

SYNTHÈSE STÉRÉOSPECIFIQUE DE CÉTONES ALFA CYCLOPROPANIQUES À PARTIR DES ÉNYNES CONJUGUÉS

H. MONTI et M. BERTRAND*

Laboratoire associé au C.N.R.S., No. 109 Université de Provence, Place V. Hugo, 13-Marseille (3^{ème}), France

(Received in France 2 February 1973; Received in the UK for publication 19 March 1973)

Résumé—Un schéma réactionnel original permet de synthétiser deux cétones α cyclopropaniques dialkylées en 1, 2 et de stéréochimie opposée à partir du même ényne conjugué.

Abstract—A conjugated enyne is the starting material for the stereospecific synthesis of two stereoisomeric 1,2 α -dialkylated cyclopropylketones.

INTRODUCTION

Si diverses voies d'accès aux acétylcyclopropanes sont connues,^{1,2} il semble que le problème de la synthèse stéréospécifique des cyclopropylcétones substituées n'ait reçu que des solutions partielles.

Parmi les substrats pouvant exister sous deux formes stéréoisomères, et susceptibles d'être utilisés comme point de départ, les cétones α,β éthyléniques ont donné des résultats inconstants³⁻¹¹ et la voie la plus sûre, en dehors de celle proposée ici, est vraisemblablement l'oxydation des cyclopropylcarbinols stéréochimiquement purs obtenus en traitant des alcools α,β éthyléniques de configuration *cis* ou *trans* par le réactif de Simmons-Smith.²

Les énynes conjugués vrais constituent des précurseurs particulièrement bien adaptés puisqu'ils comportent une triple liaison terminale susceptible d'être transformée en cétone et une double liaison capable de réagir avec un carbénoïde pour donner un cyclopropane (par transfert de méthylène ou addition de dibromocarbène suivie de réduction).

Or l'éthylèneglycol s'additionne régiosélectivement sur la triple liaison des énynes conjugués vrais sans migration de la double liaison et les cétons de cétones α,β éthyléniques ainsi obtenus sont transformables en cétons de cyclopropylcétones (rendement de 55 à 65% avec le réactif de Simmons-Smith). L' α cyclopropylcétone est ensuite libérée par hydrolyse acide.¹²

L'application de cette technique aux énynes **3a** (Z) et **4a** (E) obtenus par pyrolyse de l'acétate du méthyl-3 pentyne-1 ol-3 **1a** aurait dû conduire aux acétyl-1 diméthyl-1,2 cyclopropanes respectivement *cis* et *trans*. Ce n'est pas le cas et on doit admettre que la configuration de la double liaison de l'ényne de départ n'est pas conservée au cours de l'acétalisation. Ce résultat est à l'origine de la méthode de synthèse stéréospécifique des α cyclo-

propylcétones qui va être proposée. Les substrats de base en sont (a) les éthynylcyclopropanes préparés par addition du dibromocarbène aux énynes conjugués, suivie de réduction en deux étapes; et (b) les dioxolanes α,β éthyléniques obtenus par addition de l'éthylèneglycol aux énynes conjugués.

PRÉPARATION DES SUBSTRATS DE BASE

Des méthodes extrêmement variées ont été proposées pour préparer les alcénynes¹³ et les énynes conjugués sont maintenant facilement accessibles à partir des alcools α acétyléniques.^{14,15} Diverses techniques sont utilisables¹³ et l'emploi d'anhydride acétique^{16,17} en présence d'acide *p*-toluènesulfonique¹⁸ permet, à partir de l'alcool commercial **1a** et des trois alcools **1b**, **1c** et **1d**¹⁵ d'obtenir les énynes avec des rendements de 50 à 75% (Fig 1).

L'élimination donne plusieurs carbures; la fraction mineure correspond à **2**, la fraction principale à deux stéréoisomères **3** et **4** où prédomine l'ényne **3** de configuration *trans* (*vide infra*). Les produits de pyrolyse de l'acétate **1a** (Rdt: 75%) sont séparables par distillation fractionnée. La fraction la plus volatile (Eb₇₆₀: 62.5°, 18% du mélange) est l'hydrocarbure **2a**,¹⁸ suivi de l'ényne *trans* **3a** (Eb₇₆₀: 68.5°, 74% du mélange) et de l'isomère *cis* **4a** (Eb₇₆₀: 78.2°, 8% du mélange). Pour la stéréochimie voir ref. 19. La pyrolyse de l'acétate **1b** (Rdt 63%) conduit à trois énynes (proportions respectives 15:82:3) difficilement séparables par distillation. Le produit majeur (Eb₁₈₇: 51°, 82% du mélange) a été isolé à l'état pur et les analogies qu'il présente avec **3a** permettent de l'identifier à l'isomère *trans* **3b**. Dans les produits de pyrolyse de **1c** (Rdt: 50%), l'analyse par CPV fait apparaître deux constituants (97:3). L'ényne **2c** se forme également dans ce cas mais il n'est pas séparable du produit majeur **3c**. Enfin l'acétate de **1d** (Rdt: 60%) donne seulement les

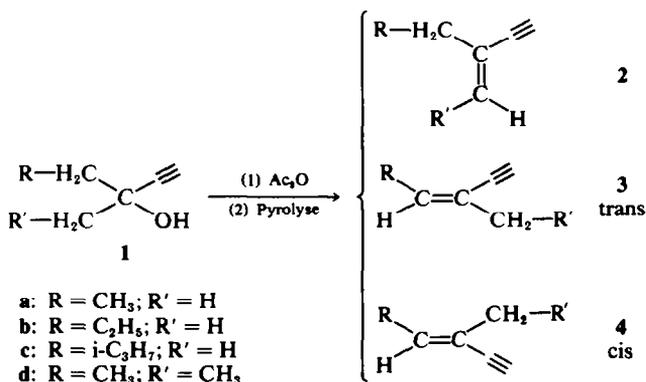


Fig 1.

deux carbures **3d** et **4d**, l'isomère *trans* **3d** (Eb₁₇₀: 55°, 97% du mélange) prédominant largement. En infrarouge, les énynes conjugués présentent les bandes d'absorption $\nu(\text{C}\equiv\text{C}-\text{H})$ et $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ à 3300 cm^{-1} et 2100 cm^{-1} et la vibration de valence $\nu(\text{C}=\text{C})$ vers 1610 cm^{-1} .

Synthèse des éthyne-cyclopropanes à partir des énynes conjugués—La synthèse comporte trois étapes distinctes (Fig 2); l'addition du dibromocarbène aux énynes, puis la réduction en dérivé monobromé par l'acide acétique et le zinc, suivie d'un échange halogène-métal à l'aide de l'éthyllithium et hydrolyse.

Les substrats de départ sont les quatre carbures du type **3** (**3c** souillé de **2c** inséparable par distillation).

L'addition des carbènes aux alcynes²¹ bien qu'ayant donné lieu à quelques applications synthétiques²²⁻²⁷ est plus malaisée que l'addition aux oléfines qui constitue une méthode de choix pour l'obtention des cyclopropanes.²⁰ Les diènes conjugués donnent principalement des produits de monoaddition avec les dihalogénocarbènes²⁸⁻³³ et les énynes conjugués substitués³⁴ ou vrais^{35,36} réagissent exclusivement par la double liaison.

Le dibromocarbène engendré *in situ*³⁷ a été additionné aux énynes **3a**, **3b**, **3c** (+ **2c**), **3d** dans les conditions décrites.³⁶ Du fait de sa stéréospeci-

ficité,³⁸ l'addition donne les dibromoéthynylcyclopropanes dans lesquels la stéréochimie des substituants alkyle est la même que dans les hydrocarbures de départ (rendements après distillation: 60%).

Diverses méthodes permettent de réduire les gem-dibromocyclopropanes en monobromocyclopropanes.^{36,39-42} La technique qui consiste à utiliser le zinc et l'acide acétique³⁹ se recommande par son bas prix de revient et son efficacité.

Dans le cas des dibromures **5** on obtient un seul dérivé monobromé **6**. Pour **5c**, la réduction conduit au monobromure **6c** facilement séparé par distillation du monobromure isomère ayant pour précurseur lointain l'ényne **2c**. L'étude de la stéréochimie des bromoéthynylcyclopropanes **6**⁴³ montre que la réduction est stéréospécifique; les substituants bromo, éthyne et alkyl-3 (R) sont *cis*.^{43,44}

Ces résultats confirment la stéréochimie attribuée à l'ényne **3a** et démontrent celles de **3b**, **3c** et **3d** admises jusqu'ici par suite des analogies avec **3a**.

Cette réduction stéréospécifique lorsqu'un substituant R est *cis* avec le groupement éthyne se traduit par l'hydrogénolyse de la liaison C-Br la moins encombrée.

La méthode usuelle de réduction des gem-di-

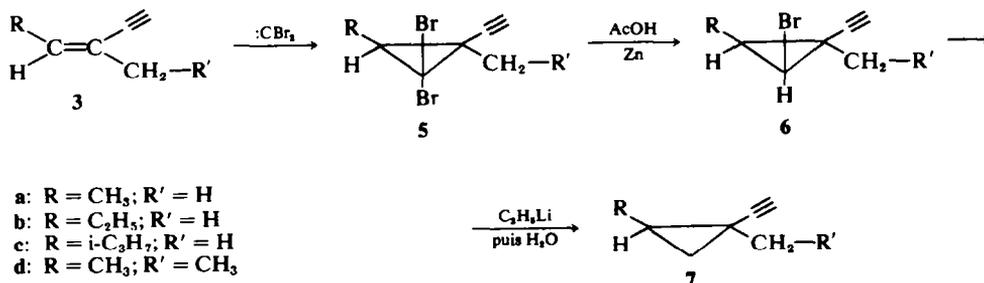
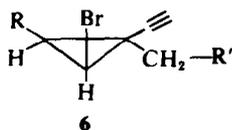


Fig 2.



a: R = CH₃; R' = H
b: R = C₂H₅; R' = H

c: R = i-C₃H₇; R' = H
d: R = CH₃; R' = CH₃

bromocyclopropanes⁴⁵ en cyclopropanes au moyen des métaux alcalins en milieu alcoolique donne un mélange complexe avec les dibromoéthynylcyclopropanes.³⁶ D'excellents résultats sont par contre obtenus au moyen d'un échange halogène-métal entre dérivés monobromés et éthyl-lithium⁴⁶ suivi d'hydrolyse (rendements moyens à partir de 6a, 6b, 6c et 6d: 85–90%).

Les éthynylcyclopropanes 7 présentent en IR les bandes caractéristiques du groupement éthyne à 3330 et 2105 cm⁻¹, la vibration $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ étant très forte. Ils présentent également les bandes propres aux cyclopropanes à 3060–3065 cm⁻¹ et 990–1020 cm⁻¹.⁴⁷

Les spectres de RMN sont assez confus à cause de la superposition des signaux des hydrogènes portés par les carbones intracycliques et ceux des substituants alkyle.

Synthèse des dioxolannes α,β éthyléniques à partir des énynes conjugués—La céatalisation des alcynes et alcénynes se fait en présence de trifluorure de bore, d'oxyde mercurique et d'acide trichloracétique.^{48–51} Avec les énynes conjugués vrais, nous avons mis en évidence deux faits importants: (a) l'addition du glycol se fait uniquement sur la triple liaison sans qu'il y ait migration de la double liaison en β, γ , résultat généralement observé lorsqu'on acétalise les cétones conjuguées par la méthode de Salmi.^{52,53} (Les rendements en éthylénécétals α,β éthyléniques sont quantitatifs); et (b) partant de l'ényne 3 trans (ou Z) on obtient toujours le cétal 8 E (Fig 3).

Ce résultat a été démontré sans équivoque à

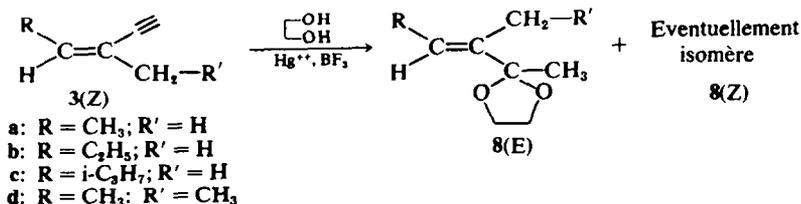


Fig 3.

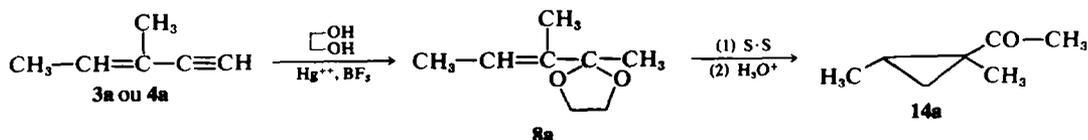


Fig 4.

partir des énynes 3a et 4a par les réactions de la Fig 4.

Que l'on parte de 3a ou de 4a on obtient l'acétyl-1 diméthyl-1,2 cyclopropane cis 14a. L'intermédiaire commun est l'éthylénécétal où les deux groupements les plus encombrants sont trans. La configuration de l'entité oléfinique n'est donc pas préservée au cours de la réaction.

Les énynes 3b, 3c et 3d conduisent de même aux dérivés 8b, 8c et 8d (Fig 3). La structure E de ces dioxolannes a été admise a priori par analogie avec le composé 8a, ce que confirme la stéréochimie cis des α cyclopropylcétones obtenues suivant la Fig 4, stéréochimie prouvée par transposition émolène.

Les énynes 3b et 3d conduisent aux dioxolannes 8b et 8d pratiquement purs (la CPV sur Ucon-Polar fait apparaître de 2 à 3% d'un composé ayant un temps de rétention plus court).

Le carbure 2c n'étant pas séparable des isomères 3c et 4c, la réaction est conduite sur le mélange, et la CPV sur Ucon-Polar fait apparaître trois constituants (10:55:35). Des deux fractions obtenues par distillation, l'une est identifiée à l'éthylénécétal provenant de 2c (35% du mélange), l'autre est constituée par l'éthylénécétal 8c (E) souillé de 10% de l'isomère Z qui a le temps de rétention le plus court sur Ucon-Polar (les 2 à 3% d'impuretés notées dans le cas des dioxolannes 8b et 8d correspondent aussi vraisemblablement aux isomères Z).

SYNTHESE STEREOSPECIFIQUE D'ACÉTYL-1 DIMETHYL-1,2 CYCLOPROPANES CIS ET TRANS

Les résultats exposés ici montrent qu'à partir du même ényne conjugué il est possible de préparer deux α cyclopropylcétones de stéréochimie opposée.

La pyrolyse de l'acétate du méthyl-3 pentyne-1 ol-3 1a conduit à un mélange séparable par distillation de trois hydrocarbures 2a, 3a et 4a. La configuration des énynes 3a et 4a traités suivant le Schéma A est démontrée par la séquence des

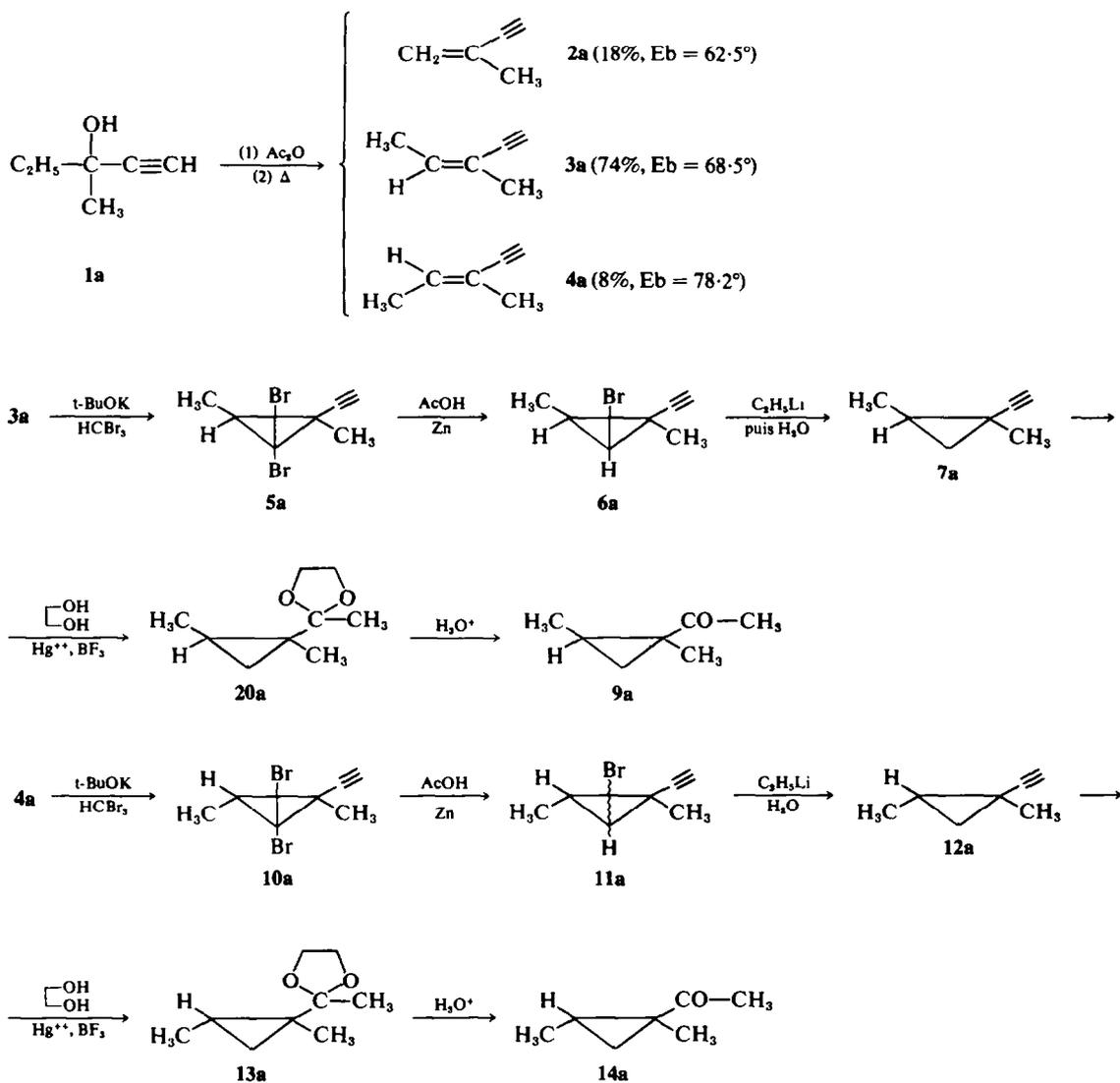


SCHÉMA A

réactions résumées dans ce schéma. L'addition du dibromocarbène sur l'ényne **3a** suivie de réduction en deux étapes conduit à l'éthynylcyclopropane **7a** dans lequel la position relative des substituants est la même que dans l'ényne de départ.

L'ényne **4a** donne, par la même séquence réactionnelle, le carbure **12a**. [Rappelons que l'addition du réactif de Simmons-Smith sur des composés du type **3a** ou **4a** ne donne pas les éthynylcyclopropanes attendus⁵⁴].

Les deux éthylénécétals **20a** et **13a** obtenus à partir des carbures **7a** et **12a** sont hydrolysés en milieu acide sans purification et conduisent respectivement aux acétyl-1 diméthyl-1,2 cyclopropanes trans **9a** et cis **14a** (en accord avec la littérature.⁵⁵)

Néanmoins, la stéréochimie des cétones **9a** et **14a** obtenues par d'autres voies^{11b, 55} ne reposant

que sur des arguments tirés des spectres de RMN, nous l'avons démontrée par voie chimique en comparant les cétones **9a** et **14a** obtenues suivant le Schéma A avec des échantillons authentiques trans et cis. Ceux-ci sont préparés (voir Fig 5) à partir de l'angélate de n-butyle **15** (configuration Z) et du tiglate de n-butyle **16** (configuration E) par transfert stéréospécifique de méthylène,⁵⁶ puis passage des esters cyclopropaniques **17** et **18** aux β cétosulfoxydes, et réduction par Al-Hg.⁵⁷

L'acétyl-1 diméthyl-1,2 cyclopropane trans obtenu à partir de l'angélate **15** est identique à la cétone **9a** préparée en traitant l'ényne **3a** suivant le Schéma A (IR et RMN superposables, F et F mélange des DNPH identiques). Ce résultat montre aussi que la configuration Z attribuée à l'ényne **3a** est correcte.

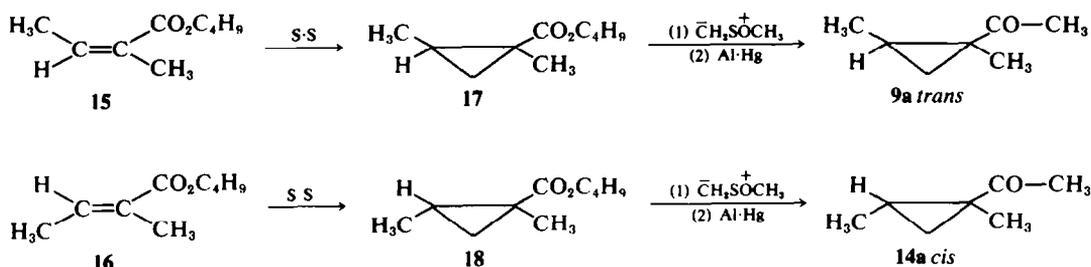


Fig 5.

En utilisant l'ester tiglique 16 on obtient l'isomère *cis* identique (mêmes critères) à la cétone 14a synthétisée suivant le Schéma A à partir de l'ényne 4a.

Notons par ailleurs que les deux énynes 3a et 4a traités séparément suivant le Schéma B donnent un seul et même acétyl-1 diméthyl-1,2 cyclopropane que les résultats exposés plus haut permettent d'identifier sans ambiguïté à l' α cyclopropylcétone *cis* 14a préparée par le Schéma A.

Des résultats qui précèdent se dégagent les con-

à partir du *même* ényne conjugué nous a incité à appliquer le Schéma A généralisé aux éthylnylcyclopropanes 7, et le Schéma B généralisé aux éthyl-énécétals α éthyléniques 8 (dont la structure E vient d'être démontré dans le cas de 8a), les composés 7 et 8 étant issus des *même* énynes *trans* 3 (Fig 6).

Les dioxolannes cyclopropaniques 20 (voir A, Fig 6) sont obtenus par addition du glycol à la triple liaison des éthylnylcyclopropanes 7. Les cyclopropanes s'ouvrant en milieu acide,⁵⁸⁻⁶² l'hydrolyse a

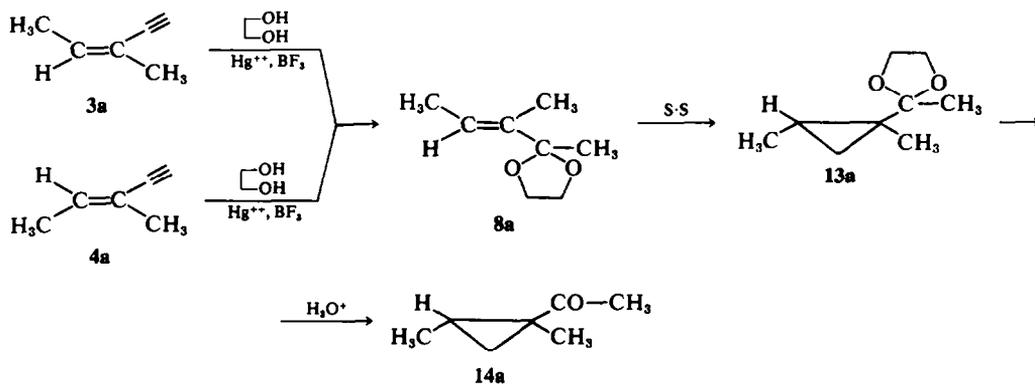


SCHÉMA B

clusions suivantes (a) le produit nettement prépondérant obtenu par pyrolyse de l'acétate du méthyl-3 pentyne-1 ol-3 1a est le méthyl-3 pentène-3 yne-1 de configuration Z (ou *trans*) 3a; (b) cet hydrocarbure soumis aux réactions résumées dans le Schéma A donne l'acétyl-1 diméthyl-1,2 cyclopropane *trans* 9a stéréochimiquement pur; et (c) ce *même* hydrocarbure traité suivant le Schéma B conduit à l'acétyl-1 diméthyl-1,2 cyclopropane *cis* 14a également stéréochimiquement pur.

La synthèse stéréospécifique des α cyclopropylcétone substituées trouve donc une solution complète dans ce cas.

GENERALISATION A LA SYNTHÈSE STÉREOSPECIFIQUE D'ACÉTYL-1 DIALKYL-1,2 CYCLOPROPANES

Le résultat positif enregistré dans la synthèse de deux cyclopropylcétone de stéréochimie opposée

été effectuée dans des conditions très douces (agitation des dioxolannes avec une solution 0.1 N de HClO₄ à température ambiante), l'avancement de la réaction étant suivi par CPV. Les acétylcyclopropanes 9 sont obtenus purs par simple distillation (Tableau 1).

On note en IR un effet bathochrome très net sur la vibration de valence $\nu(\text{C}=\text{O})$, en accord avec la littérature.^{2,63} En UV, elles présentent la transition $n \rightarrow \pi^*$ que l'on observe vers 288-290 nm dans l'hexane. Ces valeurs sont légèrement plus élevées que celles déterminées pour d'autres cyclopropylcétone ne comportant pas deux substituants alkyle sur le cycle^{2,64} mais du même ordre de grandeur que pour l'acétyl-2 diméthyl-1,1 cyclopropane (284 nm dans le cyclohexane²). Elles présentent aussi la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ vers 204 nm, valeur tout à fait comparable à celles relevées pour de nombreuses cétones cyclopropaniques.⁶⁵

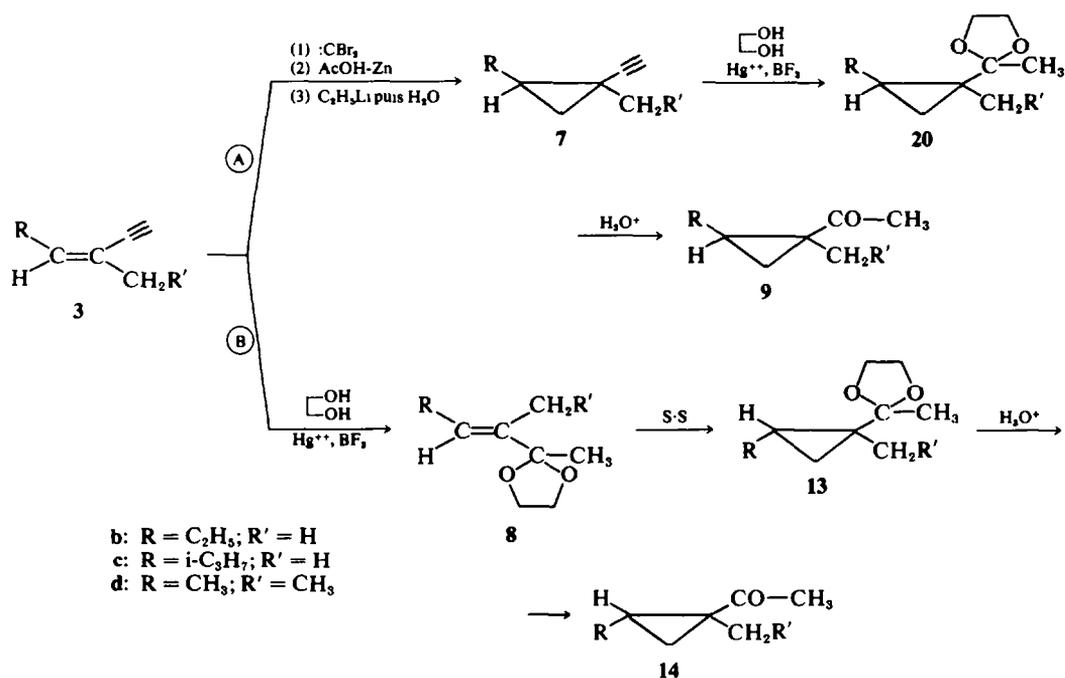


Fig. 6.

Tableau I

	9b	9c	9d
H_3C_2			
Eb°C (mmHg)	49 (13)	52 (10)	51 (13)
d_4^{20}	0.865 (21)	0.860 (20)	0.874 (21)
n_D^{20}	1.4330 (21)	1.4335 (20)	1.4351 (21)
F°C			
DNPH	84	109	122
IR (cm^{-1})	1690 $\nu(\text{C=O})\text{FF}$ 3080 $\nu(\text{CH}_2 \text{ cycle})\text{m}$ 1020 $\omega(\text{cycle})\text{f}$ 1040	1690 $\nu(\text{C=O})\text{FF}$ 3080 $\nu(\text{CH}_2 \text{ cycle})\text{m}$ 1020 $\omega(\text{cycle})\text{f}$ 1040	1688 $\nu(\text{C=O})\text{FF}$ 3075 $\nu(\text{CH}_2 \text{ cycle})\text{m}$ 1020 $\omega(\text{cycle})\text{f}$ 1040
RMN (δ ppm)	2.18 s (COCH_3) 1.41 s (méthyle 1) autres protons: massifs étalés de 0.44 à 1.60	2.18 s (COCH_3) 1.41 s (méthyle 1) autres protons: massifs étalés de 0.52 à 1.50	2.13 s (COCH_3) autres protons: massifs étalés de 0.40 à 1.50
UV λ_{max} nm (ϵ)	204 (4070) 288 (43)	205 (3840) $n \rightarrow \pi^*$ 289 (41.5)	204 (2870) 290 (41)

Du fait du chevauchement des signaux de résonance des protons cyclopropaniques et de ceux des groupements alkyle, les spectres de RMN sont difficiles à interpréter.

L'application de la réaction de Simmons-Smith aux composés 8b, 8c et 8d (souillé de 10% de

l'isomère Z) donne les produits de transfert de méthylène 13b, 13c et 13d isolables à l'état pur par distillation (voie B, Fig 6). L'hydrolyse acide libère les cétones correspondantes (Tableau 2).

En CPV (silicone Oil DC 200) le temps de rétention est supérieur à celui des isomères trans

Tableau 2

					
	14b	14c	14d		
Eb°C					
(mmHg)	56 (11)	62 (10)	51 (10)		
d_4^{20}	0.884 (21)	0.882 (20)	0.888 (20)		
n_D^{20}	1.4410 (21)	1.4408 (20)	1.4435 (20)		
F°C					
DNPH	105	158	87		
IR	$\left\{ \begin{array}{l} 1685 \nu(\text{C=O})\text{FF} \\ 3080 \nu(\text{CH}_2 \text{ cycle})\text{m} \\ 1028 \omega(\text{cycle})\text{m} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1685 \nu(\text{C=O})\text{FF} \\ 3080 \nu(\text{CH}_2 \text{ cycle})\text{m} \\ 1035 \omega(\text{cycle})\text{m} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1685 \nu(\text{C=O})\text{FF} \\ 3080 \nu(\text{CH}_2 \text{ cycle})\text{m} \\ 1030 \omega(\text{cycle})\text{m} \end{array} \right.$		
(cm^{-1})					
RMN	$\left\{ \begin{array}{l} 2 \text{ s } (\text{COCH}_3) \\ \text{autres protons:} \\ 2 \text{ multiplets à} \\ 0.18-0.39; 0.8-1.67 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1.37 \text{ s (méthyle 1)} \\ \text{autres protons:} \\ \text{massifs étalés de} \\ 0.17 \text{ à } 1.82 \\ \pi \rightarrow \pi^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1.93 \text{ s } (\text{COCH}_3) \\ \text{autres protons:} \\ 2 \text{ multiplets à} \\ 0.15-0.38; 0.78-1.8 \end{array} \right.$		
(δ ppm)					
UV	$\left\{ \begin{array}{l} 203 (3620) \\ 283 (35) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 204 (3300) \\ n \rightarrow \pi^* \\ 285 (30) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 204 (4340) \\ 285 (44) \end{array} \right.$		
λ_{max}					
nm (ϵ)					

correspondants. Il en est de même des points d'ébullition.

La superposition des différents signaux rend difficile et aléatoire l'établissement de la stéréochimie de ces α cyclopropylcétones par une étude d'effet de solvant en RMN.⁶⁶ Nous l'avons démontrée en soumettant chaque couple de cétones stéréoisomères à la transposition énoène.

Confirmation de la stéréochimie; transposition thermique des cyclopropylcétones 9 et 14—Les acylcyclopropanes se transposent thermiquement en cétones γ , δ éthyléniques lorsque les groupements alkyle et acyle sont *cis* et restent inchangés si ces mêmes groupements sont *trans*.⁶⁷ Cette réaction (dite "transposition énoène") peut être

utilisée pour vérifier la stéréochimie des cétones dont la synthèse vient d'être décrite. Si la stéréochimie proposée est correcte, les cétones obtenues suivant la voie A devraient se transposer tandis que celles préparées suivant la voie B devraient rester stables dans les mêmes conditions (Fig 7).

En chauffant les cétones 9 et 14 en tubes scellés à 180° pendant 15 hr, on obtient des résultats en tous points conformes à ces prévisions; les acétylcyclopropanes 14 provenant de la voie B (Fig 6) sont inchangés dans ces conditions (IR, RMN superposables, temps de rétention en CPV identiques) tandis que les acétylcyclopropanes 9 issus de la voie A sont complètement isomérisés en composés nouveaux 19 (Fig 7) dont la déter-

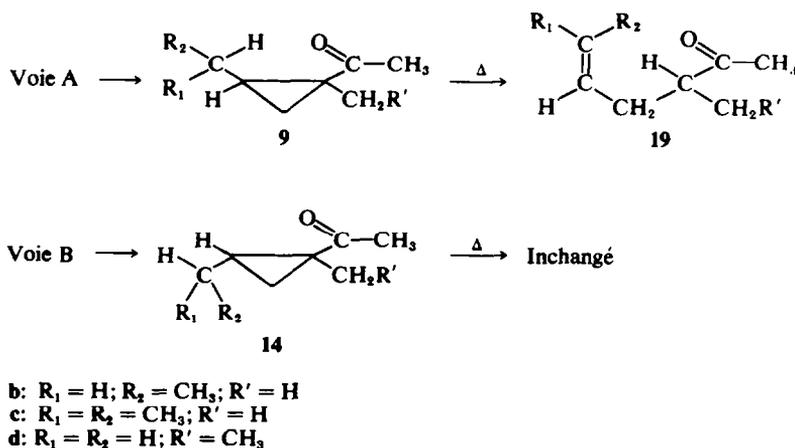


Fig 7.

mination de structure repose sur l'étude de leurs spectres d'absorption infrarouge et de RMN (voir partie expérimentale).

Le composé **19b** présente en IR une forte bande à 966 cm^{-1} attribuable à la vibration hors du plan d'un système oléfinique trans bisubstitué.⁶⁸ De même **19c** présente une bande caractéristique à 830 cm^{-1} ,⁶⁸ et dans **19d** on relève les vibrations caractéristiques $\nu(\text{=CH}_2)$ à 3086 cm^{-1} , $\nu(\text{=CH}_2)$ à 913 cm^{-1} et $\nu(\text{C=C})$ à 1640 cm^{-1} . De plus, le fait que les vibrations $\nu(\text{C=O})$ soient observées à 1715 cm^{-1} montre que les cétones **19** ne sont pas conjuguées et ne s'isomérisent donc pas dans les conditions de la thermolyse après ouverture du cycle.

Les spectres de RMN sont en accord avec les structures **19**.

CONCLUSION

La méthode proposée apporte une solution satisfaisante au problème posé par la synthèse stéréospécifique des cyclopropylcétones dialkylées en 1,2.

Même lorsque la réaction de Simmons-Smith donne des résultats positifs avec les cétones conjuguées elle n'est jamais complète, ce qui pose des problèmes de séparation.⁴

Avec les éthylénécétals α , β éthyléniques, la réaction est complète et on peut mettre en jeu des quantités relativement importantes de réactifs sans qu'il y ait formation de résidus indistillables trop abondants.

Mais le résultat essentiel reste lié à la possibilité que l'on a de synthétiser des couples cis et trans d' α cyclopropylcétones dialkylées en 1,2 à partir d'un même ényne conjugué de configuration trans.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN ont été enregistrés avec un spectrophotomètre Varian A-60, le tétraméthylsilane étant utilisé comme référence interne; la position des signaux est donnée en $\delta(\text{ppm})$ [symbolisme: s: singulet; d: doublet; t: triplet; m: multiplet].

Les spectres IR ont été effectués avec un spectrophotomètre Perkin-Elmer 257. Les bandes principales sont seules indiquées (F: bande forte; m: bande moyenne; f: bande faible).

Les chromatographies en phase vapeur ont été faites sur un appareil F et M 720 utilisant l'hélium comme gaz porteur.

Les analyses centésimales ont été effectuées et sont en accord avec les formules proposées.

Synthèse des éthynylcyclopropanes **7** à partir des énynes conjugués **3** (Fig 2)

Dans un ballon de 3 l contenant 3 moles de t-butylate de potassium en suspension dans du pentane on introduit 2.5 moles d'ényne **3** et on ajoute goutte à goutte 2.5 moles de bromoforme tout en agitant et en maintenant la température au voisinage de -10° . Après traitements habituels le dérivé dibromé est distillé, donnant le

dibromo-2,2 diméthyl-1,3 éthynyl-1 cyclopropane **5a** (Rdt = 65%; $E_{b_{0.7}} = 52^\circ$; $n_D^{20} = 1.5219$; $d_4^{20} = 1.583$); dibromo-2,2 éthyl-3 éthynyl-1 méthyl-1 cyclopropane **5b** (Rdt = 59%; $E_{b_{0.3}} = 51^\circ$; $n_D^{20} = 1.5252$; $d_4^{20} = 1.577$); dibromo-2,2 éthynyl-1 isopropyl-3 méthyl-1 cyclopropane **5c**, et son isomère le dibromo-2,2 éthynyl-1 isobutyl-1 cyclopropane (Rdt = 54%; $E_{b_{0.3}} = 60-65^\circ$); dibromo-2,2 éthyl-1 éthynyl-1 méthyl-3 cyclopropane **5d** (Rdt = 61%; $E_{b_{1.5}} = 63^\circ$; $n_D^{20} = 1.5252$; $d_4^{20} = 1.600$).

On introduit dans un ballon de 2 l 3 atomes-g de zinc, 600 cm³ d'éther anhydre et 100 cm³ d'acide acétique. On chauffe au reflux de l'éther, coupe le chauffage et ajoute goutte à goutte une mole de dérivé dibromé **5**. La réaction est exothermique et l'addition est réglée de manière à maintenir le reflux de l'éther. L'addition terminée, on ajoute un atome-g de zinc et 50 cm³ d'acide acétique pour rendre la réaction aussi complète que possible. Après traitements habituels, le résidu est distillé. Les rendements sont de l'ordre de 75%, donnant le bromo-2 diméthyl-1,3 éthynyl-1 cyclopropane **6a** [$E_{b_{10}} = 44-45^\circ$; $n_D^{18} = 1.4941$; $d_4^{18} = 1.302$; spectre de RMN (CCl_4): 1.99 (s, 1H), 1.34 (s, 3H), 2.90 (d, 1H, $J = 7.25$), 0.85 à 1.30 (m, 4H)]; bromo-2 éthyl-3 éthynyl-1 méthyl-1 cyclopropane **6b** [$E_{b_{4.5}} = 41.5^\circ$; $n_D^{18} = 1.4877$; $d_4^{18} = 1.248$; spectre de RMN (CCl_4): 1.95 (s, 1H), 1.33 (s, 3H), 2.87 (d, 1H, $J = 7.5$), 0.6 à 1.9 (m, 6H)]; bromo-2 éthynyl-1 isopropyl-3 méthyl-1 cyclopropane **6c** [$E_{b_{5.5}} = 50^\circ$; $n_D^{22} = 1.4760$; $d_4^{22} = 1.160$; spectre de RMN (CCl_4): 1.94 (s, 1H), 1.32 (s, 3H), 0.98 et 1.05 (2d, $J = 6.8$), 1.65 (m, 1H), 0.31 (d de doublet, 1H, $J = 10.2$), 2.86 (d, 1H, $J = 7.25$)]; bromo-2 éthyl-1 éthynyl-1 méthyl-3 cyclopropane **6d** [$E_{b_8} = 48^\circ$; $n_D^{20} = 1.4850$; $d_4^{20} = 1.226$; spectre de RMN (CCl_4): 2.03 (s, 1H), 2.94 (d, 1H, $J = 7$), 0.85 à 1.9 (m)].

Une solution d'éthyllithium dans l'éther anhydre (250 mmoles d'organolithien) est introduite goutte à goutte sous agitation et sous atmosphère d'azote dans le dérivé monobromé **6** (100 mmoles) étendu de trois fois son volume d'éther anhydre, la température étant maintenue aux environs de -35° . Après traitements habituels le résidu est distillé (Rdt. = 90%), donnant l'éthynyl-1 diméthyl-1,2 cyclopropane **7a** [$E_{b_{100}} = 41^\circ$; $n_D^{20} = 1.4188$; spectre de RMN (CCl_4): 1.25 (s, 3H), 1.74 (s, 1H), 1.18 (d perturbé, 3H)]; éthyl-2 éthynyl-1 méthyl-1 cyclopropane **7b** [$E_{b_{147}} = 56^\circ$; $n_D^{21} = 1.4265$; $d_4^{21} = 0.775$; spectre de RMN (CCl_4): 1.26 (s, 3H), 1.72 (s, 1H)]; éthynyl-1 isopropyl-2 méthyl-1 cyclopropane **7c** [$E_{b_{80}} = 49^\circ$; $n_D^{20} = 1.4250$; $d_4^{20} = 0.770$; spectre de RMN (CCl_4): 1.26 (s, 3H), 1.70 (s, 1H), 0.4 à 1.6 (m, autres protons)]; éthyl-1 éthynyl-1 méthyl-2 cyclopropane **7d** [$E_{b_{147}} = 58^\circ$; $n_D^{20} = 1.4270$; $d_4^{20} = 0.781$; spectre de RMN (CCl_4): 1.75 (s, 1H)].

Synthèse des dioxolannes α,β éthyléniques **8** (E) (Fig 3)

Dans un réacteur équipé d'un agitateur, d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, on introduit puis on chauffe ensemble vers $65-70^\circ$, 10 cm³ d'éthylène-glycol, 5 g d'oxyde rouge de mercure (HgO), 2 cm³ d'éthérate de trifluorure de bore et quelques cristaux d'acide trichloracétique. A la solution catalytique ainsi obtenue on rajoute 4 moles d'éthylène-glycol et on chauffe à nouveau le tout vers 70° . On arrête le chauffage et on ajoute goutte à goutte 2 moles d'ényne **3** (**3c** mélangé à son isomère **2c** inséparable par distillation, Fig 1). La réaction est exothermique. L'addition terminée on laisse revenir à température ambiante. Le milieu est alors neutralisé par du carbonate de potassium anhydre. Après décantation,

le milieu réactionnel est filtré et le dioxolanne est extrait au pentane. Le solvant est chassé et le résidu distillé sous pression réduite. Dans le cas de **3c** (+**2c**) (voir partie théorique) les dioxolannes obtenus sont séparés en redistillant une deuxième fois sur colonne à bande tournante: dioxolanne **8c** (E+Z) provenant du carbure **3c** $E_{b_{4,5}} = 53^\circ$; méthyl-2 [(méthyl-4 pentène-1)-2]-2 dioxolanne-1,3 provenant du carbure **2c**: $E_{b_{2,5}} = 36^\circ$, $n_D^{20} = 1.4410$, $d_4^{20} = 0.926$, spectre IR (film) (cm^{-1}): 1639 (m), 3096 (f), 858 (F), 1040 (F); spectre de RMN (CCl_4): 4.77 (s élargi, 1H, 3.6 Hz à mi-haut), 5.23 (d mal résolu, 1H, 3.6 Hz à mi-haut), 1.88 (s élargi, 3H, 6 Hz à mi-haut), 3.78 (m, 4H), 1.37 (s, 3H). Les rendements sont pratiquement quantitatifs. Les analyses chromatographiques (voir partie théorique) sont faites sur une colonne de 4 m (3/8") remplie de chromosorb P imprégné d'Ucon-Polar à 20%. Dans chaque cas, les constantes physiques ont été déterminées sur les dioxolannes **8E** séparés de leurs isomères Z (dans le cas de **8a** l'isomère Z ne se forme pas, il représente 2 à 3% dans le cas de **8b** et **8d**, 10% dans le cas de **8c**). Produits obtenus: [(butène-2)-2]-2 méthyl-2 dioxolanne-1,3 **8a** (E) [$E_{b_{23}} = 63^\circ$; $n_D^{20} = 1.4392$; $d_4^{20} = 0.937$; spectre IR (film) (cm^{-1}): 1675 (m), 1036 (F), 865 (F); spectre de RMN (CCl_4): 1.30 (s, 3H), 3.70 (m, 4H), 1.57 {2 méthyles vinyliques; dans C_6D_6 1.67 (quadruplet dédoublé, 3H), 1.50 (d. déquadruplé, 3H, $J = 1$)}, 5.58 (quadruplet déquadruplé, 1H, $J = 1.6$ et $J = 7$); méthyl-2 [(pentène-2)-2]-2 dioxolanne-1,3 **8b** (E) [$E_b = 55^\circ$; $n_D^{20} = 1.4425$; $d_4^{20} = 0.938$; spectre IR (film) (cm^{-1}): 1670 (f), 1045 (F), 865 (F); spectre de RMN (CCl_4): 1.34 (s, 3H), 3.74 (m, 4H), 1.58 (d. détriplé, 3H, $J = 0.6$), 1.97 (quintuplet élargi, 2H, $J = 6.8$), 5.55 (t. déquadruplé, 1H, $J = 6.8$, $J = 1.4$), 0.98 (t, 3H, $J = 1.4$); méthyl-2 [(méthyl-4 pentène-2)-2]-2 dioxolanne-1,3 **8c** (E) [$E_{b_{4,5}} = 53^\circ$; $n_D^{20} = 1.4411$; $d_4^{20} = 0.915$; spectre IR (film) (cm^{-1}): 1667 (m), 1030 (F), 858 (F); spectre de RMN (CCl_4): 1.34 (s, 3H), 3.80 (m, 4H), 1.60 (d. élargi, 3H), 1.9 à 2.8 (m, 1H), 5.40 (d. déquadruplé, 1H, $J = 1.5$), 0.95 (d, 6H, $J = 6.8$); méthyl-2 [(pentène-2)-3]-2 dioxolanne-1,3 **8d** (E) [$E_b = 56^\circ$; $n_D^{20} = 1.4469$; $d_4^{20} = 0.948$; spectre IR (film) (cm^{-1}): 1639 (m), 1030 (F), 851 (F); spectre de RMN (CCl_4): 1.37 (s, 3H), 3.78 (m, 4H), 2.08 (quadruplet élargi, 2H), 1.62 (d. élargi, 3H), 5.68 (quadruplet élargi, 1H, $J = 7$), 1(t, 3H, $J = 7.5$)].

Synthèse stéréospécifique des acétyl-1 diméthyl-1,2 cyclopropanes trans **9a** et cis **14a** (Schéma A)

Les dibromo-2,2 diméthyl-1,3 éthylnyl-1 cyclopropane **10a** (Rdt = 62%; $E_{b_{0,8}} = 48^\circ$), bromo-2 diméthyl-1,3 éthylnyl-1 cyclopropane **11a** [$E_{12} = 50^\circ$; spectre IR (film) (cm^{-1}): 3300 (F), 2128 (m), 1010 (ml)], et diméthyl-1,3 éthylnyl-1 cyclopropane **12a** [$E_{b_{80}} = 48^\circ$; $n_D^{20} = 1.4242$; spectre IR (film) (cm^{-1}): 3300 (F), 2128 (m), 3086 (f), 1005-1030 (m)], sont obtenus suivant les méthodes précédentes. Les dioxolannes **20a** et **13a** sont hydrolysés en cétone sans purification préalable. On agite vigoureusement à température ambiante 50 mmoles de dioxolanne cyclopropanique placées dans un réacteur contenant 10 cm^3 d'acide perchlorique N/10. L'avancement de la réaction est suivi par chromatographie en phase vapeur (colonne S.O. DC 200). Lorsque la réaction est terminée, le milieu est extrait à l'éther, donnant l'acétyl-1 diméthyl-1,2 cyclopropane trans **9a** [$E_{b_{80}} = 135-137^\circ$; $n_D^{20} = 1.4265$; $d_4^{20} = 0.848$; $F_{\text{DNPH}} = 104.5^\circ$; spectre IR (film) (cm^{-1}): 1695 (F); spectre de RMN (CCl_4): 2.10 (s, 3H), 1.37 (s, 3H), 0.95 (d mal résolu, 3H, 4 Hz à mi-haut), 0.57 (m, 1H), 0.83 à 1.25 (massif, 2H)] et l'acétyl-1 diméthyl-1,2 cyclopropane cis **14a** [$E_{10} = 56^\circ$; $n_D^{22} = 1.4382$;

$d_4^{22} = 0.897$; $F_{\text{DNPH}} = 111^\circ$; spectre IR (film) (cm^{-1}): 1695 (F); spectre de RMN (CCl_4): 2.13 (s, 3H), 1.27 (s, 3H), 1.10 (d mal résolu, 3H, 3 Hz à mi-haut), 0.27 (m, 1H), 0.83 à 1.17 (massif, 2H)].

Synthèse des cétones cyclopropaniques **9a** (trans) et **14a** (cis) à partir des esters **15** et **16** (Fig 5)

Dans un réacteur de 250 cm^3 contenant le couple zinc-cuivre⁹⁰ (0.40 atome-g de zinc) en suspension dans 150 cm^3 d'éther anhydre et une paillette d'iode, on introduit goutte à goutte et sous agitation 100 mmoles d'iode de méthylène. La réaction est légèrement exothermique. On ajoute alors goutte à goutte, le mélange de 150 mmoles d'ester et 200 mmoles d'iode de méthylène de façon à maintenir le reflux de l'éther. L'addition terminée, on poursuit le reflux 24 hr. Le mélange réactionnel est alors refroidi et jeté sur une solution saturée de chlorure d'ammonium maintenue à 0°. Le zinc est ensuite séparé par filtration. Après extraction à l'éther, la phase organique est lavée à l'aide d'une solution à 5% de bicarbonate de soude et séchée sur sulfate de magnésium. Après évaporation du solvant, le résidu est distillé sous pression réduite à l'aide d'une colonne à bande tournante. Composés **17**: $E_{b_{4,5}} = 54^\circ$; $n_D^{20} = 1.4270$; $d_4^{20} = 0.896$; Spectre IR (film) (cm^{-1}): 1724 (F), 1163 (F), 1010 (m). Composés **18**: $E_b = 45^\circ$; $n_D^{20} = 1.4360$; $d_4^{20} = 0.920$; Spectre IR (film) (cm^{-1}): 1710 (F), 1156 (F), 1031 (m). Les cétones **9a** et **14a** sont obtenues suivant Ref 57.

Synthèse de **14a** à partir de **8a** (Schéma B)

Les modes opératoires sont déjà décrits (le transfert de méthylène par obtenir **13a** de fait comme les esters **15** et **16**). [(Diméthyl-1,2 cyclopropyl)-1]-2 méthyl-2 dioxolanne-1,3 **13a**, $E_{b_{17}} = 74^\circ$; $n_D^{22} = 1.4392$; $d_4^{22} = 0.958$; spectre IR (film) (cm^{-1}): 3075 (m), 1047 (F), 1005-1025 (f).

Généralisation à la synthèse stéréospécifique d'acétyl-1 dialkyl-1,2 cyclopropanes (Fig 6)

Synthèse des cétones trans **9**; les modes opératoires sont identiques à ceux utilisés dans le cas particulier de **9a**. Les dioxolannes cyclopropaniques **20** sont obtenus par action du glycol sur la triple liaison des éthylnyl-cyclopropanes **7** suivant le mode opératoire décrit pour la synthèse des dioxolannes α,β éthyléniques. L'hydrolyse acide est effectuée suivant la technique décrite. Les constantes physiques et les caractéristiques spectroscopiques des cétones **9** (trans) sont données dans le Tableau 1.

[(Ethyl-2 méthyl-1 cyclopropane)-1]-2 méthyl-2 dioxolanne-1,3 **20b**: $E_b = 64^\circ$; $n_D^{20} = 1.4455$; $d_4^{20} = 0.948$; spectre IR (film) (cm^{-1}): 3070 (m), 1150-1050 (F); spectre de RMN (CCl_4): 1.31 (s, 3H), 3.82 (s, 4H), 0.25 à 1.75 (massifs, autres protons). [(Isopropyl-2 méthyl-1 cyclopropane)-1]-2 méthyl-2 dioxolanne-1,3 **20c**: $E_{b_{3,5}} = 56^\circ$; $n_D^{22} = 1.4426$; $d_4^{22} = 0.925$; spectre IR (film) (cm^{-1}): 3070 (m), 1150-1050 (F); spectre de RMN (CCl_4): 1.35 (s, 3H), 3.82 (s, 4H), 0.1 à 2 (massifs, autres protons). [(Ethyl-1 méthyl-2 cyclopropane)-1]-2 méthyl-2 dioxolanne-1,3; **20d**: $E_b = 68^\circ$; $n_D^{18} = 1.4508$; $d_4^{18} = 0.964$; spectre IR (film) (cm^{-1}): 3070 (m), 1150-1050 (F); spectre de RMN (CCl_4): 3.82 (s, 4H), 0.3 à 1.7 (massifs, autres protons).

Synthèse des cétones cis **14**; Les modes opératoires sont identiques à ceux utilisés dans le cas particulier de la synthèse de **14a** à partir du dioxolanne **8a**. Les constantes physiques et les caractéristiques spectroscopiques

des cétones 14 (cis) sont données dans le Tableau 2. [(Éthyl-2 méthyl-1 cyclopropane)-1]-2 méthyl-2 dioxolanne-1,3 13b: $E_b = 53^\circ$; $n_D^{21} = 1.4431$; $d_4^{21} = 0.955$; spectre IR (film) (cm^{-1}): 3075 (m), 1150-1050 (F). [(Isopropyl-2-méthyl-1 cyclopropane)-1]-2 méthyl-2 dioxolanne-1,3 13c: $E_b = 52^\circ$; $n_D^{22} = 1.4421$; $d_4^{22} = 0.941$; spectre IR (film) (cm^{-1}): 3075 (m), 1150-1050 (F). [(Éthyl-1 méthyl-2 cyclopropane)-1]-2 méthyl-2 dioxolanne-1,3 13d: $E_b = 59^\circ$; $n_D^{20} = 1.4480$; $d_4^{20} = 0.950$; spectre IR (film) (cm^{-1}): 3078 (m), 1150-1050 (F).

Transposition thermique des cyclopropylcétones 9 et 14 (Fig 7)

La cétone cyclopropanique (0-5 cm^3) est introduite dans un tube de Pyrex que l'on scelle sous vide après l'avoir plongé dans l'azote liquide. On chauffe à 180° pendant 15 hr. Après refroidissement le contenu du tube est analysé par chromatographie en phase vapeur (colonne S.O. DC 200) et les cétones 19 provenant de l'isomérisation des cétones 9 (trans) sont isolées à l'état pur, donnant la méthyl-5 heptène-2 one-6 19b: spectre IR (film) (cm^{-1}): 1715 (F), 966 (F); spectre de RMN (CCl_4): 2.04 (s, 3H), 1.03 (d, 3H), 2.28 (m, 3H), 5.38 (m, 2H), 1.65 (d perturbé, 3H); diméthyl-2,5 heptène-2 one-6 19c: spectre IR (film) (cm^{-1}): 1715 (F), 830 (F); spectre de RMN (CCl_4): 2.04 (s, 3H), 1.03 (d, 3H), 2.28 (m, 3H), 5.02 (t perturbé, 1H), 1.62 et 1.70 (2s élargis, 6H); éthyl-4 hexène-1 one-5 19d: spectre IR (film) (cm^{-1}): 1715 (F), 1640 (m), 990 (F), 913 (F), 3086 (m); spectre de RMN (CCl_4): 2.04 (s, 3H), 0.86 (t, 3H), 2.32 (m, 3H), 5.73 (m, 1H), 4.88 et 5.08 (2m, 2H), 1.55 (m, 2H).

BIBLIOGRAPHIE

- ¹J. M. Conia, *Angew. Chem., Internat. Ed.* 7, 570 (1968)
- ²J. L. Pierre, *Thèse Grenoble* (1966)
- ³Y. Armand, R. Perraud, J. L. Pierre et P. Arnaud, *Bull. Soc. chim. Fr.* 1893 (1965)
- ⁴J. C. Limasset, P. Amice et J. M. Conia, *Ibid.* 3981 (1969)
- ⁵G. I. Poos, G. E. Arth, R. E. Beyler et L. H. Sarett, *J. Am. Chem. Soc.* 75, 522 (1953)
- ⁶W. S. Johnson, B. Vannister, R. Pappo et J. E. Pike, *Ibid.* 78, 6354 (1956)
- ⁷M. J. Jorgenson et N. C. Yank, *Ibid.* 85, 1968 (1963)
- ⁸H. E. Simmons et R. D. Smith, *Ibid.* 80, 5323 (1958); *Ibid.* 81, 4256 (1959); ⁹H. E. Simmons, R. D. Smith et P. Blanchard, *Ibid.* 86, 1337 et 1347 (1964)
- ⁹E. J. Corey et M. Chaykovsky, *Ibid.*, 84, 3782 (1962); 87, 1353 (1965)
- ¹⁰R. M. Roberts, R. G. Landolt, R. N. Greene et E. W. Heyer, *Ibid.* 89, 1454 (1967)
- ¹¹C. Agami, *Bull. Soc. chim. Fr.* 1391 (1967); ¹²C. Agami et C. Prevost, *Ibid.* 2299 (1967)
- ¹²H. Monti, *C.R. Acad. Sci. Paris* 265, 522 (1967)
- ¹³A. A. Petrov, Le vinylacétylène et ses homologues, *Usp. Khim.* 29, 1049 (1960)
- ¹⁴H. Rupe et E. Kambli, *Helv. chim. Acta* 9, 672 (1926)
- ¹⁵M. Bertrand, *Thèse Marseille* (1959)
- ¹⁶A. F. Thompson Jr., N. A. Milas, J. Rovno, *J. Am. Chem. Soc.* 63, 186 (1941)
- ¹⁷I. N. Nazarov, E. A. Mistryukov, *Chem. Abstr.* 52, 12751 (1958)
- ¹⁸J. C. Traynard, *Thèse Marseille* (1961)
- ¹⁹H. Monti et M. Bertrand, *Tetrahedron Letters* 1069 (1968)
- ²⁰W. Kirmse, *Carbene chemistry* Academic Press, New-York and London (1964)
- ²¹R. Fuks et H. G. Viehe, *Cyclic compounds from acetylenes* dans *Chemistry of acetylenes*, chap. 8, éd. H. G. Viehe, M. Dekker, New York, p. 425 et réf. citées (1969)
- ²²D. N. Kursanov, M. E. Vol'pin et Yu. D. Koreshkov, *Zh. Obshch. Khim.* 30, 2877 (1960); *J. Gen. Chem. USSR, Engl. Transl.* 30, 2855 (1960); *CA* 55, 16473g (1961)
- ²³R. Breslow et R. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 4426 (1960)
- ²⁴R. Breslow, L. J. Altman, A. Krebs, E. Mohacs, I. Murata, R. A. Peterson et J. Posner, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 1326 (1965)
- ²⁵E. V. Dehmlow, *Tetrahedron Letters* 2317 (1965)
- ²⁶S. W. Tobey et R. West, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 2478 et 2481 (1966)
- ²⁷W. Mahler, *J. Am. Chem. Soc.* 84, 4600 (1962)
- ²⁸I. A. D'Yakonov, *Chem. Abstr.* 49, 883 (1955)
- ²⁹A. Lednith et R. M. Bell, *Chem. Ind.* 459 (1959)
- ³⁰T. Shono et R. Oda, *Chem. Abstr.* 55, 4381 (1961)
- ³¹R. C. Woodworth et P. S. Skell, *J. Am. Chem. Soc.* 79, 2542 (1957)
- ³²M. Orchin et E. C. Herrick, *J. Org. Chem.* 24, 139 (1959)
- ³³Brevet anglais No. 874776, *Chem. Abstr.* 56, 8589 (1962)
- ³⁴I. A. D'Yakonov, I. A. Favorskaya, L. P. Danilkina et E. M. Auvinen, *Zh. Obshch. Khim.* 30, 3503 (1960); I. A. D'Yakonov, *Ibid.* 34, 748 (1964)
- ³⁵L. Vo Quang et P. Cadiot, *C.R. Acad. Sci. Paris* 252, 3827 (1961)
- ³⁶L. Vo Quang et P. Cadiot, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1518 (1965)
- ³⁷W. V. E. Doering et A. K. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 76, 6162 (1954)
- ³⁸W. Kirmse, *Carbene Chemistry*, Academic Press, New-York and London 1964.
- ³⁹K. Hoffmann, S. F. Orochena, S. M. Say, G. A. Jeffrey, *J. Am. Chem. Soc.* 81, 992 (1959)
- ⁴⁰D. Seyferth, H. Yamazaki, D. L. Alleston, *J. Org. Chem.* 28, 703 (1963)
- ⁴¹C. L. Osborn, T. C. Shields, B. A. Shoulders, C. G. Gardenas, P. D. Gardner, *Chem. Ind.* 345 et 766 (1965)
- ⁴²D. Seyferth, B. Prokai, *J. Org. Chem.* 31, 1702 (1966)
- ⁴³A. Leray, H. Monti, M. Bertrand et H. Bodot, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1450 (1968)
- ⁴⁴H. Monti, *Thèse Marseille* (1972)
- ⁴⁵R. Barlet et Y. Vo Quang, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3729 (1969)
- ⁴⁶E. L. Eliel, *Stereochemistry of carbon compounds*, McGraw-Hill (1962); ⁴⁷D. J. Cram, *Fundamentals of carbanion chemistry*, Academic Press, New York et Londres (1965)
- ⁴⁸H. A. Szymansky, *Interpreted infrared spectra*, Plenum Press, New York, tome I (1964)
- ⁴⁹A. O. Zoss et G. F. Hennion, *J. Am. Chem. Soc.* 63, 1151 (1941); ⁵⁰M. S. Newman et H. A. Lloyd, *J. Org. Chem.* 17, 577 (1952)
- ⁵¹F. S. Spring, *Ann. Rep. Progr. Chem.* 39, 131 (1942); ⁵²D. Kästner, *Newer Methods of Preparative Organic Chemistry*, Interscience, New York, p. 256 et réf. citées (1948)
- ⁵³R. A. Raphael, *Acetylenic compounds in organic synthesis*, Butterworths, London, p. 37 (1955)
- ⁵⁴I. A. Favorskaya et N. N. Kopylov-Shakmatov, *Zh. Obshch. Khim.* 27, 2406 (1957); *Chem. Abstr.* 52, 7155b (1958)

- ⁵²E. J. Salmi, *Rev.* **71**, 1803 (1938)
- ⁵³C. Djerassi, *Steroid Reactions*, Holden-Day, p. 3 (1963)
- ⁵⁴L. Vo Quang et P. Cadiot, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1525 (1965)
- ⁵⁵D. E. Mac Greer, N. Chiu, M. Vinse, *Canad. J. chem.* **43**, 1388 (1965)
- ⁵⁶E. Carlier et S. C. Bunce, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 932 (1963)
- ⁵⁷E. J. Corey et M. Chaykovsky, *Ibid.* **86**, 1639 (1964); *Ibid.* **87**, 1345 (1965)
- ⁵⁸R. T. Lalonde et Leroy S. Forney, *Ibid.* **85**, 3767 (1963)
- ⁵⁹R. T. Lalonde et M. A. Tobias, *Ibid.* **86**, 4068 (1964) et **85**, 3771 (1963)
- ⁶⁰R. T. Lalonde et J. J. Batelka, *Tetrahedron Letters* 445 (1964)
- ⁶¹J. Bascoul, C. Reliand, A. Guinot et A. Crastes De Paulet, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 4974 (1968)
- ⁶²J. J. Sims, *J. Org. Chem.* **32**, 1751 (1967)
- ⁶³C. Frejaville, *Thèse Paris*, 1969
- ⁶⁴H. Weikamp, U. Hasserodt et F. Korte, *Chem. Ber.* **95**, 2280 (1962)
- ⁶⁵J. P. Pete, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 357 (1967)
- ⁶⁶J. Seyden-Penne, P. Arnaud, J. L. Pierre et M. Plat, *Tetrahedron Letters* 3719 (1967)
- ⁶⁷R. M. Roberts, R. G. Landolt, R. N. Greene et E. W. Heyer, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 1404 (1967)
- ⁶⁸*An Introduction to Spectroscopic Methods for the Identification of Organic Compounds*, éd. F. Scheinmann, Pergamon Press, 1970
- ⁶⁹R. S. Shank et H. Sheckter, *J. Org. Chem.* **24**, 1825 (1959)