

ETUDE DES ROTANES IV - LA PHOTOLYSE DE LA DISPIRO [2.O.2.2] OCTANEDIONE-7,8 VOIE D'ACCES AU SYSTEME TRICYCLOPROPYLIDENE ([3] ROTANE).

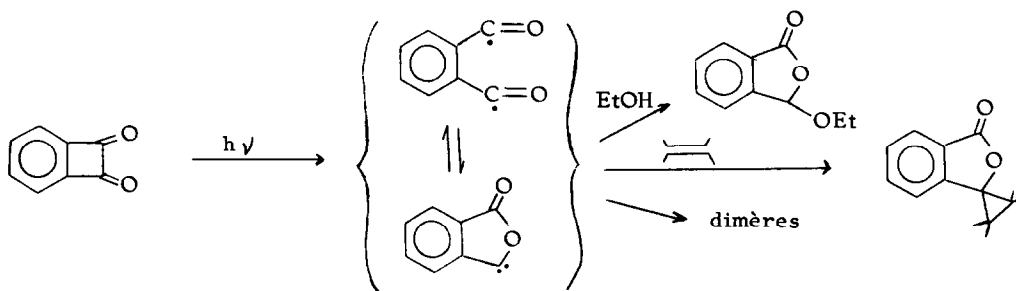
par J.M.Denis et J.M.Conia

Laboratoire des Carbocycles*, Université de Paris-Sud, Bâtiment 490
91405 - ORSAY, France

(Received in France 4 January 1973; received in UK for publication 8 January 1973)

Après la synthèse du pentacyclopropylidène ([5] rotane) $\left(\triangle\right)_5$ (1) et celles du tétracyclopropylidène ([4] rotane) $\left(\triangle\right)_4$ (2-3) réalisées dans ce laboratoire, sont ici exposés les résultats obtenus dans la recherche d'une voie d'accès au système [3] rotane, premier terme de la série. Elle met en jeu essentiellement le réarrangement photolytique de la dispiro [2.O.2.2] octanedione-7,8 (1) déjà décrite (2).

Il a été montré que, par photolyse, une cyclobutanedione-1,2 peut conduire à la simple (4) ou à la double décarbonylation (5). Mais une rupture de cycle sans décarbonylation a été signalée dans la photolyse de la benzocyclobutenedione (6-7), conduisant à un lacto-carbène (qu'on peut piéger au moyen d'un alcool ou d'une oléfine) via un biradical acyle (8).

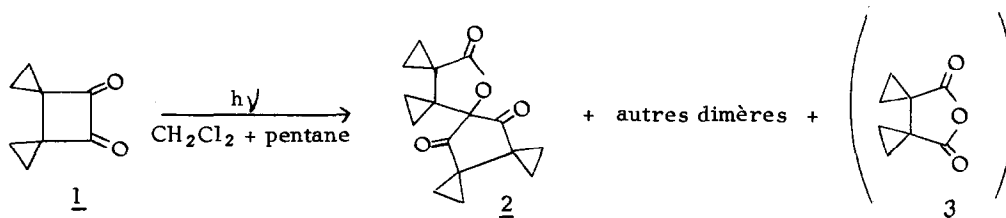


La dione 1 jaune, $\lambda_{\text{max}}^{\text{cyclohexane}}$ (nm) (ϵ) : 470 (45) ; 439 (12) a donc été soumise à l'irradiation par la lumière solaire dans des conditions variées. On a constaté que les réarrangements obtenus et les intermédiaires réactionnels décelés s'apparentent à ceux signalés dans la photolyse de la benzocyclobutenedione et qu'en présence d'oléfine ils conduisent au système [3] rotane.

1^o) La simple exposition à la lumière solaire d'une solution de la dione 1 dans le mélange pentane + CH₂Cl₂ préalablement dégazés, conduit rapidement à la décoloration.

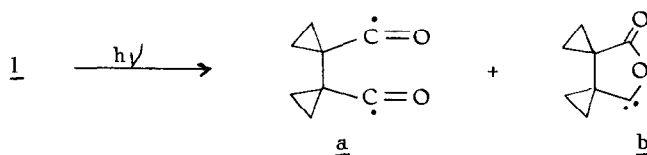
* Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S.

Les produits formés sont essentiellement des dimères cristallisés, dont le principal est la lactodicétone 2 $F : 118^{\circ}$; $\nu_{\text{C=O}}^{\text{KBr}}$ 1790 et 1720 cm^{-1} ; spectre de masse : M^+ 272 (24%), pics principaux m/e : 257 (18%), 244 (32%), 229 (19%), 216 (20%), 201 (29%) 79 (100%); spectre de RMN (9) δ 0,45 à 1,70 ppm (multiplet complexe) .

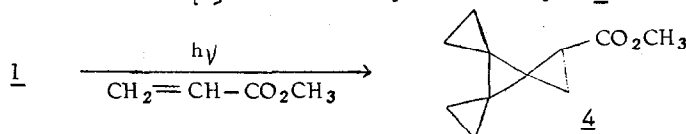


Lorsque cette irradiation est conduite dans des solvants non dégazés, on observe, à côté de celle des dimères, la formation de l'anhydride de l'acide $\alpha\alpha$, $\beta\beta$ -tétraméthylène-succinique 3, identifié par comparaison avec un échantillon authentique obtenu à partir de l'acide correspondant, lui-même déjà décrit (2). On a pour 3 : $\nu_{\text{C=O}}^{\text{CDCl}_3}$ 1765 et 1835 cm^{-1} ; spectre de RMN (CDCl_3) δ 0,90 et 1,48 ppm (système AA'BB') ; pour des insertions d'oxygène analogues, voir par exemple (10).

Tout comme celle de la benzocyclobutenedione, l'excitation photochimique de la dispiro [2.0.2] octanedione-7,8 (1) engendre donc un biradical acyle (a) et un lacto-carbène dérivé (b).



2°) La même irradiation de la dione 1 en présence d'acrylate de méthyle (0,5 g de 1 dans un mélange dégazé de 50 ml de pentane, 50 ml de CH_2Cl_2 et 30 ml d'acrylate de méthyle) conduit après décoloration et distillation des solvants à un résidu qui, purifié par CPV, se révèle être le [3] rotane-carboxylate de méthyle 4 :

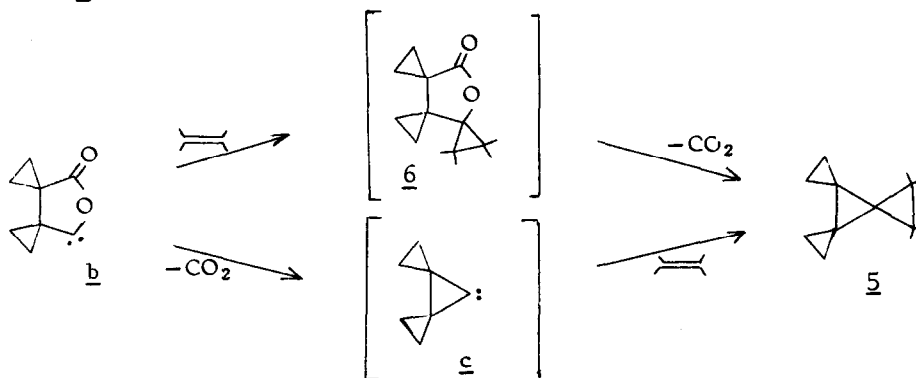


F 44 $^{\circ}$; $\nu_{\text{C=O}}^{\text{CCl}_4}$ 1715 cm^{-1} ; autres bandes : 3080 (ff), 1290 (F), 1060 (FF), 1028 (F) (cm^{-1}) ; dans le spectre de masse, le pic moléculaire (masse précise trouvée M^+ 178,099, calculée pour $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$: 178,099) est aussi le pic de base ; RMN (TMS ref. externe) δ 0,45 et 1,02 ppm (2 multiplets symétriques) (aire 8) ; δ 1,10 ppm (m) (aire 3) ; δ 0,98 ppm (s) (aire 3) : protons du méthyle . La position anormale du singulet de méthyle de l'ester 4 est vraisemblablement due à un double effet de cycle cyclopropanique, le modèle moléculaire montrant en effet que ce méthyle, dans ses mouvements rotationnels, vu la

conformation *s-trans* vraisemblablement la plus favorisée du carbonyle et du cycle en C₃ auquel il est lié, (voir par exemple (1)), passe sans aucune gêne stérique, sur l'axe du "cylindre" de blindage de deux cyclopropanes.

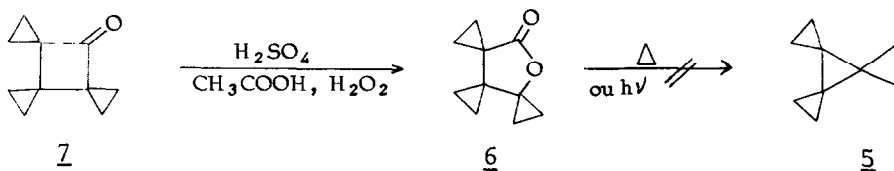
L'exposition à la lumière solaire de la dione 1 dans l'éthylène liquide, tentée, malgré ses difficultés techniques (très faible solubilité nécessitant une irradiation prolongée et conduisant surtout à la formation de dimères), en vue d'obtenir le [3]rotane lui-même, n'a pas conduit au résultat escompté. D'autres voies d'accès à cet hydrocarbure font l'objet de travaux en cours.

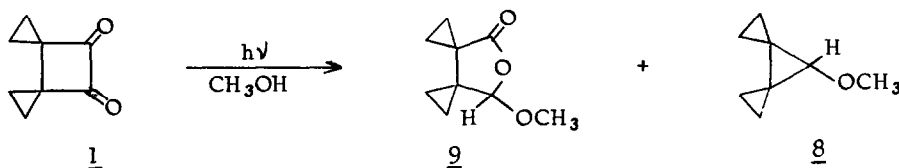
Une question intéressante se pose, tant du point de vue mécanistique que du point de vue synthétique, concernant la formation du système [3]rotane à partir du lacto-carbène b : ou bien ce dernier (b) attaque l'oléfine, pour donner la lactone 6 qui subit alors une décarboxylation thermique ou photochimique ; ou bien la décarboxylation s'effectue au stade lacto-carbène et l'intermédiaire effectif dans la formation du [3]rotane est alors le dispiro-carbène c.



Le problème a été résolu de la manière suivante :

1^o) Par une oxydation de Baeyer - Williger de la cyclobutanone trispiranique 7, déjà décrite (2), on a préparé un échantillon authentique de lactone 6 : F 68^o ; $\nu_{\text{C=O}}^{\text{CCl}_4}$ 1790 cm⁻¹ ; spectre de masse : M⁺ 164, 163 (6%), 150 (56%), 136 (22%), 135 (37%), 122 (100%) ; spectre de RMN : δ 0,31 ppm (s) (4H) ; δ 0,43 et 1,04 ppm (2 multiplets) (8H). Tant par chauffage (jusqu'à 190^o) que par exposition à la lumière solaire, la lactone 6 s'est révélée parfaitement stable ; elle n'est donc pas à l'origine de la formation du [3]rotane.





2^o) La dione 1 a été soumise à l'action de la lumière solaire, en solution dans le méthanol. Essentiellement un dérivé méthoxylé a été obtenu qui est effectivement la méthoxy-lactone 9 [RMN (TMS ref. externe) : δ 0,00 à 1,20 ppm (m) (8H), δ 3,50 ppm (s) (3H), δ 4,01 ppm (s) (1H) ; $\sqrt{\text{C}=\text{O}}^{\text{CCl}_4}$ 1784 cm^{-1} ; M^+ 169]. Il est accompagné d'un autre dérivé méthoxylé, plus difficile à isoler à l'état pur, mais dont la structure dispiroheptane 8 apparaît très probable [RMN δ 0,20 à 1,55 ppm (multiplet complexe) (8H), δ 3,39 ppm (s) (3H), δ 4,69 (s) (1H)].

La formation du [3]rotane à partir de b, passe donc très vraisemblablement par l'intermédiaire du dispiro-carbène c.

REFERENCES

- 1) J.L.Ripoll et J.M.Conia, Tetrahedron Letters, 979 (1969)
J.L.Ripoll, J.C.Limasset et J.M.Conia, Tetrahedron, 27, 2431 (1971).
 - 2) J.M.Conia et J.M.Denis, Tetrahedron Letters, 3545 (1969).
 - 3) P. Le Perchec et J.M.Conia, Tetrahedron Letters, 1587 (1970).
 - 4) A. de Groot, D.Oudman et H.Wynberg, Tetrahedron Letters, 1529 (1969).
 - 5) J.J.Blomfield, Tetrahedron Letters, 5647 (1968).
 - 6) R.F.C.Brown et R.K.Solly, Tetrahedron Letters, 169 (1966).
 - 7) H.A.Staab et J.Ipaktschi, Tetrahedron Letters, 583 (1966).
 - 8) H.A.Staab et J.Ipaktschi, Chem.Ber., 101, 1457 (1968).
 - 9) Les spectres de RMN (à 60 MHz) ont été dressés dans CCl_4 avec le TMS comme référence interne, sauf indication contraire.
 - 10) K.Maruyama, K.Ono et J.Osugi, Bull.Soc.chim.Japan, 45, 847 (1972).
 - 11) R.Hoffmann, Tetrahedron Letters, 3819 (1965).
- * Dans les spectres IR, les lettres ff, f, F, FF désignent respectivement les bandes très faibles, faibles, fortes et très fortes.