

SUR LE DIHYDROXY-1,1' BICYCLOPROPYLE ET QUELQUES-UNS DE SES REARRANGEMENTS

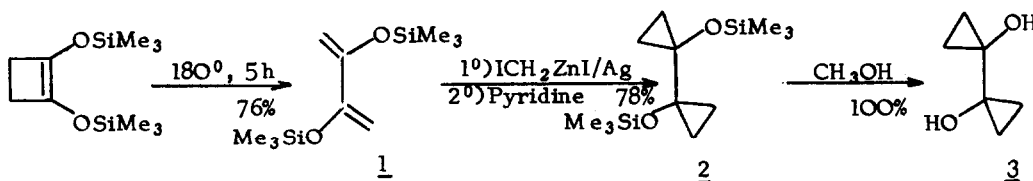
J.M.Denis et J.M.Conia

Laboratoire des Carbocycles [‡], Université de Paris-Sud, Bâtiment 490
91405-ORSAY, France

(Received in France 28 September 1972; received in UK for publication 2 October 1972)

L'obtention récente du bicyclopropylidène (1), la constatation de l'aptitude particulière à l'agrandissement de cycle en cyclobutanones présentée par les cyclopropanols convenablement substitués tels que les vinyl-1 cyclopropanols (2) (3) ou par les époxydes tels que l'oxaspiropentane (4), et notamment la recherche d'une voie d'accès facile à la spirohexanone-4, nous ont conduits à préparer un diol jusqu'ici inconnu : le dihydroxy-1,1' bicyclopropyle 3 et à en examiner quelques propriétés et dérivés.

La synthèse du diol 3 consiste essentiellement en une réaction de Simmons-Smith sur le bis (triméthylsiloxy)-2,3 butadiène 1, aisément accessible par ouverture thermique du cyclobutène correspondant selon (5) (Voir aussi (6)).



Des difficultés rencontrées tant dans la réaction de Simmons-Smith elle-même, bien connue comme parfois non reproductible sans raison apparente, que dans l'hydrolyse finale, qui conduit ici à un bis-cyclopropanol, donc particulièrement apte à subir des réactions de réarrangement et d'ouverture, nous ont amenés à apporter deux modifications qui apparaissent applicables indépendamment, l'une aux réactions de Simmons-Smith rétives, l'autre à celles qui posent des problèmes au niveau de l'hydrolyse.

La première consiste à remplacer le cuivre par l'argent dans la réaction elle-même ; celle-ci est alors beaucoup plus rapide et souvent conduite aisément jusqu'à son terme sans nécessiter de gros excès en ICH₂ZnI. La deuxième évite l'hydrolyse, qui est remplacée par l'adjonction d'une amine comme la pyridine au milieu réactionnel, laquelle complexe

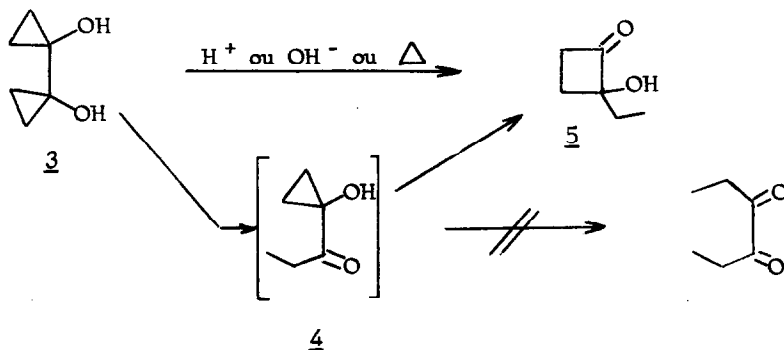
[‡] Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S.

l'excès de réactif ICH_2ZnI et les sels de zinc ; il suffit de filtrer le complexe pratiquement insoluble et de rectifier le filtrat. Pour quelques détails voir (7).

Au couple Zn/Cu préparé par exemple selon (8) ou mieux au couple Zn/Ag préparé en substituant l'acétate d'argent à l'acétate de cuivre, on verse lentement l'iodure de méthylène, puis le butadiène 1 ; la réaction est exothermique et totale après prolongation du chauffage pendant une heure. Après refroidissement à 0° , on ajoute lentement dans le mélange réactionnel agité un équivalent de pyridine (par rapport à Zn) ; les complexes $\text{ZnI}_2, \text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ et $\text{ICH}_2\text{ZnI}, (\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_2$ précipitent ; on les sépare et rectifie le filtrat sous vide poussé. On obtient le bis (triméthylsiloxy)-1,1' bicyclopropyle 2. Eb $45^\circ/0,01$

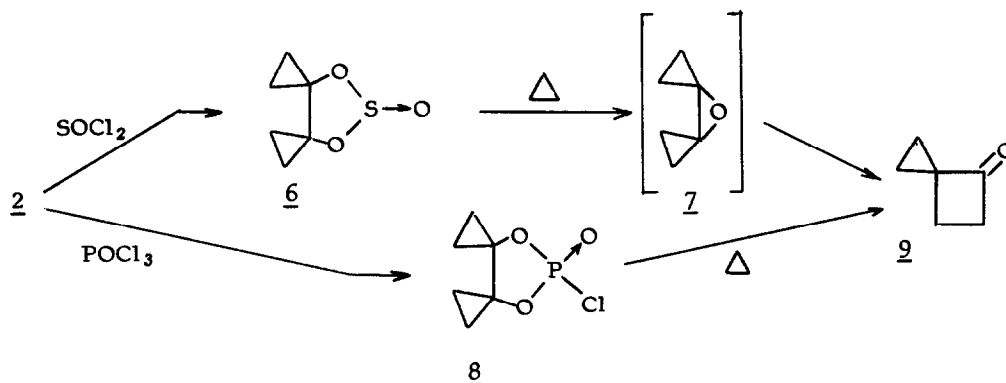
Le dihydroxy-1,1' bicyclopropyle 3 est alors obtenu quantitativement par hydrolyse du bis-silyléther 2 (30 mn dans l'acétone à reflux avec 2 équivalents d'eau), ou mieux par méthanolyse (3h dans CH_3OH bouillant en excès), suivie d'une concentration sous vide ; recristallisé dans l'éther, il fond à 116° sans décomposition ni réarrangement. Son spectre de RMN (CCl_4) se limite à un singulet à δ 7,10 ppm (2H) et à deux multiplets symétriques (système AA'BB') à δ 0,84 et 0,55 ppm (8H). Son spectre IR (CCl_4), outre les bandes aigües attendues à 3100 et 943 cm^{-1} , présente deux bandes $\nu_{\text{O-H}}$ à 3500 cm^{-1} (OH libre) et à 3340 cm^{-1} (OH lié), cette dernière disparaissant par dilution, donc d'origine intermoléculaire, ce qui suggère pour la molécule une conformation privilégiée s-trans.

En milieu basique (NaOH aq. M/10 à 100°), le diol 3 est lentement isomérisé, non pas en la dione d'ouverture : le dipropionyle, mais en éthyl-2 cyclobutanol-2 one 5 déjà décrite (9). En solution dans CCl_4 additionnée de HCl, il est intégralement converti au bout de quelques heures en le même α -cétol 5. La même totale conversion en 5 est obtenue par chauffage à 230° , en tube scellé, sans solvant, pendant cinq minutes. Tout comme les vinyl-1 cyclopropanols (2) (3), le propionyl-1 cyclopropanol 4, premier stade très probable du réarrangement 3 \rightarrow 5, serait donc éminemment apte à l'extension de cycle en cyclobutanone, selon un réarrangement acyloïne. Pour un réarrangement analogue, voir (10).



La simple addition de SOCl_2 au diol 3, ou mieux au bis-silyléther 2, voit sa conversion en sulfite cyclique 6 complète après 10 mn à la température ordinaire. Celui-ci est distillable sous vide poussé ; $E_{b,0,01}$: 65° ; $\nu_{\text{S}=\text{O}}$ film 1200 et 1232 cm^{-1} ; RMN (CCl_4) : deux multiplets symétriques (AA'BB') à δ_{O} , 6,7 et 1,23 ppm ; mais il est transformé en spirohexanone-4 9 par chauffage à 130° pendant 45 mn, vraisemblablement via l'époxyde 7. (Pour des réarrangements analogues, voir (11) ; voir aussi (4)).

Avec POCl_3 le bis-silyléther 2 réagit plus lentement ; il faut, pour que la réaction soit complète, un chauffage de 24h à 70° , au cours duquel le dioxasphospholane 8 formé se convertit en partie en spirohexanone-4 ; cette conversion est totale après un chauffage à 130° pendant 45 mn. (Pour un réarrangement analogue, voir (12)).



Le bon rendement global de la séquence 1 \rightarrow 9 ($\sim 50\%$) et sa rapidité en font une voie d'accès à cette cyclobutanone 9, plus intéressante que les autres méthodes signalées jusqu'ici (13) (14).

REFERENCES

- 1) P. Le Perchec et J.M. Conia, Tetrahedron Lett., 1587 (1970)
- 2) H.H. Wasserman, R.E. Cochoy et M.S. Baird, J. Amer. Chem. Soc., 91, 2375 (1969) ; H.H. Wasserman, H.W. Adickes et O. Espino de Ochoa, ibid., 93, 5586 (1971).
- 3) J.R. Salaun et J.M. Conia, Tetrahedron Lett., 2849 (1972).
- 4) J.R. Salaun et J.M. Conia, Chem. Commun., 1579 (1971).
- 5) J.J. Bloomfield, H.M. Frey et J. Metalfe, Int. J. Chem. Kinet., 3, 85 (1971) ; R.E.K. Winter, M.L. Honig, J. Amer. Chem. Soc., 93, 4616 (1971).
- 5) J.J. Bloomfield, Tetrahedron Lett., 587 (1968) ; J. Mori, T. Nakahara, H. Nozaki, Can. J. Chem., 47, 3266 (1969).

- 7) J.M.Denis, C.Girard et J.M.Conia, transmis pour publication à Synthesis.
- 8) E.Le Goff, J. org. Chem., 29, 2048 (1964).
- 9) W.H.Urry et D.J.Trecker, J. Amer. Chem. Soc., 84, 118 (1962).
- 10) H.Bartsch et E.Hecker, Ann. Chem., 725, 142 (1969).
- 11) C.C.Price et G.Berti, J. Amer. Chem. Soc., 76, 1211 (1954); C.Denivelle, C.R.Acad. Sci., 208, 1024 (1939).
- 12) E.Hecker, H.Kubiny, C. von Szczepanski, E.Harle et H.Bresch, Tetrahedron Lett., 1837 (1965).
- 13) K.V.Scherer, jr et K.Katsumoto, Tetrahedron Lett., 3079 (1967).
- 14) W.Kirmse et S.Schneider, Chem. Ber., 102, 2440 (1969).