6} = 13,5$  et  $22,5$ ] et du produit 1b [ $\delta_{\text{CH}_3} = 72,5 \text{ Hz (CCl}_4)$ ,  $51 \text{ Hz (C}_6\text{H}_6)$  ;  $\Delta = 21,5$ ] obtenu à partir de la cétone 1 par action de l'iodure d'éthylmagnésium en présence d'iodure de cuivre.

- pour la cétone 3, après réduction par le lithium dans l'ammoniac liquide puis comparaison, en R.M.N., de la cyclopentanone 4 obtenue [ $\delta_{\text{CH}_3} = 44,5 \text{ Hz (CCl}_4)$ ,  $26,5 \text{ Hz (C}_6\text{H}_6)$  ;  $\Delta = 18$ ] avec les phényl-3 diméthyl-4,4 et phényl-3 méthyl-4 cyclopentanones<sup>12</sup>.

La tricyclo [4,4,0,<sup>1,3</sup>]decen-5 one-4, 5, toujours en présence de diméthylcuprate de lithium, conduit à deux produits, la méthyl-6 tricyclo[4,4,0,<sup>1,3</sup>]décanone-4, 5a, et l'éthyl-1 hydrinden-8,9 one-2, 8. La structure et la stéréochimie de la cétone 5a [ $\delta_{\text{CH}_3} = 69 \text{ Hz (CCl}_4)$ ,  $47,5 \text{ Hz (C}_6\text{H}_6)$  ;  $\nu_{\text{C=O}}^{\text{CCl}_4} = 1727 \text{ cm}^{-1}$ ] est précisée, après réduction dans l'ammoniac liquide, d'une part, en comparant le spectre de R.M.N. de la cétone 6 obtenue [ $\delta_{\text{CH}_3} = 62 \text{ Hz (CCl}_4)$ ,  $41 \text{ Hz (C}_6\text{H}_6)$ ,  $L^* - \text{largeur à mi-hauteur relative}^{13} = 0,20 \text{ Hz}$ ] avec ceux des méthyl-8 hydrindanones-2 cis et trans<sup>14</sup>, d'autre part, en mettant en évidence la formation d'un mélange d'alcools isomères [ $\delta_{\text{CH}_3}^{\text{CCl}_4} = 50$  et  $57 \text{ Hz}$ ] dans le produit de réduction de 6 par les hydrures métalliques (la cétone de jonction trans conduirait à un seul alcool) et enfin, par l'obtention de 6 [ $\nu_{\text{C=O}}^{\text{CCl}_4} = 1747 \text{ cm}^{-1}$ ] à partir de la méthyl-9 hydrinden-1 one-2 7 traitée par le diméthylcuprate de lithium (33% de cétone 7 récupérée). La structure de 8 est attribuée à partir des données spectrales [I.R. :  $\nu_{\text{C=O}}^{\text{CCl}_4} = 1748 \text{ cm}^{-1}$  ; R.M.N. : triplet centré à  $\delta_{\text{CH}_3}^{\text{CCl}_4} = 47 \text{ Hz}$ ,  $J_{\text{app}} = 7,5 \text{ Hz}$  ; Masse :  $M^+ = 164$ ] et de sa transposition en milieu acide en un mélange 9 [I.R. :  $\nu_{\text{C=O}}^{\text{CCl}_4} = 1703 \text{ cm}^{-1}$  ; R.M.N. : triplet centré à  $\delta_{\text{CH}_3}^{\text{CCl}_4} = 57 \text{ Hz}$ ,  $J_{\text{app}} = 7,5 \text{ Hz}$  ; U.V. :  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}} = 238 \text{ nm}$  ; Masse :  $M^+ = 164$ ] largement constitué par la cétone 9a, obtenue par ailleurs dans l'alcoylation de l'hydrinden-1 one-2 suivie d'un traitement en milieu acide.

Ainsi les cétones 1, 2 et 3 montrent que la réaction d'addition-1,4 s'effectue normalement. Pour les cétones 1 et 3 dont la stéréochimie a été précisée, l'addition stéréospécifique (méthyle en trans du cyclopropane) peut être le plus simplement interprétée en termes d'effets stériques dus au petit cycle.

Par contre, la cétone 5 se différencie des cétones précédentes sur deux points :

- elle conduit au produit d'addition-1,4 normalement attendu 5a (minoritaire) mais dont la stéréochimie vis à vis du petit cycle est complètement inversée (méthyle en cis du cyclopropane), indiquant que le cyclopropane ne modifie pas dans ce cas la stéréochimie de la réaction par rapport à celle obtenue pour l'hydrinden-1 one-2<sup>17</sup> ou son homologue méthylé en 9, 7 (obtention de jonction cis). La présence du cycle hexanique accolé au système bicyclohexanique reste donc déterminante pour orienter vers une jonction cis. [Nous n'avions pas encore rencontré cette attaque exclusive en cis du petit cycle (côté le plus encombré) pour d'autres réactions sur ces bicyclo[3,1,0]hexen-3 ones-2<sup>14,12,15</sup>].

- elle conduit au produit 8 d'ouverture du cyclopropane (prédominant). Cette ouverture peut, soit être liée à l'attaque en cis du petit cycle avec compétition d'addition-1,4 et 1,6 (énone  $\beta$ -cyclopropanique<sup>16</sup>), soit résulter d'une transposition. Ce travail constitue une première tentative pour mieux situer le rôle du cyclopropane dont l'intervention dans ce système conjugué pouvait

être envisagée : la formation de  $\delta$  est une indication dans ce sens. Nous poursuivons sur différentes énonés cyclopropaniques l'étude plus approfondie des conditions de cette ouverture, afin d'obtenir d'autres informations et d'en faciliter la discussion.

Nous remercions vivement Monsieur le Professeur J. JULLIEN pour de fructueuses discussions, Monsieur J.C. GRAMAIN pour un échantillon d'hydrindén-1 one-2 et Madame J. CABARET pour les mesures de résonance magnétique nucléaire.

#### REFERENCES

1. M.S. KHARASH et O. REINMUTH "Grignard Reactions of Non-Metallic Substances" Prentice Hall, Inc. New York, p. 196 (1954).
2. H.O. HOUSE, W.L. RESPESS et G.M. WHITESIDES, *J. Org. Chem.*, **31**, 3128 (1966).
3. H.O. HOUSE et W. FISCHER, *J. Org. Chem.*, **33**, 949, (1968).
4. N.T. LUONG-THI et H. RIVIERE, *Compt. Rendus Soc. Chim. France*, **267C**, 776, (1968).
5. E. TOROMANOFF, *Bull. Soc. Chim. France*, **708**, (1962) et références citées.
6. a) J.A. MARSHALL, W.I. FANTA et H. ROEBKE, *J. Org. Chem.*, **31**, 1016, (1966); b) J.A. MARSHALL, N.H. ANDERSEN et P.C. JOHNSON, *J. Org. Chem.*, **35**, 186 (1970); c) J.A. MARSHALL et S.F. BRADY, *J. Org. Chem.*, **35**, 4069, (1970); d) J.A. MARSHALL et G.M. COHEN, *Tetra. Letters*, **3864**, (1970) et références citées.
7. J.C. GRAMAIN, Thèse d'Etat Orsay, (1967).
8. E. PIERS et R. J. KEZIERE, *Tetra. Letters*, **583**, (1968).
9. A.A. AKHREM, T.V. LLYUKHINA et YU. A. TITOV, *Russian Chem. Rev.*, **38**, 850, (1969), et références citées.
10. M. CAUSSE-ZOLLER et R. FRAISSE-JULLIEN, *Bull. Soc. Chim. France*, **430**, (1966).
11. N.T. LUONG-THI et H. RIVIERE, *Tetra. Letters*, **587**, (1971).
12. G. CUEILLE et R. FRAISSE-JULLIEN, *Tetra. Letters*, **749**, (1969).
13. M.J.T. ROBINSON, *Tetra. Letters*, **1685** (1965). K.L. WILLIAMSON, T. HOWELL et T.A. SPENCER, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 325, (1966).
14. R. FRAISSE-JULLIEN, C. FREJAVILLE et V. TOURE, *Bull. Soc. Chim. France*, **3725**, (1966).
15. G. CUEILLE et R. FRAISSE-JULLIEN : Sur la réduction des bicyclo[3,1,0]hexen-3 ones-2 par les hydrures métalliques, *Bull. Soc. Chim. France*. Publication en cours.
16. J.M. STEWART et D.R. OLSEN, *J. Org. Chem.*, **33**, 4534, (1968).