

CONJUGAISON D'UN CYCLE CYCLOPROPANIQUE AVEC UN GROUPEMENT CARBONYLE.  
ACTION DE COMPLEXES  $R_2CuLi$  SUR DES CYCLOPROPANES-1,1 DICARBOXYLATES  
ETHYLIQUES.

G. DAVIAUD et Ph. MIGINIAC

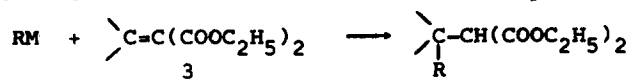
Laboratoire de Chimie des Organométalliques. Groupe de Recherches  
de Chimie Organique. Université de Poitiers, 86 - POITIERS, France.  
(Received in France 31 January 1972; received in UK for publication 4 February 1972)

Un cycle cyclopropanique étant dans une certaine mesure assimilable à une double liaison  $\text{C}=\text{C}$ , la possibilité d'une interaction entre un cycle cyclopropanique et une double liaison  $\text{C}=\text{O}$  adjacente a été fréquemment envisagée : elle a pu être mise en évidence lors de l'action de certains réactifs nucléophiles ZH (malonate diéthylique sodé, thiols, amines) sur les composés 1 (1) et 2 (1a) (2) :



Rappelons également que la conjugaison entre un groupement carbonyle et une double liaison peut parfois s'étendre à un cycle cyclopropanique adjacent lors de l'action d'un thiol (3) ou de  $(\text{CH}_3)_2\text{CuLi}$  (4) : on obtient alors un produit d'addition 1-6.

On sait d'autre part que les organomagnésiens saturés, phényliques et vinyliques (5) ainsi que les organométalliques dérivant de bromures  $\alpha$ -insaturés (6) s'additionnent facilement en 1-4 sur les composés de type 3 :

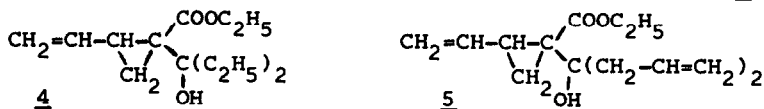


Compte tenu de ce résultat, nous espérons obtenir également un produit d'addition conjuguée dans l'action d'organométalliques sur les composés 1 et 2 qui sont les "analogues" cyclopropaniques des composés 3.

En ce qui concerne les composés de type 1, il a été signalé dans une courte note (7) que l'action du bromure de butyl-magnésium sur le cyclopropane-1,1 dicarboxylate de butyle secondaire, conduisait à un alcool tertiaire sans qu'il y ait participation du cycle.

De même en ce qui concerne le diester 2, nous n'avons obtenu aucun produit d'addition conjuguée lors de l'action du bromure d'éthyl-magnésium ou du bromure d'allyl-zinc : on obtient uniquement le produit d'addition 1-2

sur l'une des fonctions esters ; on obtient 4 (Rdt = 80 %) et 5 (Rdt = 70 %) :



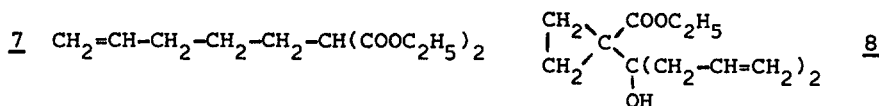
Nous avons alors examiné l'action de quelques complexes  $\text{R}_2\text{CuLi}$  sur les diesters 1 et 2, compte-tenu de leur propriété caractéristique de donner essentiellement des produits d'addition conjuguée lors de leur action sur les composés carbonylés  $\alpha$ -insaturés.

Avec le diester 1 nous avons obtenu les alcoylmalonates diéthyliques 6 (R, Rdt % -  $\text{CH}_3$ , 85 -  $\text{nC}_4\text{H}_9$ , 70 -  $\text{C}_6\text{H}_5$ , 75) qui correspondent à une ouverture du cycle cyclopropanique :



Notons que ces composés 6 se préparent beaucoup plus facilement par synthèse malonique.

Utilisant le complexe  $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)_2\text{CuLi}$ , nous avons obtenu avec un rendement de 75 % un mélange renfermant à côté du produit d'addition 1-4 attendu 7 (70 %) l'alcool d'addition 1-2 8 (30 %) sur l'une des fonctions esters :



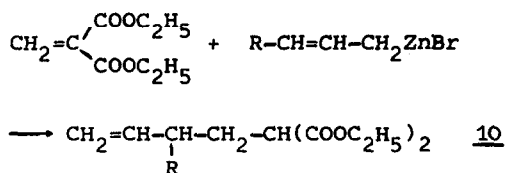
On constate donc que le complexe  $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)_2\text{CuLi}$  donne moins facilement une addition 1-4 que les complexes  $\text{R}_2\text{CuLi}$  (R = alcoyle, phényle), ce qui a déjà été observé lors de son action sur des cétones  $\alpha$ -éthyléniques (8). Par contre on constate une attaque 1-2 sur une fonction ester, ce qui n'avait pas lieu avec les complexes  $\text{R}_2\text{CuLi}$  (R = alcoyle, phényle) : ce dernier résultat est à rapprocher de la formation d'un alcool tertiaire dans l'action de  $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)_2\text{CuLi}$  sur l'isophorone (8).

Avec le diester 2, nous avons constaté dans tous les cas une ouverture du cycle cyclopropanique lors de l'action des complexes  $\text{R}_2\text{CuLi}$  (R = alcoyle, phényle, allyle) : il se forme principalement le produit 9 qui correspond à une addition 1-6 à côté d'un peu de produit 10 qui correspond à une addition 1-4 :

	R	:	Rdt %	:	<u>9</u> %	:	<u>10</u> %
<u>9</u> $\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	$\text{CH}_3$	:	90	:	90	:	10
	$\text{C}_4\text{H}_9$	:	85	:	92	:	8
<u>10</u> $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{R})-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	$\text{C}_6\text{H}_5$	:	80	:	88	:	12
	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$	:	80	:	92	:	8

Les esters 9 peuvent être obtenus purs par distillation. Les composés

10 (R = CH<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) ont été identifiés dans des fractions enrichies par distillation, par comparaison (spectre infra-rouge et chromatographie en phase vapeur) avec des échantillons de dérivé 10 préparés de façon univoque par addition conjuguée d'organozinciques α-éthyléniques sur le méthylène-malonate diéthylique (6a) (6b) (9) :



R	Rdt %
-CH <sub>3</sub>	70
-nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	80
-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	50 <sup>(10)</sup>

Enfin nous avons considéré le cas de la méthyl-cyclopropylcétone. On sait que cette cétone, traitée par le magnésien du bromure de méthyle, conduit à un alcool tertiaire α-cyclopropanique (11). Lors de l'action du complexe (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CuLi, il n'y a également pas intervention du cycle cyclopropanique : en effet, nous avons seulement récupéré une quantité importante de cétone cyclopropanique renfermant une petite quantité (environ 5 %) de diméthylcyclopropylcarbinol. Il est d'ailleurs difficile de préciser si cet alcool tertiaire provient de l'action du complexe (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CuLi sur le groupement  $\text{C}=\text{O}$  ou de l'action d'une petite quantité de méthyl-lithium qui n'aurait pas réagi avec l'iodure cuivreux ; nous pensons que la première hypothèse n'est pas à rejeter puisqu'il a été signalé que (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CuLi réagissait lentement avec une cétone saturée (12).

Le résultat que nous avons obtenu avec la méthyl-cyclopropylcétone confirme donc la faible réactivité du complexe (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CuLi vis à vis de cétones α-cyclopropaniques (4b).

En résumé nous avons mis en évidence l'intervention d'une conjugaison entre le cycle cyclopropanique et le groupement carbonyle dans l'action d'un complexe R<sub>2</sub>CuLi sur un diester de type 1 ou 2. Par contre, cette conjugaison ne se manifeste plus lors de l'action d'un organomagnésien saturé ou d'un organozincique α-éthylénique.

Remarque : la structure des produits obtenus est en accord avec leurs constantes physiques, analyse élémentaire, spectres infra-rouge et de résonance magnétique nucléaire.

#### Bibliographie

- (1) a- W.A. BONE et W.H. PERKIN, J. chem. Soc., 67, p. 108 (1895)  
 b- R.W. KIERSTEAD, R.P. LINSTEAD et B.C. LWEEDON,  
J. chem. Soc., p. 3616 (1952)

- c- BEST et THORPE, J. chem. Soc., p. 685 (1909)
- d- J.M. STEWART et H.H. WESTBERG, J. org. Chem., 30, p. 1951 (1965)
- (2) J.M. STEWART et G.K. PAGENKOPF, J. org. Chem., 34, p. 7 (1969)
- (3) J.M. STEWART et D.R. OLSEN, J. org. Chem., 33, p. 4534 (1968)
- (4) a- C. FREJAVILLE et R. JULLIEN, Tetrahedron Letters, p. 2039 (1971)  
 b- J.A. MARSHALL et R.A. RUDEN, Tetrahedron Letters, p. 2875 (1971)  
 c- Remarquons que dans J.A. MARSHALL et R.A. RUDEN, Synthetic Communications, 1, p. 227 (1971) il n'est pas fait mention de l'addition 1-6 signalée dans 4b
- (5) Voir les principales références citées dans :  
 Th. CUVIGNY et H. NORMANT, Bull. Soc. Chim. Fr., p. 2423 (1961)  
 J. MUNCH-PETERSEN, Bull. Soc. Chim. Fr., p. 471 (1966)  
ORGANIC REACTIONS, 9, p. 146, J. Wiley, New-York (1957)
- (6) a- G. DAVIAUD et Ph. MIGINIAC, Bull. Soc. Chim. Fr., p. 1617 (1970)  
 b- G. DAVIAUD et Ph. MIGINIAC, Réunion de la Société Chimique de France Orsay Sept. 1970 [Bull. Soc. Chim. Fr., 82, 11b, (1970)]  
 c- J.L. MOREAU, Y. FRANGIN et M. GAUDEMAR, Bull. Soc. Chim. Fr., p. 4511 (1970)  
 d- G.A. HOLMBERG et R. SJOHOLM, Acta Chem Scand., 24, p. 3490 (1970)
- (7) B.H. NIELSEN et J. MUNCH-PETERSEN, J. Organometal. Chem., 2, p. 493 (1964)
- (8) H.O. HOUSE et W.F. FISHER, J. org. Chem., 34, p. 3615 (1969)
- (9) G. DAVIAUD et Ph. MIGINIAC, Bull. Soc. Chim. Fr., mémoire à paraître
- (10) Le rendement indiqué a été évalué par chromatographie en phase gazeuse : on obtient en effet, par distillation, un mélange du malonate 10 (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) et du carbure C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)CH=CH<sub>2</sub> qui se forme lors de la préparation du dérivé organozincique du bromure de cinnamyle.
- (11) M. JULIA, J. JULIA et R. GUEGAN, Bull. Soc. Chim. Fr., p. 1072 (1960)
- (12) H.O. HOUSE, W.L. RESPESS et G.M. WHITESIDES, J. org. Chem., 31, p. 3128 (1966)  
 E. PIERS et R.J. KEZIERE, Can. J. Chem., 47, p. 137 (1969)  
 E. PIERS, W. de WAAL et R.W. BRITTON, J. amer.chem.Soc., 93, p.5113 (1971)