

L'influence d'un groupe R_2 de type vinyle en position cis a été étudiée en partant de l'époxyde dérivé de l'acétyl vinylcyclopropane cis précédemment préparé (4)

L'action du méthylure de diméthylsulfonium (5) sur **1** conduit à un mélange de trois isomères formés d'époxyde **2**, d'aldéhyde **3** et d'époxyde **4** dans les proportions relatives de 77 12 8 (Rdt = 65%).

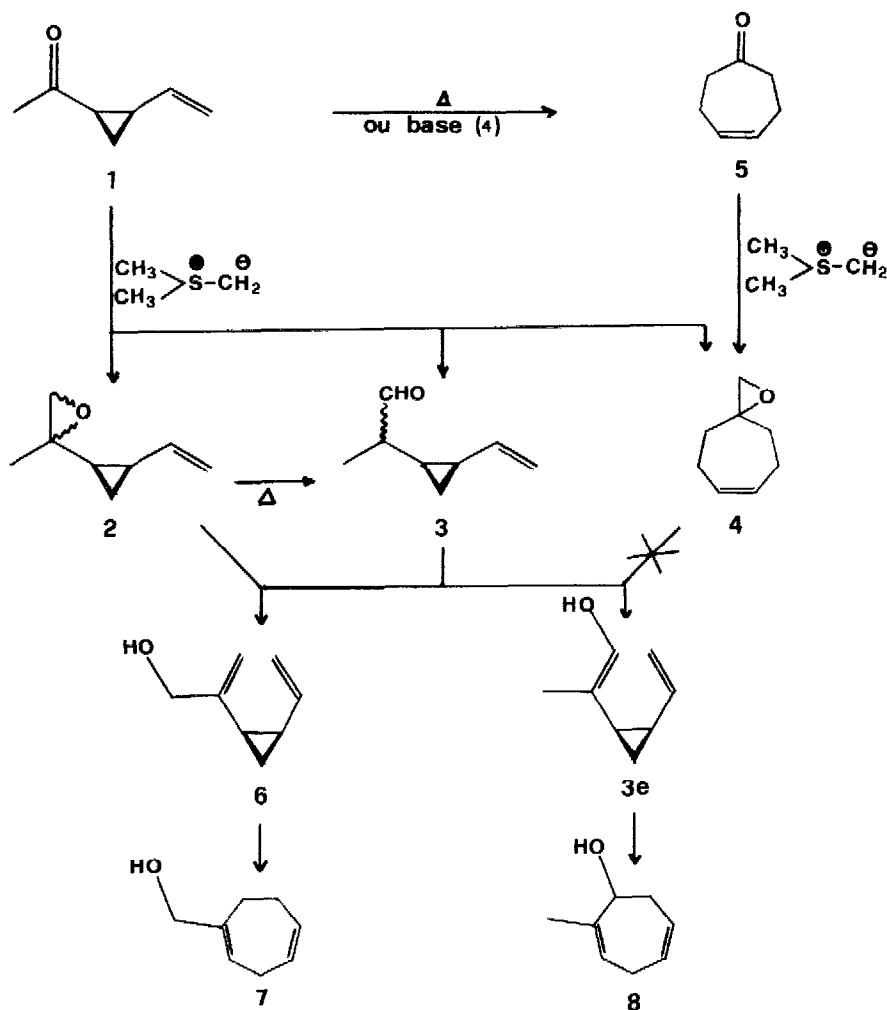
En effet, le pic majoritaire isolé par chromatographie en phase vapeur (PEG 20%, 110°C) correspond à un mélange de deux diastéréoisomères qui n'a pas été séparé [IR 3090-1650 cm^{-1} , RMN (CCl_4) 6,0 à 4,75 (m, 3H), 2,4 (s, 2H), 1,8 à 1,1 (m, 2H), 1,3 (s, 3H), 0,8 à 0,25 (m, 2H), masse M^+ à 124]

Le deuxième composé présente les caractéristiques spectrales d'un aldéhyde éthylénique non conjugué **3** [IR 2720, 1740 et 1650 cm^{-1} , RMN (CCl_4) 9,7 (dd, 1H), 6,0 à 4,8 (m, 3H), 2,6 à 0,25 (m, 8H), masse M^+ à 124] résultant de l'isomérisation de l'époxyde **2**

Le troisième composé **4** a été identifié par ses données spectrales [IR 1655 cm^{-1} , RMN (CCl_4) 6,0 à 5,5 (m, 2H), 2,42 (s, 2H), 2,4 à 1,3 (m, 8H), masse M^+ à 124] et par synthèse

En effet, le produit de pyrolyse de **1** est la cyclohepténone **5** (4) et l'époxyde **4** correspondant est obtenu par traitement de **5** avec le méthylure de diméthylsulfonium. La présence de cet époxyde **4** n'est pas surprenante du fait de l'isomérisation observée de l'acétyl vinylcyclopropane **1** en cyclohepténone **5** en milieu alcalin (4)

La pyrolyse directe du mélange précédemment obtenu de **2**, **3** et **4** vers 180°C durant douze heures provoque la disparition totale des composés **2** et **3** et conduit à la formation d'alcools **7** et **8** dans les proportions respectives de 30 et 55%, alors que l'époxyde **4** demeure inchangé (Rdt = 70%).



La structure de ces alcools peut s'interpréter à l'aide des seules données spectrales. Ainsi, le cycloheptadiène-1,4 yl-1 méthanol **7** présente un spectre de RMN simple [RMN (CCl_4) 5,8 à 5,2 (m, 3H, éthyléniques), 3,8 (d, $J < 1$ cps, 2H, CH_2OH), 2,9 (s, 1H, OH), 2,9 à 2,6 (m, 2H, CH_2 en 3), et 2,2 (s, 4H, $-\text{CH}_2-$, masse M^+ à 124]

De même, le méthyl-2 cycloheptadiène-2,5 ol-1 **8** voit sa structure confirmée par la présence du triplet à 4,2 ppm du proton carbinolique [RMN (CCl₄) 5,9 à 5,2 (m, 3H éthyléniques), 4,2 (t, J = 6cps, 1H, -CH(OH)-), 2,8 à 2,45 (m, 2H, CH₂ en 4), 2,45 à 2,1 (m, 2H, CH₂ en 7), 2,05 (s, 1H, OH) et 1,7 (s, 3H, CH₃), masse M⁺ à 124.]

L'obtention des seuls produits de carbocyclisation **7** et **8** peut s'expliquer par l'isomérisation de l'époxyde **2** en alcool insaturé **6** et par énoisation de l'aldéhyde **3**. Dans les deux cas, le système divinylcyclopropanique cis des structures **6** et **3e** permet de justifier la transformation du mélange initial en alcools dihydroterpéniques **7** et **8**.

En résumé, bien que la thermolyse n'ait pas été tentée, du fait des difficultés de séparation des isomères, sur chaque dérivé d'époxydation de **1**, leur isomérisation ne provoque aucune hétérocyclisation comme dans le cas des époxydes cyclopropaniques aromatiques. La carbocyclisation observée résulte d'une isomérisation thermique de l'époxyde **2** en aldéhyde **3** ou en alcool allylique **6** suivie d'une isomérisation sigmatropique de type COPE. La voie préférentiellement suivie est celle passant par l'énol **3e** puisque le composé majoritaire correspond à l'alcool secondaire **8**. L'isomérisation supposée de **2** en alcool allylique **6** déjà signalée en milieu alcalin (6) sur des systèmes terpéniques, demeure limitée.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 W KIRMSE et B KORNRUMPF, Angew Chem, Int Ed, 1969, **8**, 75
- 2 J A DONNELLY et J G HOEY, J Chem Soc Perkin I, 1975, 2364 et références citées
- 3 H NAKAMURA, H YAMAMOTO et H NOZAKI, Tetrahedron Letters, 1973, 111
- 4 Y BAHUREL, F COLLONGES, A MENET, F PAUTET, A PONCET et G DESCOTES, Bull Soc Chim, 1971, 2203, 2209 et 2215
- 5 E J COREY et M CHAYKOVSKY, J Amer Chem Soc, 1965, **87**, 1353
- 6 J K CRANDALL et L C CRAWLEY, Org Syn, 1973, **53**, 17