

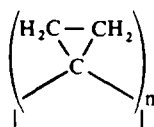
# ETUDE DES PETITS CYCLES—XXVI\*

## SYNTHESE ET PROPRIETES SPECTRALES DU PENTACYCLOPROPYLIDENE ([5] ROTANE) ET DE COMPOSES POLYCYCLOPROPYLSPIRANIQUES DE LA SERIE†

J. L. RIPOLL, J. C. LIMASSET et J. M. CONIA

Laboratoire d'Etude des Carbocycles  
Université de PARIS-SUD 91-ORSAY

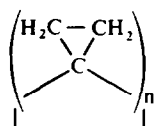
**Résumé**—Dans ce mémoire, premier d'une série consacrée à l'étude des hydrocarbures polycyclopropylspiraniques pour lesquels a été proposé le nom général de *rotanes*, on traite de la synthèse et de propriétés du



pentacyclopropylidène ([5]rotane) (**24**) et de composés polycyclopropylspiraniques comportant aussi un cycle central en C<sub>3</sub> : cétones **12** à **14**, oléfines **16** à **18** et hydrocarbures saturés **19** à **23**. A titre comparatif, le quatercyclopropane **9** est également synthétisé.

Les stabilités thermiques et les spectres IR, UV et de RMN de ces divers composés sont examinés; le spectre UV suggère, pour le rotane parfait **24**, un certain caractère aromatique.

**Abstract**—The first paper of a series concerning the study of polycyclopropylspiranic hydrocarbons called *rotanes*, is reported. The synthesis and properties of pentacyclopropylidene ([5]rotane) (**24**) and polycyclo-



propylspiranic compounds containing a central C<sub>3</sub> ring: ketones **12** to **14**, olefins **16** to **18** and saturated hydrocarbons **19** to **23**, are described. Quatercyclopropane **9** is also synthesized as a reference product.

The thermal stabilities and spectrographic properties of these different compounds are examined. The UV spectrum of **24** suggests a slight aromatic character.

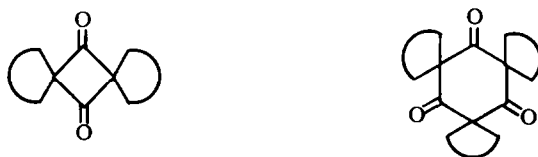
### PARTIE THEORIQUE

SI DE nombreuses molécules polyspiraniques sont décrites [voir en particulier Buchta,<sup>1</sup> De Jongh<sup>2</sup> et les références citées par ces auteurs], on connaît peu de composés de ce type dont les carbones spiraniques font partie d'un même cycle central; on notera cependant

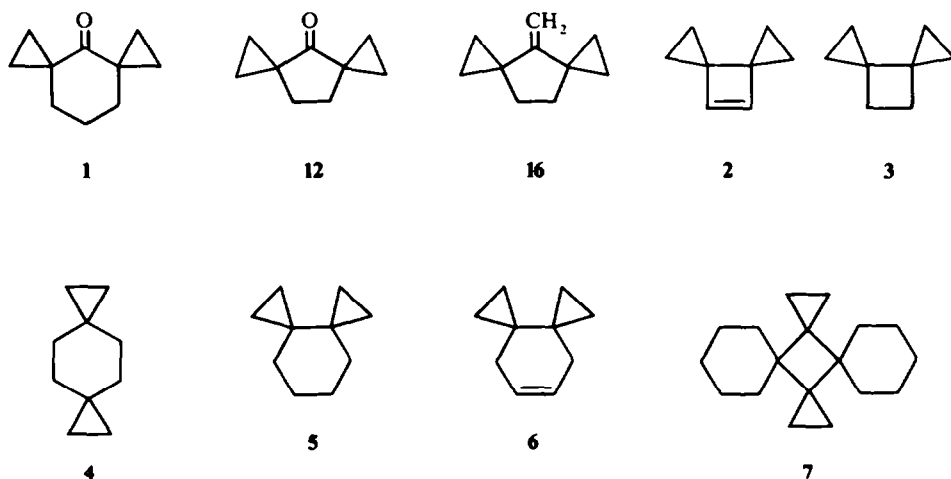
\* Précédent mémoire: R. Bloch, J. M. Dedieu et J. M. Conia, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1875 (1970)

† Communication préliminaire: Ref<sup>12</sup>

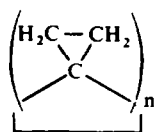
les cyclobutanediones-1,3 et les cyclohexanetriones-1,3,5 de ce type résultant des di- et trimérisations des cétones correspondants<sup>3,4</sup>



A plus forte raison connaît-on peu de cycles carbonés dont plusieurs carbones sont spiraniques, faisant également partie d'un cycle en C<sub>3</sub>. On citera cependant, outre les cyclanones dispiraniques **1** et **12** et l'oléfine **16** synthétisées dans ce laboratoire,<sup>5,6</sup> six hydrocarbures de ce type, qui ont été récemment décrits: les dispiro[2.0.2.2]octène-7 et -octane (**2** et **3**),<sup>7,8</sup> le dispiro[2.2.2.2]décane (**4**),<sup>8</sup> les dispiro[2.0.2.4] décane et -décène-8 (**5** et **6**)<sup>9</sup> et enfin le tétraspiro-[2.0.5.0.2.0.5.0.]octadécane (**7**).



De tels composés, et en particulier ceux dont *chaque* carbon du cycle central est "cyclopropylspiranique", à savoir les *polycyclopropylidènes*

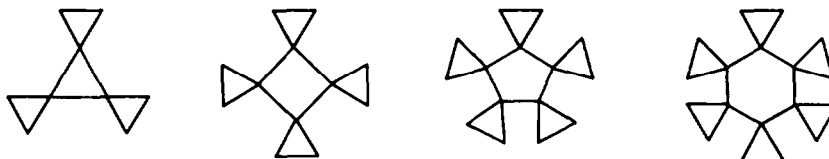


doivent constituer une classe intéressante, notamment par une possible stabilisation due à l'existence d'un véritable anneau constitué par la suite des cycles cyclopropaniques,

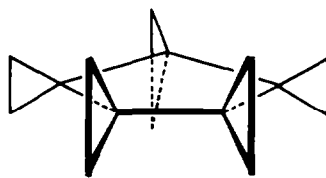
donc un éventuel caractère aromatique. A priori, celui-ci peut dépendre de la taille du cycle central, c'est à dire en réalité du nombre d'électrons entrant en jeu, de sa planarité et de la valeur de l'angle interne, donc en fait de l'hybridation de ses atomes de carbones et, bien sûr, des distances séparant les cyclopropanés. En outre, une différence dans les propriétés peut être attendue entre les polycyclopropylidènes et les composés du même type où manque un cycle cyclopropanique.

On notera que la nature des liaisons dans le tricyclopropylidène, non encore décrit, a déjà été examinée par Burnett.<sup>11</sup>

On a donc entrepris dans ce laboratoire (voir communications préliminaires<sup>12-14</sup> la synthèse et l'étude physico-chimique des composés polycyclopropylspiraniques dont le cycle central comporte 3, 4, 5 ou 6 atomes de carbone et en particulier des tri-, tétra-, penta- et hexacyclopropylidène:



L'aspect de ces molécules rappelant celui de roues à aubes, nous avons proposé pour elles, dans un but de simplification, le nom général de *rotanes* (du latin *rota*: roue). Par analogie avec les annulènes, nous appellerons [3]rotane, le tricyclopropylidène; [4]rotane, le tétracyclopropylidène, etc.



[5]rotane 24

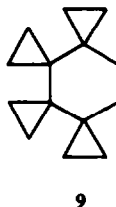
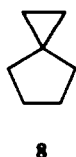
Par extension, les hydrocarbures dont tous les atomes du cycle ne sont pas "cyclopropylspiraniques", tels que **21**, **22**, **23** etc. seront appelés "*rotanes imparfaits*"

L'objet de ce mémoire est la synthèse et un aperçu des propriétés spectroscopiques de composés polycyclopropylspiraniques dont le cycle central est en C<sub>5</sub> (seul le spiro[2.5]heptane **8** a été décrit jusqu'ici<sup>15</sup>) et en particulier du rotane parfait de la série, le pentacyclopropylidène ou [5] rotane (**24**).

Dans un but comparatif, nous avons préparé aussi le composé polycyclopropanique **9**, de structure apparentée, mais ouverte (notons à ce sujet la synthèse récente<sup>16</sup> du bicyclopropyl-1,1 cyclopropane (**10**)).

La chaleur de formation  $\Delta H_f$  du [5]rotane peut être évaluée aisément. En effet, par la méthode des groupes de Franklin,<sup>17</sup> on peut estimer cette chaleur de formation, sans tenir

compte des tensions, à 31.8 kcal/mole (valeur tenant compte de la présence de cinq carbones quaternaires adjacents (13.5 kcal/mole)). D'autre part, l'énergie de tension, ajustée à l'échelle de Franklin, étant de 27.1 kcal par cyclopropane<sup>18</sup> et de 6.05 kcal pour le cycle cyclopentanique central,<sup>19</sup> atteint 141,55 kcal/mole. D'où pour  $\Delta H_f$  une valeur voisine de 110 kcal/mole à 25°.



On notera que les éventuelles forces de répulsions entre atomes d'hydrogène (appartenant à deux cyclopropanes adjacents) sont ici négligées. l'examen du modèle de la molécule, même parfaitement plane, révélant entre eux une distance voisine de 2 Å, donc supérieure à la somme des rayons de Van der Waals.

Cette très forte valeur de  $\Delta H_f$  laisse présumer, en l'absence de toute "extra-stabilisation", une certaine fragilité du [5]rotane; mais on constatera que celui-ci apparaît en fait comme extrêmement stable, au moins thermiquement, et son étude spectroscopique mettra effectivement en relief un certain caractère aromatique.

#### RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

##### *A Synthèse des cyclopentanones, méthylènenecyclopentanes et cyclopentanes polycyclopropylspiraniques.*


Les synthèses de ces composés ont été réalisées suivant les schémas réactionnels ci-après.

##### *Synthèse des cyclopentanones 11 à 14*

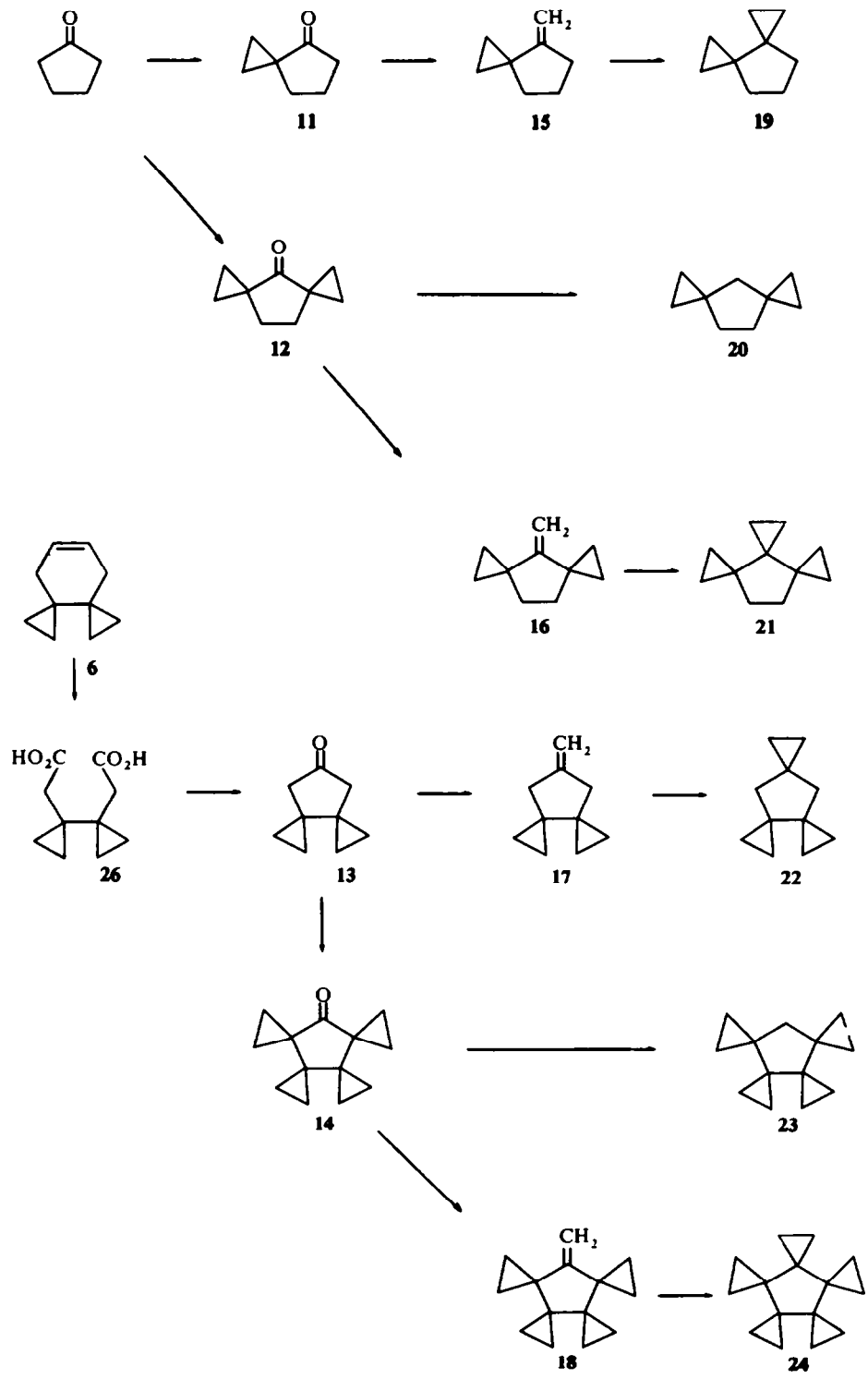
*Dispiro|2.0.2.3|nonanone-8 (13).* La cétone 13 a été obtenue, suivant la séquence ci-dessous, à partir du dispiro|2.0.2.4|décène-8(6) lui-même préparé selon Ginsburg *et al.*<sup>9</sup>

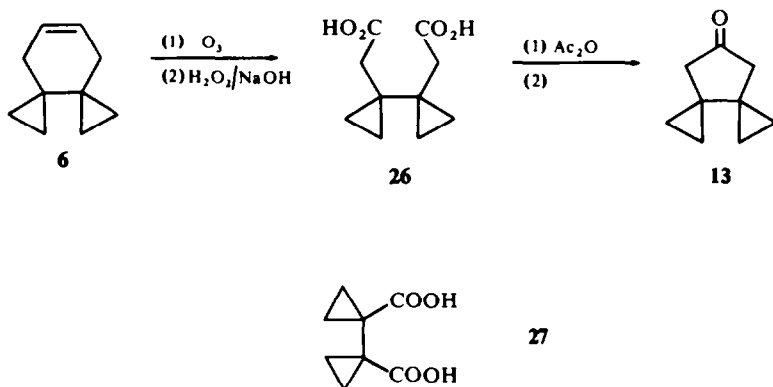
L'ozonolyse oxydante, dans le méthanol, de l'oléfine 6, a conduit au diacide 26 (Rdt~50%).

Les protons cyclopropaniques des composés cycliques 5 et 6,<sup>9</sup> 19 et 22, comportant

tous le système rigide , et du diacide ouvert 27,<sup>7</sup> révèlent tous en RMN

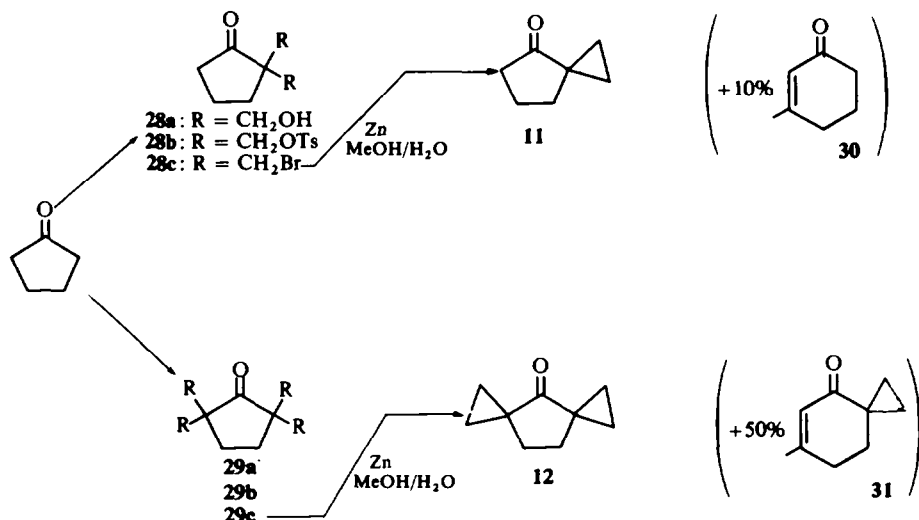
un système A<sub>2</sub>B<sub>2</sub> constitué de deux multiplets symétriques, par suite des effets de blindage différents des protons intérieurs et extérieurs de chaque cyclopropane par le cycle voisin. Le spectre du diacide 26 se réduit par contre dans le domaine des protons cyclopropaniques à un singulet situé à δ 0.65 ppm dans la pyridine. Les conformations de 26 et 27 seraient donc très différentes.





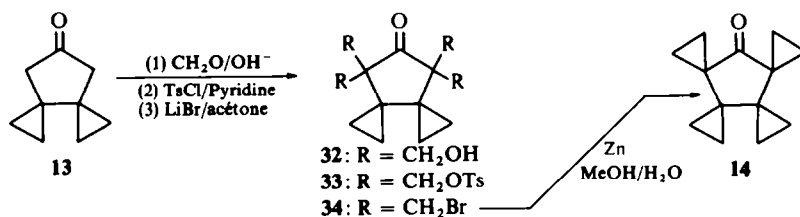
Le diacide **26**, par reflux dans l'anhydride acétique puis pyrolyse à  $250^\circ$ , a été converti en la cyclopentanone dispiranique **13** (Rdt~50%).

*Spiro[2.4]heptanone-4* (**11**) et *dispiro[2.1.2.2]nonanone-4* (**12**). Ces deux cétones ont été préparées selon la méthode précédemment décrite,<sup>5</sup> à savoir la condensation alcaline de la cyclopentanone avec respectivement deux et quatre moles de formaldéhyde, suivie de la tosylation des cétodiols **28a** et cétotétrol **29a** obtenus, puis du passage, via les tosylates **28b** et **29b**, aux bromures correspondants **28c** et **29c**. Ces derniers, réduits par le zinc, ont conduit aux cyclopentanones spiraniques **11** et **12**.



Celles-ci étaient accompagnées des méthylcyclohexénone **30** et **31**, respectivement, résultant d'un agrandissement de cycle dans la dernière réaction de la séquence. (Pour des détails à ce sujet, voir<sup>5</sup>). Elles ont été purifiées facilement par ozonolyse oxydante puis lavage alcalin, qui permettent ainsi d'éliminer, via les acides d'oxydation, les méthyl-cyclohexénone **30** et **31** et d'isoler par distillation les cétones **11** et **12** pures, identiques à celles déjà décrites.<sup>5</sup>

*Tétraspiro*[2.0.2.0.2.0.2.1]tridécanone-13 (**14**). La conversion de **13** en **14** a été effectuée selon la séquence utilisée pour la préparation de **12** à partir de la cyclopentanone.<sup>5</sup>



La condensation alcaline de quatre molécules de formaldéhyde a donné le céto-tétrol **32**. Tous les essais de cristallisation de **32** étant restés négatifs, celui-ci a été grossièrement purifié par adsorption sur brique Célite et extraction au tétrahydrofurane, puis directement traité par le chlorure de tosyle dans la pyridine. Le tétratrosylate **33** brut a été recristallisé par évaporation lente de sa solution dans le mélange méthanol chlorure de méthylène et ainsi obtenu pratiquement à l'état pur avec un rendement d'environ 30% à partir de **13**. Son spectre de RMN comporte notamment les signaux des protons cyclopropaniques mettant en évidence le système  $A_2B_2$  attendu: 2 multiplets symétriques culminant à  $\delta$  0.10 et 0.56 ppm.

L'action du bromure de lithium sur **33**, dans l'acétone, suivie d'une purification du produit de réaction par chromatographie sur alumine et recristallisation, a conduit au tétrabromure **34** (Rdt~60%). Le spectre de RMN de ce composé révèle aussi un système  $A_2B_2$  pour les protons cyclopropaniques: deux multiplets symétriques centrés à  $\delta$  0.45 et 1.09 ppm.

Traité par le zinc dans le méthanol aqueux, le tétrabromure **34** a donné, après cristallisation dans le mélange eau-méthanol, la cétone tétraspiranique **14** (Rdt~50%). Contrairement au cas des tétrabromures **28c** et **29c**,<sup>5</sup> la formation d'aucune cétone d'agrandissement de cycle n'a été, ici, constatée.

#### Synthèse des méthylèncyclopentanes **15** à **18**

Les quatre oléfines **15**, **16**, **17** et **18** ont été préparées, à partir des cétones correspondantes **11**, **12**, **13** et **14**, par réaction de Wittig avec le bromure de méthyl-triphénylphosphonium et le t-amylate de sodium, selon.<sup>6</sup>

On a ainsi obtenu, à partir de la cétone **11**, la spirooléfine **15**, identique à celle obtenue par Tsuji *et al.*<sup>20</sup> dans la solvolysé du *p*-chlorobenzoate **35**.

La cétone **12**, a donné l'oléfine **16** déjà décrite.<sup>6</sup> Enfin les cétones **13** et **14**, ont aussi

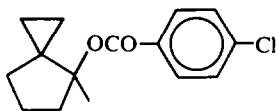
conduit avec d'excellents rendements aux oléfines **17** et **18** non encore décrites.

### Synthèse des rotanes imparfaits **19** à **23** et du [5] rotane (**24**)

Les rotanes imparfaits **20** et **23** ont été obtenus à partir des cétones **12** et **14** par réduction de Huang-Minlon selon.<sup>21</sup>

Les rotanes imparfaits **19**, **21** et **22** et le [5] rotane (**24**) ont été respectivement préparés à partir des oléfines **15**, **16**, **17** et **18** par réaction de Simmons suivant le mode opératoire général de Le Goff;<sup>22</sup> les rendements en produit isolé sont de l'ordre de 50%.

Le [5] rotane (**24**) est un liquide incolore se solidifiant par un léger refroidissement ( $F \sim 25^\circ$ ); sa stabilité thermique est remarquable puisque, chauffé en tube scellé pendant une heure à  $300^\circ$ , il est intégralement récupéré inchangé (une température voisine de  $350^\circ$  est nécessaire pour le décomposer). On notera toutefois que les rotanes imparfaits **19** à **23** jouissent aussi d'une certaine stabilité thermique; ainsi **23** est retrouvé inchangé à 90% après une heure à  $300^\circ$  en tube scellé.

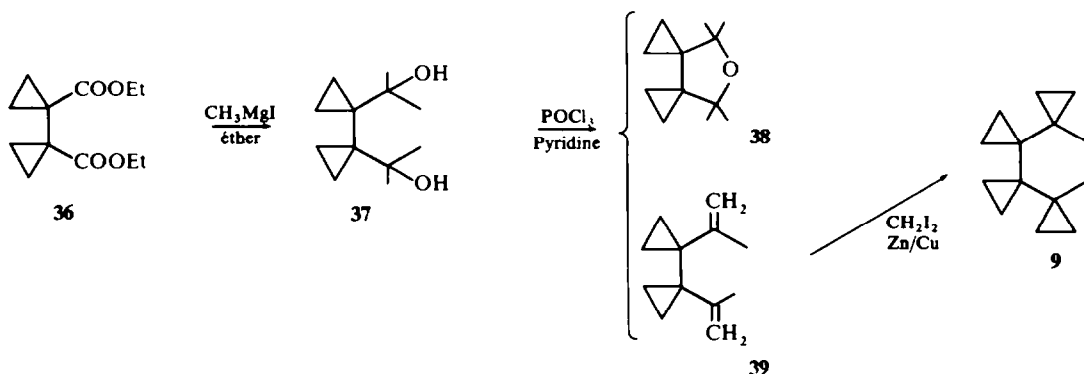


35

La stabilité thermique de ces hydrocarbures apparaît comparable à celle du dispiro[2.0.2]octène-7 (**2**) qui résiste à des températures également voisines de  $300^\circ$ , ce qui est attribué<sup>7</sup> à sa géométrie permettant une délocalisation électronique entre la double liaison et les cyclopropanes.

### B Synthèse du quatercyclopropane **9**

Ce composé **9** a été obtenu, suivant le schéma ci-après, à partir du diester **36**, lui-même récemment préparé au laboratoire<sup>13</sup> (pour des détails concernant la préparation de **36**, voir le prochain mémoire de cette série, consacré au [4]rotane.<sup>23</sup>





L'addition d'une mole de diester **36** à une solution étherée bouillante d'iodure de méthylmagnésium (4 moles) a donné le dialcool **37**. Celui-ci, traité à l'état brut par  $\text{POCl}_3$  dans la pyridine, a conduit à deux produits principaux de déshydratation dans le rapport 2 : 1.

Le produit prépondérant a été caractérisé comme étant le furanne dispiranique **38**, son spectre de RMN, outre le signal des protons des méthyles (singulet à  $\delta$  1.01 ppm) présente ici encore le système  $A_2B_2$  des protons cyclopropaniques (deux multiplets symétriques culminant à  $\delta$  0.04 et 0.35 ppm) que nous avons toujours rencontré dans la série cyclopentanique.

Le composé mineur est bien le diisopropényl-1' bicyclopropyle attendu (**39**), montrant en RMN deux triplets symétriques à  $\delta$  0.31 et 0.44 ppm ( $J$  1.5 Hz) pour les protons cyclopropaniques, un singulet à 1.75 ppm pour les protons des méthyles et un multiplet culminant à 4.66 ppm pour les protons oléfiniques.

Le produit **39**, apparaissant peu stable à la température ordinaire, a été immédiatement soumis à la réaction de Simmons. On a ainsi obtenu, à côté de différents produits non identifiés, l'hydrocarbure attendu, le diméthyl-1,1'' quatercyclopropane-1 : 1'. 1' : 1'', 1'' : 1'''' (**9**). Ce dernier, séparé par CPV, est un liquide incolore peu mobile qui contrairement aux hydrocarbures cycliques correspondants tels que **23** et **24**, se gélifie lentement et de façon réversible à la température ordinaire. Son spectre de RMN comporte un pic aigu à  $\delta$  0.10 ppm (12 protons cyclopropaniques), un multiplet étroit à  $\delta$  0.36 ppm (4 protons cyclopropaniques externes) et un singulet pour les protons des méthyles à  $\delta$  1.09 ppm.

### C Propriétés spectrales comparées des composés mono- ou polycyclopropylspiraniques **11** à **24**

#### Spectres de RMN

On a rassemblé dans le tableau I les spectres de RMN, enregistrés dans  $\text{CCl}_4$ , des cétones **11** à **14** (tableau IA), des oléfines **15** à **18** (tableau IB), des rotanes imparfaits **19** à **23**, du [5]rotane (**24**) et du quatercyclopropane **9** (tableau IC).

On sait que l'anisotropie diamagnétique du cycle cyclopropanique<sup>24</sup> se traduit par un blindage des protons de ce cycle<sup>25-27</sup>

De plus, un proton quelconque d'une molécule sera d'autant plus blindé qu'il se trouvera dans le cylindre de blindage engendré par le "courant de cycle" d'un (à plus forte raison de deux) cyclopropane.<sup>28,29</sup>


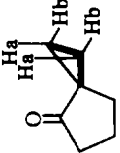
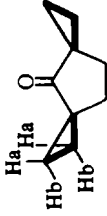
L'examen du tableau IC fait ressortir les quelques constatations suivantes.

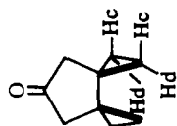
*Déplacements chimiques.* Pour les hydrocarbures **19** à **24**, l'addition des deux effets de blindage se traduit comme prévu par un signal de résonance des protons cyclopropaniques à champ très fort; c'est le cas notamment des composés **21** et **23** qui comportent un et deux cyclopropanes, respectivement, flanqués de part et d'autre par deux autres cyclopropanes et dont les protons résonnent à  $-0.08$  ppm (donc aux champs forts par rapport au TMS). Les protons des cyclopropanes externes, dont deux seulement dans chaque cycle sont blindés par le (ou les) cyclopropane médian, accusent un système  $A_2B_2$  constitué par deux massifs symétriques centrés à environ 0.15 et 0.25 ppm.

La résonance des protons cyclopropaniques des hydrocarbures **19** à **24** apparaît donc

TABLEAU IA

Spectres de RMN [ $\delta_{\text{CCl}_4}$  (ppm)] des cétones 11 à 14

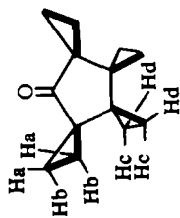
Protons du cycle cyclopentane		Protons des cycles cyclopropanes			
en $\alpha$ du C=O	en $\beta$ du C=O	Protons a	Protons b	Protons c	Protons d
	2-00 (m)				
					
	2-23 (m) 2H	1-99 (m) 4H	1-02 (m) 2H	0-75 (m) 2H	
					
	2-07 (s) 4H	1-08 (hept.) 4H	0-84 (hept.) 4H		
					



13

2.58 (s) 4H

0.50 (m, étroit) 4H  
0.46 (m, étroit) 4H



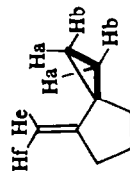
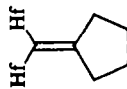
14

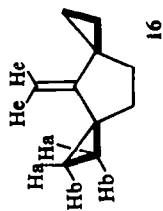
1.04 (m) 4H  
0.53 (m) 4H  
0.20 (pic unique) 8H

TABLEAU IB

Spectres de RMN [ $\delta_{CCl_4}$  (ppm)] des oléfines 15 à 18

Protons oléfiniques <i>e</i> et <i>f</i>	Protons du cycle cyclopentane		Protons des cycles cyclopropanes			
	allyliques	non allyliques	protons <i>a</i>	protons <i>b</i> <sub>1</sub>	protons <i>c</i>	protons <i>d</i>
4.80 (quint.) <i>J</i> 2 Hz, 2H	2.22 (m), 4H	1.65 (m), 4H				
<i>He</i> : 4.18 (t) <i>J</i> 2 Hz, 1H <i>Hf</i> : 4.48 (t) <i>J</i> 2 Hz, 1H	2.45 (m), 2H	1.72 (m), 4H	0.68 (m. étroit) 4H			

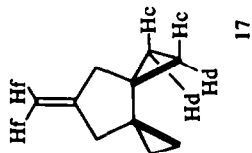




3.88 (s), 2H

1.76 (s), 4H

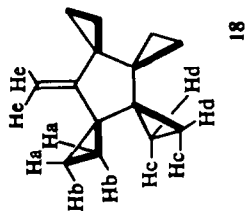
0.72 (m. étroit)  
8H



4.71 (quint.)  
J 2 Hz, 2H

2.30 (t)  
J 2 Hz, 4H

0.18 (m. étroit) 0.05 (m. étroit)  
4H 4H







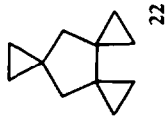
4.03 (s), 2H

0.59 (m. étroit) 0.48 (m. étroit)  
4H 4H

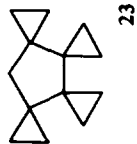
0.04 (pic unique) 8H

TABLEAU IC

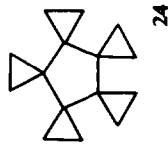
Spectres de RMN [ $\delta_{\text{cc}}, (\text{ppm})$ ] des rotanes imparfaits 19 à 23, du [5] rotane (24) et du quatercyclopropane (9)		Protons du cycle cyclopentane			Protons des cycles cyclopropanes		
Structure	CH <sub>2</sub> non voisin d'un cycle en C <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> adjacent à un cycle en C <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> adjacent à deux cycles en C <sub>3</sub>	Cycle en C <sub>3</sub> isolé	Cycle en C <sub>3</sub> flanqué d'un côté par un autre cycle en C <sub>3</sub>		Cycle en C <sub>3</sub> flanqué des 2 côtés par un autre cycle en C <sub>3</sub>
					Protons externes	Protons internes	
	1.60 (m) 8H					0.38 (s) 4H	
	1.75 (m. étroit) 6H				0.22 (m. étroit) 4H	0.09 (m. étroit) 4H	
	1.66 (s) 4H	1.52 (s) 2H				0.41 (s) 8H	
	1.83 (s) 4H				0.27 (m. étroit) 4H	0.13 (m. étroit) 4H	-0.08 (pic unique) 4H



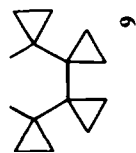
1.70 (s) 4H    0.45 (s) 4H    0.23 (m. étroit) 4H    0.13 (m. étroit) 4H



1.90 (s) 2H    0.25 (m. étroit) 4H    0.15 (m. étroit) 4H    -0.08 (pic unique) 8H



0.04 (s)  
( $J_{1,3CH} = 158 \text{ Hz}$ )



protons des méthyles  
1.09 (s) 6H

0.36 (m. étroit) 4H    0.10 (pic unique) 12H

à champ plus fort que celle constatée dans l'hydrocarbure quatercyclopropanique ouvert **9** ( $\delta$  0-10 ppm pour les protons des cycles médians et les protons internes des cycles extérieurs et 0-36 ppm pour les protons externes des cycles extérieurs de **9**). Cette différence peut être attribuée à la planarité ou quasi-planarité du cycle central des rotanes qui implique un blindage plus important de ces protons par les cyclopropanes voisins.

Chez les cétones cyclopropylspiraniques **11** à **14** (tableau IA), ou les oléfines correspondantes **15** à **18** (tableau IB), on constate d'une façon générale, pour les protons cyclopropaniques, un déplacement des signaux vers les champs faibles, dû à l'anisotropie diamagnétique des groupements C=O et C=C. Par exemple, les singulets correspondant aux protons des cyclopropanes médians de la cétone **14** et de l'oléfine **18** se trouvent respectivement à  $\delta$  0-20 et 0-04 ppm tandis que les deux multiplets symétriques des cyclopropanes extérieurs sont trouvés à  $\delta$  0-53 et 1-04 ppm chez **14** et 0-48 et 0-59 ppm chez **18**.

*Constantes de couplage.* Les spectres décrits dans le tableau I se caractérisent, de prime abord, par une grande simplicité due à un nombre restreint de couplages. Tous les protons des cyclopropanes situés entre d'autres cycles cyclopropaniques, ou isolés (sauf s'ils sont placés en  $\alpha$  d'un groupe C=CH<sub>2</sub> ou C=O) apparaissent toujours sous la forme d'un signal unique. Les protons des autres cycles cyclopropaniques environnés de façon nettement dissymétrique (en  $\alpha$  d'un cyclopropane, d'un C=CH<sub>2</sub> ou d'un C=O) forment un système A<sub>2</sub>B<sub>2</sub> qui se réduit grossièrement, dans la majorité des cas, à deux triplets symétriques ( $J = 1$  à 2 Hz et  $\Delta\nu = 6$  à 8 Hz dans le cas des oléfines et carbures saturés) mettant en évidence une similitude des couplages  $J_{AB}$  et  $J_{AB'}$ .

Enfin, les protons cyclopentaniques apparaissent eux aussi peu couplés, leur signal se réduisant dans la majorité des cas à un pic unique ou à un multiplet très étroit.

En ce qui concerne le rotane parfait **24**, le déplacement vers les champs faibles de son signal de résonance (un singulet à  $\delta$  0-04 ppm) par rapport à celui des protons du (ou des) cyclopropane médian des rotanes imparfaits **21** et **23** ( $\delta$  -0-08 ppm) pourrait être attribué à une certaine aromaticité. Toutefois le couplage observé,  $J_{13C-H} = 158$  Hz\* pour **24**, se révèle inférieur à celui du cyclopropane lui-même (161-8 Hz) et du même ordre de grandeur que celui des cyclopropanes substitués tels que les diméthyl-1,1, cyclopropane (158-7 Hz), spiropentane (159-8 Hz) et spirohexane (157-8 Hz)<sup>30</sup> Il ne semble donc pas entrer en jeu, pour **24**, d'accentuation du caractère *s* de la liaison C—H.

### Spectres infrarouges

On sait que les bandes d'absorption infrarouge des cyclopropanes considérées comme les plus caractéristiques sont celles des régions 1000-1050 cm<sup>-1</sup> (déformation du cycle cyclopropanique) et 3050-3100 cm<sup>-1</sup> (élongation des liaisons C—H des noyaux cyclopropaniques). Ainsi Simmons et coll. ont donné les maxima d'absorption présentés dans ces deux domaines par une centaine de composés cyclopropaniques.<sup>31</sup>

Nous donnons ici (tableau II) la position des bandes dans ces régions constatées dans les spectres infrarouges (en film liquide) des composés **11** à **24** ainsi que celle des maxima  $\nu$  (C=O) des cétones **11** à **14** et  $\nu$  (C=C) des oléfines **15** à **18**.

On remarquera d'une façon générale, que l'intensité des bandes attribuées aux cyclopropanes (régions 1000-1050 et 3050-3100 cm<sup>-1</sup>) est, dans l'ensemble, fonction

\* Nous remercions le Professeur D. Gagnaire, C. E. N. G. Grenoble à l'obligeance duquel est due cette mesure [la valeur de 160 Hz, indiquée dans notre communication préliminaire,<sup>12</sup> était erronée].



du nombre de ceux-ci dans la molécule; d'autre part, la bande située aux environs de  $1040\text{ cm}^{-1}$  est toujours beaucoup plus faible que celles situées aux environs de  $1005$  et  $3070\text{ cm}^{-1}$ ; ces dernières, d'intensité très voisine l'une de l'autre, deviennent, à partir de la

TABLEAU II. MAXIMA D'ABSORPTION IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) DES COMPOSÉS 11 À 24 (FILM LIQUIDE).

Composé	Région 1000–1050	Région 3050–3100	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$
11	1050 (f) et 1018 (f)	3080 (f)	1725 (F)	
12	1035 (m) et 1015 (m)	3090 (f)	1725 (F)	
13	1042 (m) et 1010 (F)	3070 (m)	1746 (F)	
14	1038 (F) et 1003 (F)	3068 (F)	1720 (F)	
15	1025 (f) et 1000 (m)	3070 (m)*		1640 (m)
16	1040 (m) et 1002 (F)	3070 (F)*		1640 (F)
17	1042 (m) et 1010–1002 (F)	3075 (F)*		1650–1660 (m)
18	1038 (m) et 1000 (F)	3060 (F)*		1640 (m)
19	1030 (f) et 1005 (F)	3065 (F)		
20	1040 (m) et 1000 (F)	3070 (F)		
21	1035 (m) et 1010–1000 (F)	3065 (F)		
22	1052 (m) et 1010–1000 (F)	3070 (F)		
23	1040 (m) et 1000 (F)	3060 (F)		
24	1042 (m) et 1008 (F)	3070 (F)		

\* Bande confondue avec celle de la vibration d'élongation des liaisons  $=\text{C}-\text{H}$ .

présence de trois cyclopropanes, parmi les plus fortes du spectre, la bande située à  $1008\text{ cm}^{-1}$  dominant toutes les autres dans le spectre du [5]rotane (24).

### Spectres ultraviolets

La conjugaison du cyclopropane avec un groupe chromophore se traduit, pour la transition  $\pi\rightarrow\pi^*$  de celui-ci, par un effet bathochrome dont l'importance est liée à la géométrie du système chromophore-cyclopropane; la bande se rapportant à cette transition se situe alors entre celles des composés saturés et éthyléniques correspondants (voir à ce sujet la revue de Pete<sup>32</sup> et les travaux plus récents de Dauben<sup>33</sup> et Fraisse-Julien.<sup>34</sup>

En ce qui concerne la transition  $\eta\rightarrow\pi^*$  du carbonyle des cyclopropylcétones, Pierre et Arnaud<sup>35</sup> ont par contre montré que la présence du cyclopropane, contrairement à celle d'une double liaison conjuguée, se traduit par un net effet hypsochrome; ils en concluent qu'il ne saurait s'agir ici d'un effet de conjugaison classique.

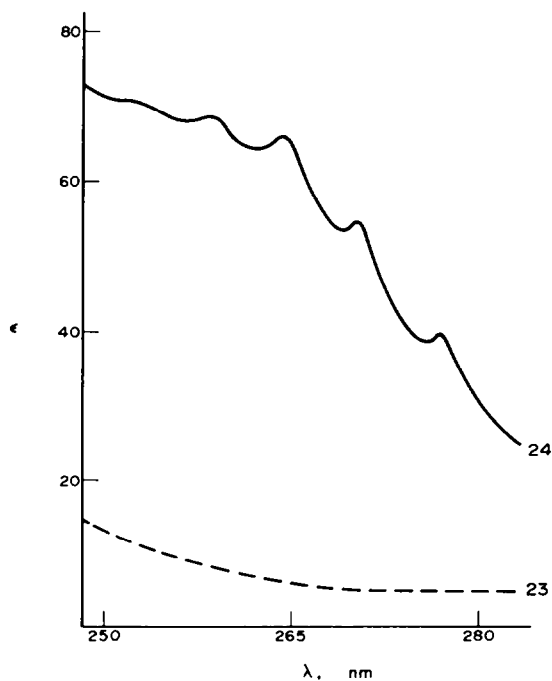
Les spectres de la cyclopentanone elle-même et des cétones 11 et 12 montrent que l'introduction d'un groupe cyclopropanique en  $\alpha$  du carbonyle, et à plus forte raison de deux groupes (en  $\alpha$  et  $\alpha'$ ), provoque un net effet hypsochrome sur la bande de transition  $n\rightarrow\pi^*$  de celui-ci; le spectre de la cétone 13 permet de constater que cet effet est nul pour des cyclopropanes en  $\beta$  du carbonyle. Contrairement à ce qui a été annoncé précédemment,<sup>12</sup> le spectre de la cétone 14 est normal; une nouvelle mesure (due à

l'amabilité du professeur Mislow) a donné une structure fine entre 280 et 305 nm pour la transition  $n \rightarrow \pi^*$ .



Le spectre ultraviolet du [5] rotane (**24**), représenté dans la figure à côté de celui du rotane imparfait **23** où un spirocyclopropyle est manquant, s'avère extrêmement intéressant par la structure fine qu'il présente (contrairement à **23**) dans la région de transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  du benzène (245–275 nm). Etant donné que, d'une façon générale, la présence d'une telle structure fine est considérée comme un critère valable d'aromaticité,<sup>36</sup> on pourrait prévoir pour le [5] rotane un certain caractère aromatique.

### PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN, décrits en partie théorique pour la plupart des composés, ont été enregistrés avec un spectrophotomètre Varian A-60D. le tétraméthylsilane étant utilisé comme référence interne: la position des signaux est donnée en  $\delta$  (ppm) (symbolisme: s: singulet; d: doublet; t: triplet; m: multiplet; hept: heptuplet). Les spectres IR ont été dressés avec un spectrophotomètre Perkin-Elmer 421. Seules, sont indiquées les bandes principales (F: bande forte; m: bande moyenne; f: bande faible). Les spectres UV, donnés en partie théorique, ont été obtenus avec un spectrophotomètre Unicam SP-700 et des cellules de silice de 1 cm d'épaisseur. Les spectres de masse, où seuls sont donnés les pics les plus intenses, ont été enregistrés avec un spectromètre Varian M-66 (tension d'accélération des électrons: 70 ev); la mesure précise des  $M^+$  a servi à la détermination des formules brutes lorsque la faible quantité de produit disponible n'a pas permis une analyse pondérale. Les chromatographies en phase vapeur ont été effectuées avec un Aerograph A 90 P utilisant l'hydrogène comme gaz porteur et le Chromosorb Pnaw comme support adsorbant.



Spectres UV, dans le cyclohexane, du rotane imparfait **23** et du rotane parfait **24**

	$\lambda_{\max}$ , nm	$\epsilon_{\max}$
 <b>23</b>		
 <b>24</b>	250.3 (1)	71
	256.9	69
	262.7	66
	269.1	55
	276.1	40

#### Synthèse des cyclopentanones **11** à **14**

Acide  $\beta\beta,\beta\beta$ -bis(éthylène)-adipique (**26**). Dans une solution méthanolique (250 cm<sup>3</sup>) de 6 g de **6** (préparé selon<sup>9</sup>) on fait passer à 0° un courant d'oxygène ozonisé jusqu'à forte coloration d'un piège à iodure de

potassium. On ajoute ensuite lentement à cette solution, portée à reflux, un mélange de soude 10% (210 cm<sup>3</sup>) et d'eau oxygénée 30% (60 cm<sup>3</sup>). Le reflux est maintenu jusqu'à cessation du dégagement d'oxygène puis le méthanol évaporé sous vide. La solution aqueuse restante est refroidie puis acidifiée jusqu'à pH 1 par une solution concentrée d'acide chlorhydrique: le diacide **26** commence aussitôt à précipiter. Après 20 h à 0°, le produit est filtré, lavé à l'eau et au chloroforme, puis séché sous vide. On isole ainsi 4 g (Rdt = 45%) d'acide  $\beta\beta,\beta'\beta'$ -bis(éthylène)-adipique (**26**).  $F = 163-165^\circ$ ; spectre de RMN (pyridine):  $\delta$  0-65 ppm (s, 8H), 2-83 ppm (s, 4H) et 13-68 ppm (s, 2H); spectre IR (KBr): bandes principales à 3430, 3080, 3000, 2910, 1700, 1432, 1315, 1291, 1156, 945 et 621 cm<sup>-1</sup>; (Analyse C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Calc: %: C 60.59; H 7.12; Tr: C 60.5; H 7.0).

*Dispiro* 2.0.2.3|*nonanone*-8 (**13**). 4 g de diacide **26**, dissous dans 200 cm<sup>3</sup> d'anhydride acétique, sont chauffés 1 h à reflux, puis la majeure partie du solvant distillée sous vide. Le résidu est ensuite transvasé dans un petit appareil à distiller et la température progressivement élevée jusqu'à 250° puis maintenue 1 h 30 à cette température. (Le réfrigérant de l'appareil doit être placé aussi près que possible du ballon ou à lieu la pyrolyse, la cétone **13** formée devant être évacuée rapidement car elle est relativement fragile à température élevée). Le distillat, après addition d'eau et d'éther, est neutralisé par le carbonate de sodium: la phase étherée est lavée à l'eau et séchée sur chlorure de calcium; la distillation du solvant permet d'isoler la cétone **13**, celle-ci cristallisant en général spontanément. Après recristallisation dans le n-pentane, on obtient 1.35 g (Rdt = 50%) de *dispiro* 2.0.2.3|*nonanone* 8 (**13**),  $F = 69-72^\circ$  (une certaine quantité de **13** peut encore être isolée à partir des eaux-mères par évaporation du solvant puis purification du résidu par CPV sur colonne SE-30 à 165°.) Un échantillon analytique de **13** est obtenu par une nouvelle cristallisation dans le n-pentane:  $F = 74-75^\circ$ ; spectre IR (film): bandes principales à 3070, 2999, 1746, 1496, 1218, 1208, 1170, 1106, 1042, 1010, 959 et 941 cm<sup>-1</sup>; spectre de masse: pic M<sup>+</sup> 136; pics principaux (>25%)  $m/e$  94, 93, 91, 80, 79 (pic de base), 77; (Analyse C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O, Calc.: C, 79.37; H, 8.88; Tr. C, 79.0; H, 8.8). Spectre UV (dans le n-pentane):  $\lambda_{max}$  (nm); 279.3 (25); 287.5 (33); 297.5 (36); 308.5 (31); 320.5 (17).

*Spiro*[2.4]|*heptanone*-4 (**11**) et *dispiro*[2.1.2.1]|*nonanone*-4 (**12**). Les cétones spiraniques **11** et **12** obtenues, selon la méthode décrite,<sup>5</sup> à côté des cyclohexanones **30** et **31**, sont purifiées suivant le procédé ci-dessous: le mélange des cétones **11** et **30** (ou **12** et **31**) est soumis à l'ozonolyse oxydante selon les conditions opératoires décrites pour l'obtention du diacide **26**. La solution aqueuse alcaline ainsi obtenue est débarrassée du méthanol par distillation, puis extraite au n-pentane. Après lavage, séchage et élimination du solvant, on isole par simple distillation les *spiro*[2.4]|*heptanone*-4 (**11**) et *dispiro*[2.1.2.2]|*nonanone*-4 (**12**) identiques à celles déjà décrites;<sup>5</sup> spectres de masse: **11**: pic M<sup>+</sup> 110 (pic de base); pics principaux (>25%):  $m/e$  109, 82, 67, 55, 54.—**12**: pic M<sup>+</sup> 136 (pic de base); pics principaux (>25%):  $m/e$  135, 121, 93, 91, 79, 77, 54, 53.

*Tétraspéro* [2.0.2.0.2.0.2.1]|*tridécanone*-13 (**14**). La cétone **14** est préparée, à partir de **13**, selon la méthode décrite<sup>4</sup> pour la conversion de la cyclopentanone en la cétone **12**.

On agite quatre jours à température ordinaire un mélange de 0.5 g de **13** avec 3 cm<sup>3</sup> de formol 30% et 1 cm<sup>3</sup> de méthanol, en ajoutant de temps en temps une goutte de solution de soude N/1 de façon que la solution reste légèrement alcaline. Au bout de ce temps, celle-ci est additionnée d'un peu d'eau, acidifiée par l'acide chlorhydrique et extraite à l'éther afin d'éliminer des traces de **13** n'ayant pas réagi. On ajoute alors à la phase aqueuse 10 g de brique Cérite pulvérisée; après agitation puis évaporation sous vide de l'eau et du méthanol, le résidu est extrait 24 h au Soxhlet par le tétrahydrofurane. Après évaporation du solvant, on obtient la *tétrakis*[*hydroxyméthyl*]-7,7,9,9 *dispiro*[2.0.2.3]|*nonanone*-8 (**32**) brute sous forme d'un liquide visqueux qui, n'ayant pu être cristallisé, est directement redissous dans la pyridine et additionné à 0° de 5 g de chlorure de tosylo. Après 48 h à température ordinaire, le mélange est versé sur glace: le tétratosylate **33** précipite sous forme d'une pâte qui après lavage à l'eau et séchage sous vide, est redissoute dans 10 cm<sup>3</sup> de chlorure de méthylène. On ajoute 100 cm<sup>3</sup> de méthanol et laisse le produit cristalliser par évaporation lente de la solution à température ordinaire. On isole ainsi 0.9 g (Rdt = 30% à partir de **13**) de *tétrakis*[*tosyloxyméthyl*]-7,7,9,9 *dispiro*[2.0.2.3]|*nonanone*-8 (**33**).  $F = 158-163^\circ$ ; spectre de RMN (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  0-10 et 0-56 ppm (2 multiplets symétriques, 8H); 2-45 ppm (s, 12H); 3-90 ppm (8H); 7-13 à 7-80 ppm (16H).

Une solution, dans 30 cm<sup>3</sup> d'acétone du tétratosylate **33** précédent (0.9 g) et de bromure de lithium anhydre (5g), est chauffée 48 h à reflux. Le solvant est ensuite évaporé et le résidu brut, après dissolution dans l'eau et extraction au tétrachlorure de carbone, est purifié par chromatographie sur alumine neutre (éluant: chloroforme) puis recristallisé dans l'éther de pétrole; on isole ainsi 0.3 g (Rdt = 60%) de *tétrakis*[*bromométhyl*]-7,7,9,9 *dispiro*[2.0.2.3]|*nonanone*-8 (**34**),  $F = 94-95^\circ$ ; spectre de RMN (CCl<sub>4</sub>):  $\delta$  0-45 et 1-09 ppm (2 multiplets symétriques, 8 H); 3-46-3-64 3-72-3-91 ppm (syst. AB, 8H);

spectre IR (KBr): bandes principales à 3080, 2070, 3000, 1732, 1420, 1265, 1225, 1065, 1010, 895 et 755  $\text{cm}^{-1}$ ; (Analyse  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{OBr}_4$ , Calc: C, 30.74; H, 3.17, Br, 62.94; Tr: C, 31.1; H, 3.2; Br, 61.9).

On agite 3 h à reflux un mélange de 0.25 g du tétrabromure **34** ci-dessus, 1 g de poudre de zinc et 20  $\text{cm}^3$  de méthanol aqueux à 50%. Après refroidissement, addition d'eau et de chlorure de méthylène, la phase organique est décantée, lavée à l'eau, séchée, et le solvant distillé. Il reste alors 0.094 g d'un liquide que le spectre de RMN montre être constitué de la *tétraspéro*[2.0.2.0.2.0.2.1]-*tridécanone*-13 attendue (**14**) pratiquement pure (*Rdt*~100%). La cétone **14** est cristallisée dans le mélange eau-méthanol:  $F = 80-87^\circ$ , spectre IR (film): bandes principales à 3068, 2991, 1720, 1413, 1360, 1330, 1038, 1003 et 940  $\text{cm}^{-1}$ ; spectre de masse: pic  $M^+$  188; pics principaux (>25%):  $m/e$  173 (pic de base), 160, 159, 145, 131, 117, 115, 105, 92, 91, 77; (Analyse  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}$ , Calc: C, 82.93; H, 8.56; Tr: C, 82.5; H, 8.4%). Spectre UV (dans le n-pentane) structure fine entre 280 et 305 nm ( $\epsilon$  35-75).

#### Synthèse des méthylénecyclopentanes **15** à **18**

*Méthylène-4-spiro*[2.4]*heptane* (**15**). Préparé par réaction de Wittig à partir de la cétone **11** en suivant exactement la méthode déjà décrite<sup>6</sup> pour l'obtention du *méthylène-4-dispiro*[2.1.2.2]*nonane* (**16**) à partir de la cétone **12**. On obtient ainsi le *méthylène-4-spiro*[2.4]*heptane* (**15**),  $Eb_{760} = 126-127^\circ$  (*Rdt* = 87%) identique à celui déjà décrit;<sup>20</sup> spectre de masse: pic  $M^+$  108; pics principaux (>25%):  $m/e$  93 (pic de base), 91, 80, 79, 77, 67.

*Méthylène-4-dispiro* [2.1.2.2]*nonane* (**16**). [voir réf.<sup>6</sup>]; spectre de masse: pic  $M^+$  134; pics principaux (> 25%):  $m/c$  119, 105, 93, 91 (pic de base), 79, 77, 55, 51.

*Méthylène-8-dispiro*[2.0.2.3]*nonane* (**17**). L'oléfine **17** est obtenue à partir de la cétone **13** selon la méthode habituelle.<sup>9</sup> légèrement modifiée: on agite mécaniquement à reflux, un mélange de 3.23 g de bromure de méthyltriphénylphosphonium sec, 6.15  $\text{cm}^3$  d'une solution benzénique 1.75 N de t-amylate de sodium et 18  $\text{cm}^3$  d'oxyde d'isopropyle. On ajoute alors 1.22 g de cétone **13** en solution dans 5  $\text{cm}^3$  d'oxyde d'isopropyle. Après 20 h d'agitation à reflux, refroidissement, addition de 50  $\text{cm}^3$  de n-pentane, filtration, lavage, séchage et distillation du solvant, le résidu est distillé sous vide; on recueille ainsi 0.92 g (*Rdt* = 76%) de *méthylène-8-dispiro*[2.0.2.3]*nonane* (**17**),  $Eb_{12} = 48-50^\circ$  ( $Eb_{760} = 141^\circ$ ); spectre IR (film), bandes principales à 3075, 3000, 1660, 1650, 1420, 1255, 1042, 1010, 1002, 958 et 872  $\text{cm}^{-1}$ ; spectre de masse: pic  $M^+$  134; pics principaux (> 25%):  $m/e$  119, 106, 105, 91 (pic de base), 79, 78, 77; (Analyse  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ , Calc: C, 89.49; H, 10.51; Tr: C, 89.3; H, 10.8%).

*Méthylène-13-tétraspéro*[2.0.2.0.2.0.2.1]*tridécanone* (**18**). 0.113 g de cétone **14** sont soumis à la réaction de Wittig dans les conditions précédentes; on obtient ainsi (par distillation sous 0.05 mm Hg) 0.112 g (*Rdt*~100%) de *méthylène-13-tétraspéro*[2.0.2.0.2.0.2.1]*tridécanone* (**18**); spectre IR (film): bandes principales à 3060, 2980, 1640, 1410, 1038, 1000, 945, et 835  $\text{cm}^{-1}$ ; spectre de masse: pic  $M^+$  186,  $138 \pm 0.008$  (calc. pour  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}$ : 186.1408); pics principaux (> 25%):  $m/e$  171, 158, 157, 143, 142, 141, 130, 129 (pic de base), 128, 115, 91, 77.

#### Synthèse des rotanes imparfaits **19** d **23** et du [5]*rotane* (**24**)

*Dispiro*[2.0.2.3]*nonane* (**19**). A une suspension, dans 15  $\text{cm}^3$  d'éther, de couple zinc-cuivre [obtenue selon<sup>22</sup> à partir de 2.5 g de zinc et 0.1 g d'acétate de suivre] on ajoute 9.35 g d'iodure de méthylène et laisse la réaction s'effectuer sans chauffage ni agitation. Lorsque celle-ci est pratiquement terminée (environ 2 h), on introduit 0.5 g d'oléfine **15** et maintient à reflux le mélange pendant 48 h. Au bout de ce temps la solution est versée sur de la glace, acidifiée par l'acide chlorhydrique dilué, et filtrée; la phase étherée est décantée, lavée et séchée. On isole alors par distillation du solvant 4.5 g (*Rdt* = 80%) de *dispiro*[2.0.2.3]*nonane* (**19**)  $Eb_{760} = 146^\circ$ ; spectre IR (film): bandes principales à 3065, 2990, 2945, 2855, 1440, 1415, 1030, 1005, et 955  $\text{cm}^{-1}$ ; spectre de masse: pic  $M^+$  122; pics principaux (> 25%):  $m/e$  107, 94, 93, 91, 80, 79 (pic de base), 77, 67; (Analyse  $\text{C}_9\text{H}_{14}$ , Calc: C: 88.45; H, 11.55; Tr: C, 88.7; H, 11.5%).

*Dispiro*[2.1.2.2]*nonane* (**20**). Le composé **20** est obtenu par réduction de Huang-Minlon de la cétone **12**, suivant le mode opératoire général décrit;<sup>21</sup> 0.200 g de **12** est chauffé 2 h 30 à  $130^\circ$  dans 50  $\text{cm}^3$  de triéthylène glycol avec 6 g d'hydrate d'hydrazine et 1 g de chlorhydrate d'hydrazine. Au bout de ce temps, on ajoute 2 g de potasse en pastilles et élève lentement, par distillation des produits à bas point d'ébullition, la température du mélange réactionnel à  $210^\circ$ . Le distillat est additionné de pentane et lavé à l'eau. Après décantation, séchage de la solution et distillation du solvant, on purifie le résidu par CPV sur colonne SE-30 à  $145^\circ$ , isolant ainsi 0.050 g de *dispiro*[2.1.2.2]*nonane* (**20**).  $Eb_{760} = 142.5^\circ$ ; spectre IR (film): bandes principales à 3070, 3000, 2945, 2860, 1442, 1422, 1040, 1000, 955, 930 et 858  $\text{cm}^{-1}$ ; spectre de masse: pic  $M^+$  absent; pics principaux (> 10%):  $m/e$  94, 93, 91 80, 79 (pic de base), 77, 67, 66, 53, 51; (Analyse  $\text{C}_9\text{H}_{14}$ , Calc: C, 88.45; H, 11.55; Tr: C, 88.3; H, 11.4%).

**Trispiro[2.0.2.0.2.2]undécane (21).** Le produit 21 est obtenu à partir de l'oléfine 16 suivant le mode opératoire décrit pour la préparation de 19: le produit brut de réaction est purifié par CPV sur colonne SE-30 à 150°, on isole ainsi à partir de 0.5 g de 16 environ 0.3 g (*Rdt* = 55%) de **trispiro[2.0.2.0.2.2]undécane (21)**,  $E_{b_{760}} = 176^\circ$ ; spectre IR (film): bandes principales à 3065, 2995, 2940, 2860, 1450, 1415, 1140, 1035, 1010, 1000 et 930  $\text{cm}^{-1}$ ; spectre de masse: pic  $M^+$  148; pics principaux (> 25%): *m/e* 133, 120, 119, 105, 93, 92, 91 (pic de base), 79, 77; (Analyse  $C_{11}H_{16}$ , Calc: C, 89.12, H, 10.88; Tr: C, 88.9; H, 10.9%).

**Trispiro[2.0.2.1.2.1]undécane (22).** L'hydrocarbure 22 est préparé à partir de l'oléfine 17 suivant la méthode ci-dessus (passage de 15 à 19); après isolement du produit de réaction par CPV dans les mêmes conditions que pour 21, on obtient (*Rdt* = 50%) le **trispiro[2.0.2.1.2.1]undécane (22)**.  $E_{b_{760}} = 174^\circ$ ; spectre IR (film): bandes principales à 3070, 3000, 2930, 2850, 1458, 1420, 1052, 1010, 1000 et 958  $\text{cm}^{-1}$ ; spectre de masse: pic  $M^+$  148; pics principaux (> 25%): *m/e* 120, 119, 106, 105 (pic de base), 93, 92, 91, 79, 77, 58; (Analyse  $C_{11}H_{16}$ ; Calc: C, 89.12; H, 10.88; Tr: C, 88.6; H, 10.6%).

**Tétraspéro[2.0.2.0.2.1]tridécane (23).** Le composé 23 est obtenu par réduction de Huang-Minlon de la cétone 14 suivant le mode opératoire décrit ci-dessus pour la préparation de 20. Après purification par CPV sur colonne SE-30 à 175°, on obtient (à côté d'un produit non identifié) le **tétraspéro[2.0.2.0.2.1]tridécane (23)** (*Rdt* = 30%); spectre IR (film): bandes principales à 3060, 2987, 2912, 2850, 1455, 1415, 1040, 1000 et 955  $\text{cm}^{-1}$ ; spectre de masse: pic  $M^+$  174; pics principaux (> 25%): *m/e* 159, 146, 145, 131, 129, 119, 118, 117 (pic de base), 115, 105, 91, 79, 77, 65, 51; (Analyse  $C_{13}H_{18}$ , Calc: C, 89.59; H, 10.41; Tr: C, 89.9; H, 10.2%).

*Essais de stabilité:* trois capillaires contenant chacun 2  $\mu\text{l}$  de 23, purifié par CPV, sont scellés sous azote et chauffés respectivement à 250°, 300° et 350°, dans un bain métallique thermostaté, durant 1 heure. Au bout de ce temps, les tubes sont refroidis et leurs contenus analysés par CPV (colonne SE-30, 175°). Les pourcentages en composé 23 récupéré, déterminés par intégration, sont respectivement d'environ 100, 90 et 0%.

**Pentaspéro[2.0.2.0.2.0.2.0]pentadécane—(15)rotane (24).** L'oléfine 18, soumise à la réaction de Simmons dans les conditions précédentes (passage de 15 à 19), puis isolée par CPV sur colonne SE-30 de 4 m à 180° (débit: 60  $\text{cm}^3 \text{H}_2/\text{mn}$ ; rétention: 26 mn) conduit, avec un rendement d'environ 50%, au **pentaspéro[2.0.2.0.2.0.2.0]pentadécane 24** qui cristallise par refroidissement ( $F = 20-28^\circ$ ); spectre IR (film): bandes principales à 3070, 3000, 1465, 1430, 1145, 1042, 1008, 953, 888 et 860  $\text{cm}^{-1}$ ; spectre de masse: pic  $M^+$  200, 156 (calc. pour  $C_{15}H_{20}$ : 200, 1565); pics principaux (> 25%): *m/e* 172, 171, 157, 144, 143, 142, 141, 131, 130, 129 (pic de base), 128, 117, 115, 91, 77, 58.

*Essais de stabilité* conduits de façon identique à 23: 100% de 24 sont récupérés après 1 h à 300°; moins de 5% après 15 mn à 350°.

### Synthèse du quatercyclopropane 9

**Oxa-1 tétraméthyl-2,2,9,9, dispiro[2.0.2.3]nonane (38) et dilsopropényl-1, 1' bicyclopropyle (39).** A une solution étherée bouillante d'iode de méthylmagnésium (obtenue à partir de 8 g de magnésium et 42 g d'iode de méthyle), on ajoute goutte à goutte 16.5 g de  $\alpha\alpha,\alpha'\alpha'$ -bis(éthylène) succinate d'éthyle (36) (pour la préparation de 36, voir<sup>13, 23, 38</sup>) en solution dans 20  $\text{cm}^3$  d'éther; le mélange est ensuite chauffé à reflux 2 h puis versé sur glace. La solution est neutralisée par de l'acide sulfurique dilué et le produit de réaction extrait au benzène. La solution benzénique est séchée et le solvant distillé; après redissolution du résidu dans 100  $\text{cm}^3$  de pyridine, on ajoute à 0°, 20 g d'oxychlorure de phosphore. Après 24 h à température ordinaire, le mélange est versé sur glace puis extrait au pentane. Après séchage de la solution et élimination du solvant, le produit brut est rapidement distillé ( $E_{b_{12}} = 80-150^\circ$ ) puis fractionné par CPV (colonne XE-60, 175°) en un produit lourd, non identifié, et un mélange de trois produits légers qui sont à leur tour séparés par une seconde chromatographie (colonne XE-60, 4 m, 125°, 75  $\text{cm}^3 \text{H}_2/\text{mn}$ ); on isole ainsi trois produits: A (rétention 9 mn, 8%), B (rétention 16 mn, 30%) et C (rétention 23 mn, 62%).

Produit A: non identifié

Produit B: **dilsopropényl-1,1' bicyclopropyle (39)**;  $F \sim 40^\circ$ ; spectre IR (film): bandes principales à 3070, 3000, 2980, 2900, 1635, 1430, 1370, 1135, 1015, et 890  $\text{cm}^{-1}$  (produit peu stable à température ordinaire, qui sera donc traité aussitôt par le réactif de Simmons—voir plus loin).

Produit C: **oxa-1 tétraméthyl-2,2,9,9 dispiro[2.0.2.3]nonane (38)** liquide incolore; spectre IR (film): bandes principales à 3070, 2960, 2920, 1370, 1355, 1180, 1130, 1110, 1015 et 980  $\text{cm}^{-1}$ ; spectre de masse: pic  $M^+$  absent; pics principaux (> 10%): *m/e* 175, 152, 151, 138, 137 (pic de base), 124, 123, 109, 107, 93, 91, 79, 77; (Analyse  $C_{12}H_{20}O$ , Calc: C, 79.94; H, 11.18; Tr: C, 79.4; H, 11.1%).

**Diméthyl-1,1'' quatercyclopropane-1: 1',1',1',1'' (9).** L'oléfine 39 est immédiatement soumise à la

réaction de Simmons suivant le mode opératoire décrit pour la préparation de **19** et le produit brut de réaction purifié par CPV (colonne XE-60, 4 m, 150°, 100 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>/mn). On isole au temps de rétention 14 mn (à côté de plusieurs autres produits dus à une décomposition déjà partielle de **39** lors de sa mise en réaction), le diméthyl 1,1'' quatercyclopropane 1 : 1', 1' : 1'', 1'' : 1''' (**9**) liquide visqueux incolore se gélifiant lentement à température ordinaire, et se reliquifiant par chauffage à environ 60°; spectre IR (CCl<sub>4</sub>): bandes principales à 3070, 3000, 2965, 2945, 2860, 1450, 1405, 1370, 1170, 1130, 1040, 1005 et 925 cm<sup>-1</sup>; spectre de masse: pic M<sup>+</sup> absent; pics principaux: 162, 147 (pic de base), 134, 133, 120, 119, 107, 106, 105, 93, 91, 79, 77, 73, 55, 53; (Analyse C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>; Calc: C, 88.35; H, 11.65; Tr: C, 88.0; H, 11.5%).

## BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup> E. Buchta et A. Kröniger, *Liebigs Ann* **716**, 112 (1968)
- <sup>2</sup> H. A. P. De Jongh et H. Wynberg, *Tetrahedron* **20**, 2553 (1964)
- <sup>3</sup> J. L. E. Erickson, F. E. Collins et B. L. Owens, *J. Org. Chem* **31**, 480 (1966)
- <sup>4</sup> M. Regitz et J. Rüter, *Chem. Ber.* **102**, 3877 (1969)
- <sup>5</sup> P. Lerivèrend et J. M. Conia, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 116 et 121 (1966)
- <sup>6</sup> J. M. Conia et J. C. Limasset, *Ibid.* 1936 (1967)
- <sup>7</sup> W. R. Dolbier, Jr., D. Lomas et P. Tarrant, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 3594 (1968)
- <sup>8</sup> E. Buchta et A. Kröniger, *Chimia* **23**, 225 (1969)
- <sup>9</sup> D. S. Magrill, J. Altman et D. Ginsburg, *Israel J. Chem.* **7**, 479 (1969)
- <sup>10</sup> A. P. Krapcho et D. E. Horn, *Tetrahedron Letters* 4537 (1969)
- <sup>11</sup> W. A. Bennett, *J. Chem. Ed.* **44**, 17 (1967)
- <sup>12</sup> J. L. Ripoll et J. M. Conia, *Tetrahedron Letters* 979 (1969)
- <sup>13</sup> J. M. Conia et J. M. Denis, *Ibid.* 3545 (1969)
- <sup>14</sup> P. Le Perchec et J. M. Conia, *Ibid.* 1587 (1970)
- <sup>15</sup> Y. M. Slobodin et M. V. Blinova, *Zh. Obshchei Khim.* **24**, 621 (1954); G. Chiurdoglu, R. Baudet, A. Delsemme et P. Tullen, *Bull. Soc. Chim. Belge* **63**, 203 (1954)
- <sup>16</sup> F. Effenberger et W. Podszun, *Angew. Chem.* **81**, 1046 (1969)
- <sup>17</sup> J. L. Franklin, *Ind. Eng. Chem.* **41**, 1070 (1949)
- <sup>18</sup> R. B. Turner, P. Goebel, B. J. Mallon, W. von E. Doering, J. F. Coburn, Jr., et M. Pomerantz, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4315 (1968)
- <sup>19</sup> R. B. Turner, P. Goebel, W. von E. Doering et J. F. Coburn, Jr., *Tetrahedron Letters* 997 (1965)
- <sup>20</sup> T. Tsuji, I. Moritani, S. Nishida et G. Tadokoro, *Bull. Chem. Soc. Japan* **40**, 2344 (1967)
- <sup>21</sup> W. Nagata et H. Itazaki, *Chem & Ind.* 1194 (1964)
- <sup>22</sup> E. Le Goff, *J. Org. Chem.* **29**, 2048 (1964)
- <sup>23</sup> J. M. Conia et J. M. Denis à paraître
- <sup>24</sup> J. R. Lacher, J. W. Pollack et J. D. Park, *J. Chem. Phys.* **20**, 1047 (1952)
- <sup>25</sup> K. B. Wiberg et B. J. Nist, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1226 (1961)
- <sup>26</sup> D. J. Patel, H. E. H. Howden et J. D. Roberts, *Ibid.* **85**, 3218 (1963)
- <sup>27</sup> J. J. Burke et P. C. Lauterbur, *Ibid.* **86**, 1870 (1964)
- <sup>28</sup> T. Norin, *Acta Chem. Scand.* **17**, 738 (1963)
- <sup>29</sup> S. Forsen et T. Norin, *Tetrahedron Letters* 2845 (1964)
- <sup>30</sup> D. J. Patel, M. E. Howden et J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3218 (1963)
- <sup>31</sup> H. E. Simmons, E. P. Blanchard et H. D. Hartzler, *J. Org. Chem.* **31**, 295 (1966)
- <sup>32</sup> J. P. Pete, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 357 (1967)
- <sup>33</sup> W. G. Dauben et G. H. Berezin, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 3449 (1967)
- <sup>34</sup> R. Fraisse-Julien et C. Frejaville, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 219 (1970)
- <sup>35</sup> J. L. Pierre et P. Arnaud, *C. R. Acad. Sci. Paris* **263 B**, 557 (1966)
- <sup>36</sup> C. N. R. Rao, *Ultraviolet and visible Spectroscopy* p. 49, Butterworths, London (1961)
- <sup>37</sup> E. M. Kosower et M. Ito, *Proc. Chem. Soc.* 25 (1962)
- <sup>38</sup> L. Ebersson, *Acta Chem. Scand.* **13**, 40 (1959)