

REACTIVITE DES CYCLOPROPYLIDENECYCLOALCANES - I - LEUR OXYDATION PAR OsO₄ EN
 PRESENCE D'OXYDES D'AMINES

A. TUBUL et M. BERTRAND

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

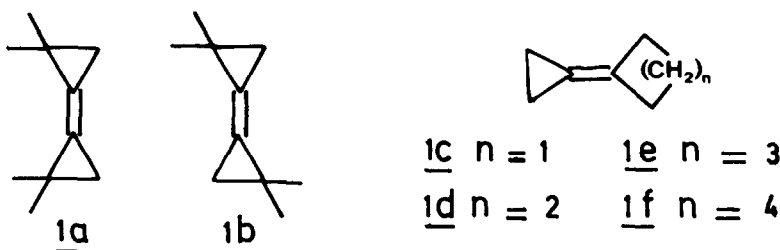
C. GHIGLIONE

Faculté de Pharmacie - Boulevard Jean Moulin - 13385 MARSEILLE CEDEX 4.

The osmium tetroxyde oxidation of cyclopropylidenecycloalkanes leads to the expected 1,2 diols, excepted in the case of cyclopropylidenecyclopropane derivatives where the reaction gives a mixture of cyclohexanedione and formylcyclopropane derivatives.

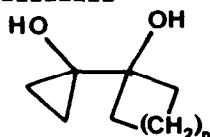
La double liaison des cyclopropylidèncycloalcanes 1 que l'on peut préparer selon (1) constitue une insaturation intéressante du fait de sa dissymétrie, et sa réactivité vis à vis des électrophiles devrait varier avec la taille du cycle associé au cycle à trois chaînons : c'est d'ailleurs ce que montrent des expériences de compétition réalisées avec des dihalogénocarbenoïdes (2) et conduites d'après (3).

Les résultats décrits ici concernent l'oxydation des six hydrocarbures 1 par OsO₄ en présence d'oxyde de N-méthylmorpholine (ONM) suivant le mode opératoire de (4).



Les diols-1,2 attendus 2 sont obtenus avec des rendements convenables avec les composés 1d à 1f, à l'exclusion d'autres produits. Le rendement est plus faible avec 1c, où une petite quantité de propionyl-1 cyclobutanol 4c est détectée à côté de 1c inchangé (Tableau I).

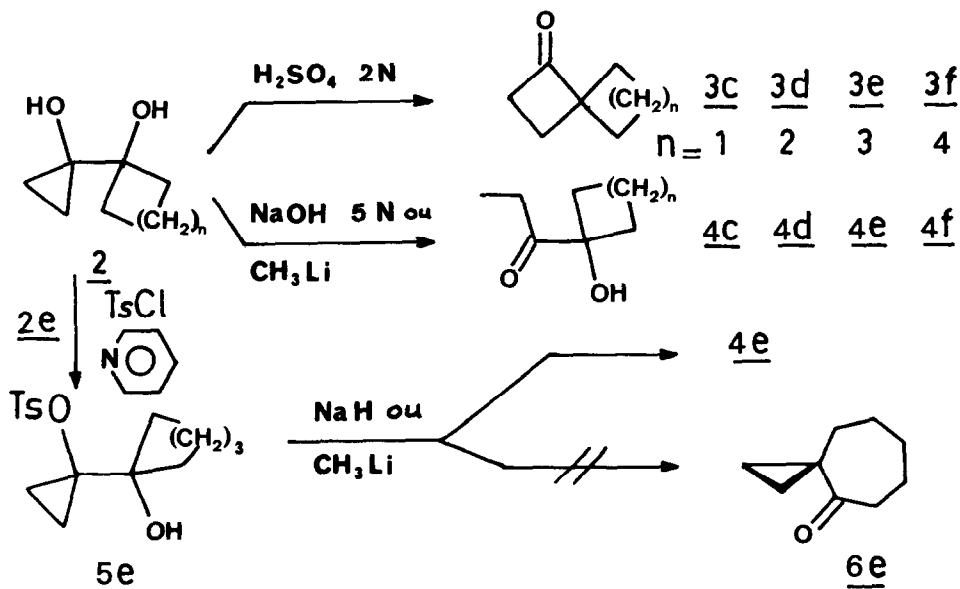
TABLEAU I



	Rdt. %, Fusion °C ()			
	<u>2c</u>	<u>2d</u>	<u>2e</u>	<u>2f</u>
	32 (Liq.)	54 (58)	58 (96)	63 (126)

En milieu acide (H_2SO_4 2N), les diols 2 se transposent en spiro[3.n] alcanones-1 3 obtenues avec des rendements quasi quantitatifs. Le traitement de ces mêmes diols par NaOH 5N dans l'eau, ou par CH_3Li dans l'éther, les transforme intégralement en propionyl-1 cycloalcanols 4, observation conforme à ce que l'on sait de l'ouverture basique des cyclopropanols (5). Les résultats obtenus sont rappelés dans le Schéma 1.

SCHEMA 1



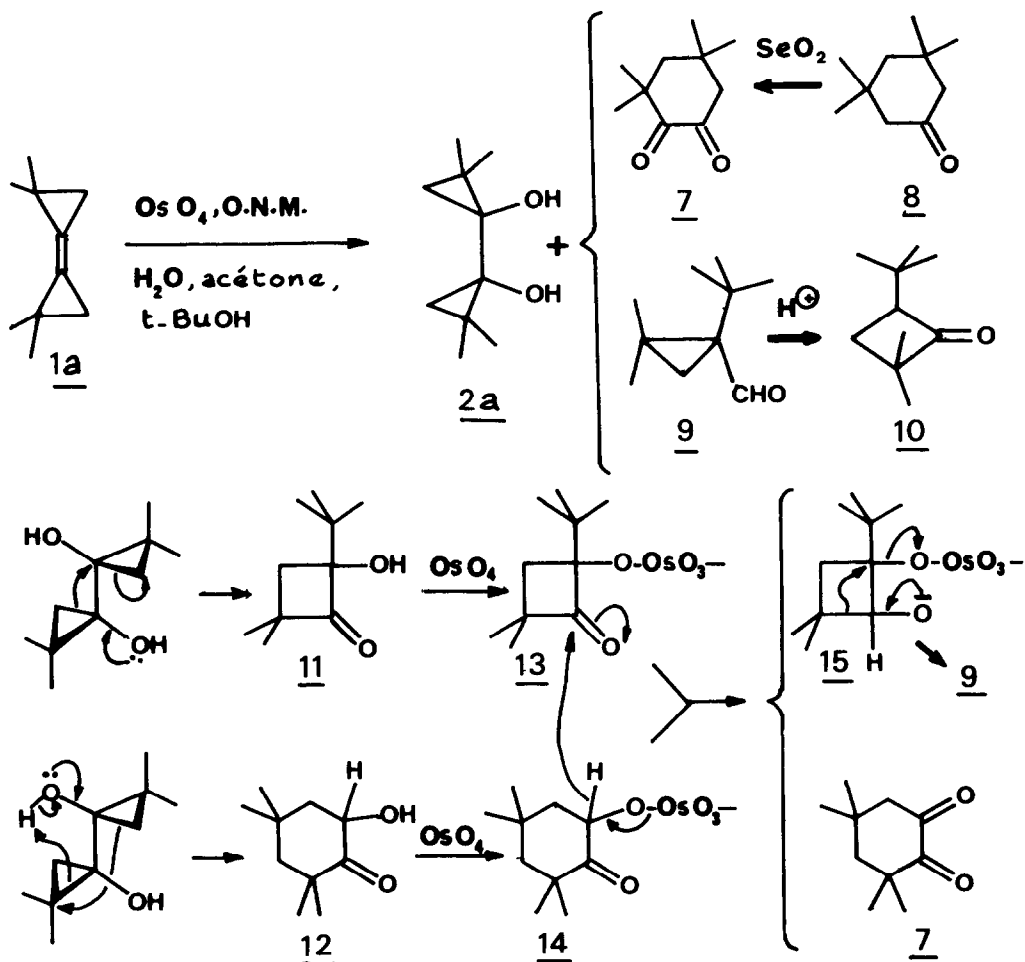
On sait qu'il est possible de préparer les tosylates de cyclopropanols tertiaires (6). On peut donc obtenir des monotosylates tels que 5e, et leur réarrangement devrait donner lieu à une transposition pinacolique dirigée dont le résultat serait le complément de la transposition observée en milieu acide, le produit attendu étant une spiro [2. (n+1)] alcanone-4. Cette prévision ne se confirme pas : 5e traité par NaH ou CH_3Li en milieu aprotique conduit non à la spirocétone 6e mais au composé 4e déjà obtenu par réarrangement en milieu basique.

L'oxydation des deux cyclopropylidèncyclopropanes évolue de façon très différente de celle des substrats 1c à 1f (Schéma 2). Les deux isomères 1a et 1b donnent le même résultat : le produit brut présente une faible bande $\nu\text{-OH}$, une absorption $\nu\text{C=O}$ intense (1710 et 1685 cm^{-1}) ; par cristallisation fractionnée dans le pentane on isole la tétraméthyl-3,3,5,5 cyclohexanedione-1,2 7, identifiée par comparaison avec un échantillon authentique (7), à côté d'une petite quantité de diol 2 ; les solutions résiduelles contiennent 1a (ou 1b) intouché et un second produit identifié au t-butyl-1 diméthyl-2,2 cyclopropanecarboxaldéhyde 9. En effet, 9 peut être converti

en une cyclobutanone 10 par traitement en milieu acide, résultat conforme à des observations faites antérieurement sur des composés du même type (8). De plus, ses caractéristiques spectrales sont en accord avec la structure proposée.

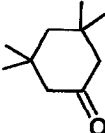
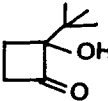
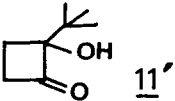
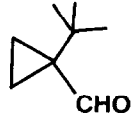
Il y a des raisons de penser que les deux produits finals 7 et 9 qui sont isolés en quantités sensiblement équivalentes (Rdt. 80 % environ) proviennent d'un même précurseur qui pourrait être le diol 2a (ou 2b). L'intervention de deux processus parallèles, impliquant la formation transitoire d'un donneur et d'un accepteur d'hydrure, permettrait de rendre compte des faits (Schéma 2).

SCHEMA 2



Le cétole 11 dont la formation à partir de 2a se justifie sur la base des observations faites par CONIA (9) et le cétole 12 provenant d'un autre type de réorganisation de 2a sont convertis en esters osmiques 13 et 14 par OsO₄ présent dans le milieu ; il est certain que 13 peut fonctionner comme accepteur d'hydrure (10) et 14 pourrait être le donneur, l'intermédiaire 15 formé subissant enfin une régression de cycle par un mécanisme analogue à celui qui est impliqué dans la contraction de cycle des α -halogéno ou des α -tosyloxycyclobutanones (11).

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

- 1 - K. UTIMOTO, M. TAMURA et K. SISIDO, *Tetrahedron*, 29, 1169, (1973).
- 2 - A. TUBUL et M. BERTRAND, résultats non publiés.
- 3 - A. BEZAGUET et M. BERTRAND, *C. R. Acad. Sc.*, 262, 428, (1966).
- 4 - V. van RHEENEN, R.C. KELLY et D.Y. CHA, *Tetrahedron Letters*, 1973, (1976)
- 5 - C.H. DE PUY, *Acc. Chem. Res.*, 1, 33, (1968).
- 6 - H. MONTI et M. BERTRAND, *Tetrahedron*, 29, 1571, (1973).
- 7 - Le composé 7 est obtenu par oxydation de 8  au moyen de SeO₂ et purifié par chromatographie sur silice.
- 8 - J.P. BARNIER, B. GARNIER, C. GIRARD, J.M. DENIS, J. SALAUN et J.M. CONIA, *Tetrahedron Letters*, 1747, (1973).
- 9 - J.M. DENIS et J.M. CONIA, *Tetrahedron Letters*, 4593, (1972).
- 10 - Une expérience réalisée au cours de ce travail a montré que le cétole 11' apparenté à 11  est réduit en diol par iBu₂AlH. Toutefois, s'il est 11'  préalablement traité par OsO₄ dans l'acétone, il donne un précipité noir dont la réduction par iBu₂AlH à -100°C conduit à l'aldéhyde de régression  CHO
- 11 - J.M. CONIA et J.R. SALAUN, *Acc. Chem. Res.*, 5, 33, (1972).

(Received in France 21 March 1979)