

SOLVOLYSE D'UN NOUVEAU SYSTEME HOMOALLYLIQUE :
 LES DERIVES DE CYCLOPROPYLIDENE-3 PROPYLE

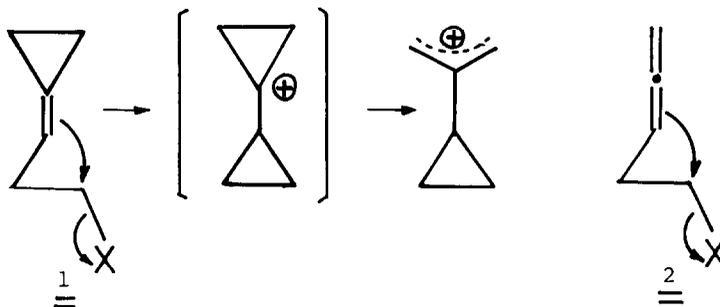
M. BERTRAND, G. LEANDRI et A. MEOU

Laboratoire Associé au C.N.R.S. n° 109 - Faculté des Sciences et Techniques
 Rue Henri Poincaré - 13397 MARSEILLE CEDEX 4

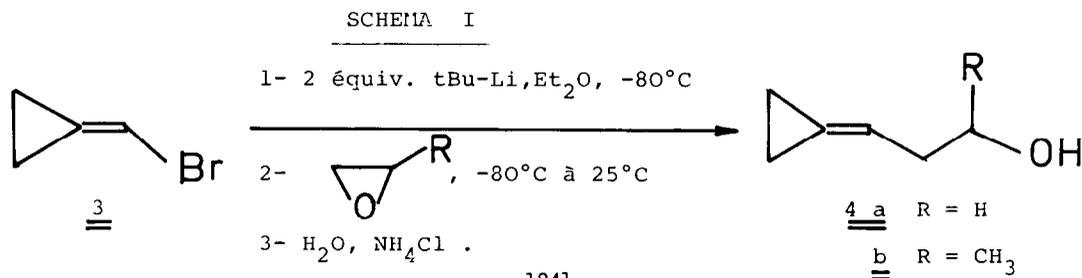
The solvolysis of 3-cyclopropylidene propyl derivatives can involve a participation of the double bond leading to the formation of a new three membered ring.

Les dérivés de cyclopropylidène-3 propyle-1 qui possèdent un groupe libérable porté par le carbone en β de la double liaison constituent des systèmes homoallyliques particuliers (1). Ils sont susceptibles de donner lieu à des participations de doublets π au cours de réactions de solvolyse. On peut également se demander si la fermeture du nouveau cycle à 3 chaînons ne serait pas "assistée" par l'ouverture du cycle cyclopropanique présent à l'origine dans la molécule.

De ce fait, il paraît intéressant d'apprécier la capacité de participation des dérivés de type 1 en la comparant à celle déjà étudiée des analogues β -alléniques 2 (2,3).

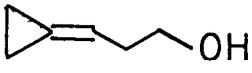
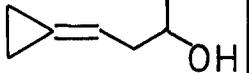
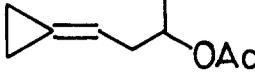
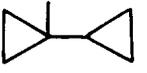
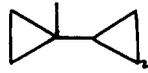
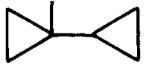
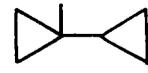
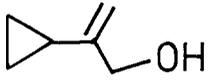
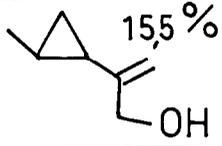
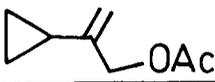
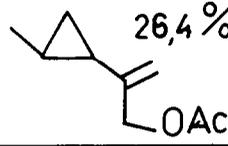
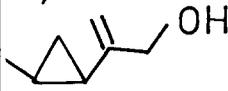
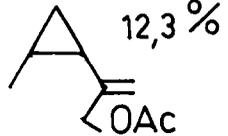
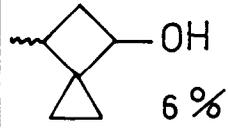


Les alcools précurseurs nécessaires à ce genre d'étude peuvent être obtenus grâce à la séquence réactionnelle du schéma 1. (Rdt \sim 60 %).



Les alcools 4 sont obtenus à partir du bromométhylèncyclopropane 3 préparé selon (4), après échange halogène-métal en présence de 2 équivalents de tBuLi dans l'éther à -80°C (5,6), suivi de traitement par l'oxyde d'éthylène ou de propylène. Les alcools 4a ou 4b peuvent être convertis en tosylates 5a ou 5b par la méthode de TIPSON (7). Ces dérivés sont ensuite solvolysés.

Les résultats de l'hydrolyse en phase homogène, dans un mélange eau/dioxanne (40/60) tamponné par CaCO_3 et ceux de l'acétolyse en présence d'acétate de sodium sont consignés dans le tableau I, où sont également indiqués les pourcentages relatifs des produits les plus représentés qui ont été identifiés avec certitude *.

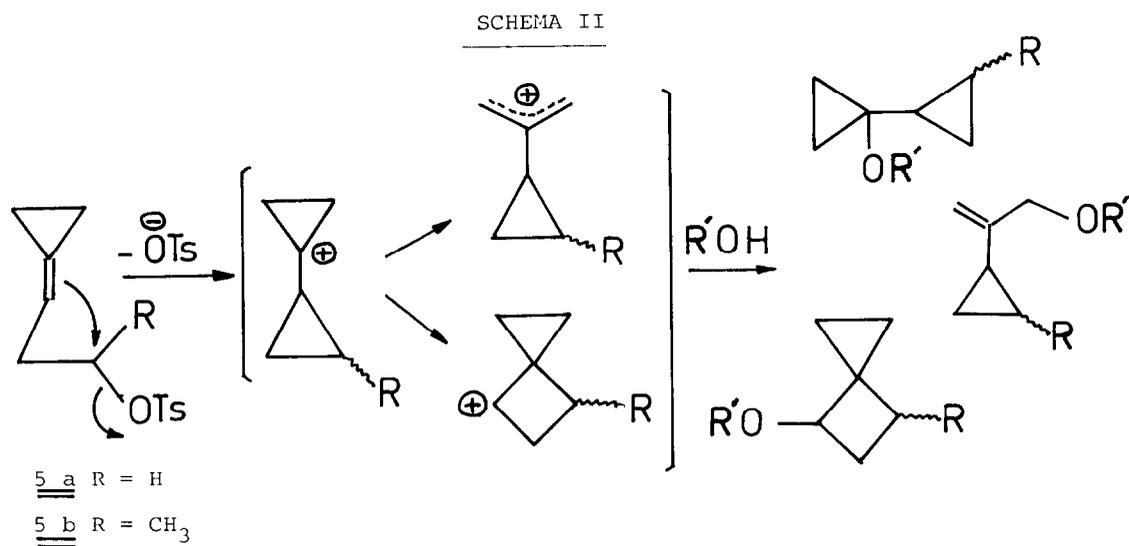
HYDROLYSE Eau-dioxanne, CaCO_3		ACETOLYSE $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, $\text{CH}_3\text{CO}_2^- \text{Na}^+$	
<u>5a</u> , 100°C , 2h	<u>5b</u> , 60°C , 2h	<u>5a</u> , 90°C	<u>5b</u> , 70°C
23,5% 	13,6% 	~	7,8% 
6,2% 	35,4% 	15,4% 	24,1% 
58,5% 	15,5% 	65,4% 	26,4% 
~	3,5% 	~	12,3% 
~	6% 	~	~

* Les autres produits formés sont présents en quantités trop faibles pour qu'on puisse les isoler par chromatographie préparative en phase vapeur

Les alcools résultant de l'hydrolyse ont été séparés par chromatographie en phase vapeur sur colonne Carbowax 20 M longueur 4m, imprégnée à 20% et les acétates sur une colonne TCEP (5m, 30%). Ce sont les produits primaires de la solvolysse car ils demeurent inchangés dans les conditions de la réaction et ne sont pas modifiés lorsqu'ils subissent une nouvelle chromatographie dans les conditions de la séparation.

Les structures proposées pour les différents produits séparés ont été déduites de l'étude des spectres IR et de RMN (^1H et ^{13}C). En particulier, les données spectroscopiques relatives à 1'hydroxy-1 cyclopropyl-1 cyclopropane et à son acétate sont en accord avec celles relevées dans la littérature (8,9). Toutefois la stéréochimie de 1'hydroxy-4 méthyl-6 spiro [2.3] hexane reste indéterminée et sa confirmation par voie chimique est en cours. Les masses moléculaires des produits portés dans le tableau I sont également en accord avec les structures proposées.

Les premiers résultats sont en faveur d'une participation de la double liaison au départ du groupement libérable, le cation cyclopropyl-cyclopropyle primitivement formé pouvant ensuite évoluer de plusieurs façons (schéma II).



- Soit être directement piégé par le solvant nucléophile $\text{R}'\text{OH}$ présent
- Soit subir la transposition homoallylique avec deux possibilités :

* Ouverture électrocyclique du cyclopropyle et formation de dérivés de cyclopropyl-2 propène-2 yle,

* Expansion du cycle cyclopropanique en cycle cyclobutanique, et formation ultérieure de dérivés de méthyl-6 spiro [2.3] hexyl-4.

Le taux de cette participation pourra être estimé par une étude cinétique de la réaction de solvolysse portant sur des substrats diversement

substitués construits sur le squelette 1, et par une étude de la stéréochimie de la réaction mettant en oeuvre des dérivés optiquement actifs d'alcools chiraux et basée sur une corrélation des configurations des substrats et des produits.

Des travaux dans ce sens sont actuellement en cours.

Les auteurs remercient les Docteurs H. MONTI et R. FAURE pour leurs fructueuses discussions et suggestions.

B I B L I O G R A P H I E

=====

- 1 - a) G. LEANDRI, Thèse MARSEILLE, (1974).
b) G. LEANDRI, H. MONTI et M. BERTRAND, *Tetrahedron*, 30, 3921, (1974).
- 2 - M. SANTELLI et M. BERTRAND, *Tetrahedron*, 30, 227, 235, 243, 251, 257, (1974).
- 3 - M. HANACK, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 17, 333, (1978).
- 4 - M. HANACK, T. BÄSSLER, W. EYMANN, W.E. HEYD et R. KOPP, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 6686, (1974).
- 5 - D. SEEBACH et H. NEUMANN, *Chem. Ber.*, 107, 847, (1974).
- 6 - H. NEUMANN et D. SEEBACH, *Chem. Ber.*, 111, 2785, (1978).
- 7 - L.F. FIESER et M. FIESER, *Reagents for organic synthesis*, J. WILEY, NEW YORK, p. 1190, (1967).
- 8 - C. GIRARD et J.M. CONIA, *J. Chem. Research*, (M), 2351, (1978).
- 9 - J.A. LANDGREBE et L.W. BECKER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 395, (1968).

(Received in France 22 February 1979)