

NOUVELLE REACTION DE FORMATION DE CYCLOPROPANES

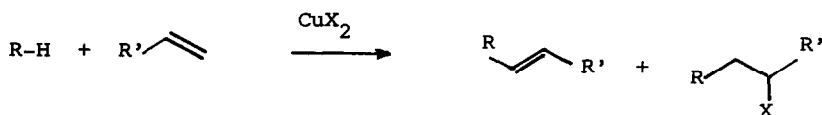
Michel BARREAU, Monique BOST, Marc JULIA et Jean-Yves LALLEMAND

Laboratoire de Chimie, E.N.S., associé au CNRS n° 32, 24, rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05, France.

(Received in France 7 July 1975; received in UK for publication 26 August 1975)

Les sels cuivriques cyclisent le cyano-2 heptène-6 oate d'éthyle en composés cyclopentaniques (1) et provoquent l'addition oxydante de composés carbonylés comme la cyclopentanone sur des doubles liaisons (2).

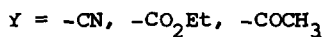
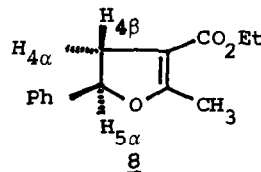
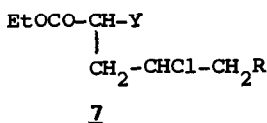
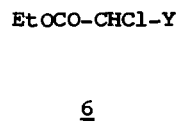
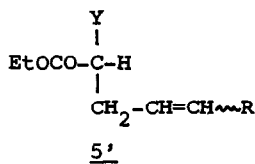
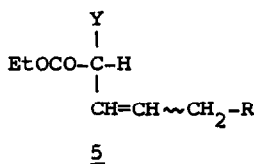
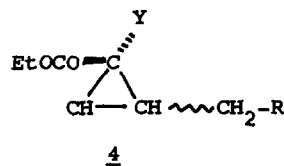
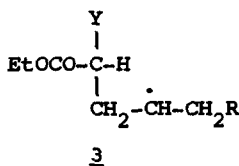
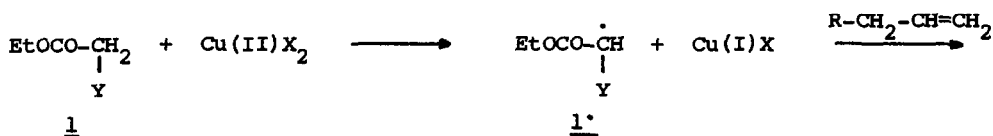
On sait d'autre part que les cétones peuvent être halogénées en  $\alpha$  par des halogénures cuivriques (3). Le mécanisme de cette halogénéation n'est pas bien connu mais l'oxydation d'un énol (4) ou la décomposition d'un énolate cuivrique suivies de transfert de ligand n'est pas déraisonnable. L'intercalation d'une oléfine entre le substrat oxydé et le ligand transférable pouvait offrir des possibilités synthétiques intéressantes.



On a donc traité le cyanacétate d'éthyle 1 en présence d'une oléfine 2 par des sels de cuivre dans des conditions voisines de celles de l'halogénéation des cétones. Il est apparu rapidement que l'on obtenait un mélange de deux produits isomères ne portant pas d'atome d'halogène et de structure cyclopropanique 4. L'utilisation d'un excès de cyanacétate d'éthyle, de  $CuCl_2$  hydraté et de  $LiCl$  permet d'obtenir un rendement convenable atteignant 40-60% avec le styrène, le décène-1, le cyclohexène, l'isobutène. L'acétate cuivrique seul donne 4 mais avec un faible rendement. Dans chaque cas on a pu mettre en évidence un ou plusieurs composés d'addition insaturés 5 pouvant atteindre 20% du produit brut et facilement éliminés par traitement par  $KMnO_4$  (Tableau 1).

On porte à 100-110°C pendant 5 h, une solution de 11,3g de cyanacétate d'éthyle, 4,1g de cyclohexène, 9,3g de  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ , 10g de  $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$  et 2,2g de  $LiCl$  dans 400 cm<sup>3</sup> de DMF. Après concentration et extraction on obtient 7,1g d'huile que l'on traite par une solution de  $KMnO_4$  et de  $NaHCO_3$  à 5% jusqu'à coloration persistante. L'huile obtenue après extraction 5,1g (53%) est un mélange de deux isomères comme le montre la RMN <sup>13</sup>C : isomère endo (15%) : 13,8(q), 19,5(t), 20,0(t), 24,9(s), 29,1(d), 61,2(t), 115,8(s), 165,0(s) ppm réf. TMS et exo (85%) : 13,8 (q), 19,5(t), 20,0(t), 24,9(s), 29,1(d), 62,5(t), 115,8(s), 167,1(s)

ppm réf. TMS, qui peut être cristallisé : F = 59-60° (éther de pétrole - Litt. F = 60-62°C (5)).



	styrène	décène-1	cyclohexène	isobutène
Y = -CN				
type <u>4</u>	66%	51%	53%	27%
type <u>5</u> , <u>5'</u>	-	15%	18%	-
Y = -CO <sub>2</sub> Et				
type <u>4</u>	18%	12%	8%	-
type <u>5</u> , <u>5'</u>	-	30%	25%	-

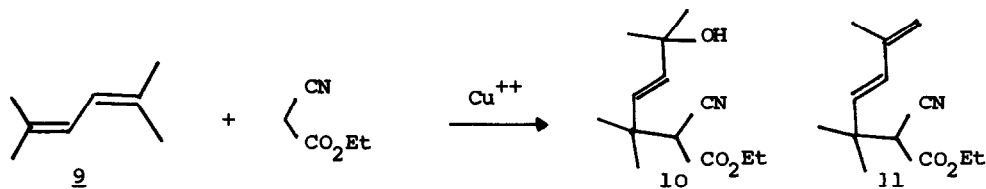
Tableau 1

Le malonate de méthyle traité dans les mêmes conditions opératoires conduit avec un taux de conversion de 20-35%, à un mélange de plusieurs produits contenant 20 à 40% de composé de type 4 à côté de composés de type 5 ou 5'.

La réaction de l'acétylacétate d'éthyle sur le styrène donne le composé dihydrofurannique 8 (18%) identifié par RMN (CH<sub>3</sub>, 2,2(t, J=1,5Hz), H<sub>4α</sub>, 2,9

( $J=17, J=8, J=1, 5\text{Hz}$ ),  $H_{4\beta}$ , 3,2 ( $J=17, J=11, J=1, 5\text{Hz}$ ),  $H_{5\alpha}$ , 5,5 ( $J=8, J=11\text{Hz}$ )), obtenu récemment par Heiba et Dessau (6) par action de  $\text{Mn}(\text{OAc})_3$  sur l'acétate d'éthyle en présence de styrène.

Le diméthyl-2,5 hexadiène 9 devait conduire à un précurseur de l'acide chrysanthémique. L'addition dans les conditions ci-dessus a lieu avec un bon rendement (75%) mais ne conduit qu'aux composés ouverts 10 et 11



où la double liaison centrale a la stéréochimie E.

10 :  $M^+ - H_2O = 221$ ,  $RMN^1H$  : 1,3(s,  $CH_3$ ), 3,3(s, 1H), 4,1(q- $CH_3$ ), 5,7(s, 2H) ref. TMS,  $RMN^{13}C$  : 14,1(q), 24,5 et 25,4(q), 29,8(2q), 38,7(s), 49,1(d), 62,8(d), 69,7(s), 114,5(s), 130,2(d), 137,9(d), 164,1(s) réf. TMS.

11 :  $M^+ = 221$ ,  $RMN^1H$  : 1,3(t- $CH_3$ ), 1,8(s,  $CH_3$ ), 3,3(s, 1H), 4,2(q, 2H), 4,9(s, 2H), 5,6(d,  $J=18\text{Hz}$ , 1H), 6,2(d,  $J=18\text{Hz}$ , 1H) réf. TMS,  $RMN^{13}C$  : 14,0(q), 17,1(q), 24,5(q), 25,5(q), 39,0(s), 49,1(d), 62,0(t), 114,8(s), 116,2(t), 131,0(d), 133,2(d), 140(s), 163,5(s) réf. TMS.

Le remplacement de  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot 2H_2O$  par  $\text{CuSO}_4$  anhydre permet d'obtenir uniquement le composé 11 (60%).

Le mécanisme esquissé ci-dessus rend compte des faits observés à partir du radical 3. L'élimination oxydante (7) fournirait 5. La formation des cyclopropanes 4 s'explique soit par transfert de chlorure et cyclisation du dérivé chloré 6 (nous n'avons pas pu encore mettre en évidence cet intermédiaire), soit par transfert direct du coordinat énolate ; l'obtention d'un peu de composé du type 4 en l'absence d'ion chlorure montre que ce n'est pas impossible. D'autres mécanismes sont envisageables :

- la chloration du cyanacétate d'éthyle suivie soit de la formation d'un carbénoïde analogue à celui obtenu par traitement d'un ylure de sulfonium par un sel cuivreux (8), soit de l'addition sur la double liaison par un mécanisme radicalaire observé sur le bromomalonitrile par Boldt (9) ou par un mécanisme red-ox de type Asscher (10). Cependant nous avons observé qu'en absence d'oléfine le cyanacétate d'éthyle n'était pas chloré dans les conditions ci-dessus

- la chloration de l'oléfine(11) suivie d'une réaction de type Perkin (12) sur le cyanacétate d'éthyle ; toutefois ce mécanisme est rendu improbable car en l'absence de cyanacétate les oléfines ne sont pas transformées efficacement en dérivés dichlorés.

Cette réaction permet de transformer des oléfines en dérivés cyclopropaniques en une étape à partir de produits très accessibles et sans mettre en jeu de réactifs dangereux comme les diazoesters.

#### Références.

- 1 - M. Julia et M. Barreau, Comptes Rendus Acad. Sci., 280 C, 957 (1975).
- 2 - J.Y. Lallemand, Tetrahedron Letters, 1217 (1975)
- 3 - J.K. Kochi, J. Amer. Chem. Soc., 77, 5274 (1955) ; E.M. Kosower, N.J. Cole, G.S. Wu, D.E. Cardy et G. Meisters, J. Org. Chem., 28, 587 (1963) ; C.E. Castro, E.J. Gaughan et D.C. Owsley, J. Org. Chem., 30, 587 (1965) ; A. Lorinzini et C. Walling, J. Org. Chem., 32, 4008(1967) et réf. citées.
- 4 - Y. Ito, T. Konoike et T. Saegusa, J. Amer. Chem. Soc., 97, 2912 (1975).
- 5 - T.L. Cairns et al., J. Amer. Chem. Soc., 80, 2275 (1958).
- 6 - E.I. Heiba et R.M. Dessau, J. Org. Chem., 39, 3456 (1974).
- 7 - J.K. Kochi, Free radicals, Dekker Ed., New York (1972).
- 8 - T. Cohen, G. Herman, T.B. Chapman et D. Kuhn, J. Amer. Chem. Soc., 96, 5627 (1974).
- 9 - P. Boldt, L. Schulz et J. Etmüller, Chem. Ber., 100, 1281 (1967)
- 10 - A. Or, M. Asscher et D. Vofsi, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1000 (1973)
- 11 - A. Or, M. Levy, M. Asscher et D. Vofsi, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 857 (1974) et réf. citées.
- 12 - L.W. Jones et A.W. Scott, J. Amer. Chem. Soc., 44, 407 (1922)