

REACTIVITE DES CARBENES ET CARBENOIDES ISSUS DE DIAZOMALONATES MIXTES DE METHYLE ET DE BENZYLES SUBSTITUES. SYNTHÈSE DE COMPOSES CYCLOHEPTATRIENIQUES^a

H. LEDON, G. LINSTRUMELLE et S. JULIA*

Laboratoire de Synthèse de Produits Naturels,† E.N.S.C.P., 11 rue Pierre et Marie Curie, 75500 Paris, France

(Received in France 11 April 1973; Received in the UK for publication 29 May 1973)

Résumé—Les diazomalonates du titre, traités par la poudre de cuivre dans l'octane, conduisent à des lactones d'hydroxyméthyl-1 carboxy-7 cycloheptatriènes substitués, dont les rendements sont augmentés soit par un groupement gem-diméthyle soit par un groupement mésomère donneur sur le noyau aromatique. Le composé méthoxy-cycloheptatriénique **3d** est hydrolysé en spirodiénone **8**. Les carbènes issus des diazomalonates **2a** et **b**, par photolyse ou thermolyse, donnent lieu à un réarrangement de Wolff et à des insertions sur le solvant.

Abstract—The title diazomalonates, when treated with copper powder in octane, yield lactones of 1-hydroxymethyl 7-carboxy cycloheptatrienes. The yields of cyclisation product from such diazoesters may be increased either by a gem-dimethyl grouping or by an electron rich mesomeric group attached to the benzene ring. The methoxy-cycloheptatriene compound **3d** is hydrolysed to the spirodienone **8**. The carbenes formed from the diazomalonates **2a** and **b** by photolysis or thermolysis undergo Wolff rearrangement and yield insertion products into C—H bonds of solvent.

La chimie des carbènes suscite un grand nombre de travaux.¹ En effet ces intermédiaires se sont révélés précieux en synthèse organique car ils ont permis d'accéder à des composés difficiles à obtenir par d'autres voies. En particulier on savait que certains carbènes étaient capables de réagir avec divers substrats aromatiques pour conduire à des composés norcaradiéniques ou après tautomérie de valence, à des composés cycloheptatriéniques.² C'est le cas de carbènes provenant de la décomposition des diazoalcanes,¹ des diazoesters,³ du diazomalononitrile⁴ et du diazocyanacétate de méthyle.⁵ Cependant, peu de réactions intramoléculaires ont été

étudiées.⁶ Au laboratoire, on avait montré que la décomposition de diazo cétones β -aromatiques catalysée par le cuivre conduisait à des bicyclo [5.3.0] décatriénones.⁷ Cela nous a conduits à étudier la cyclisation encore inconnue des intermédiaires obtenus par décomposition de diazoesters aromatiques. Pour cette étude, notre choix s'est porté sur les diazomalonates mixtes de méthyle et de benzyles substitués **2** pour plusieurs raisons: (a) ces composés sont aisément accessibles à partir des malonates **1** grâce à la méthode de transfert du groupe diazo;⁸ (b) par analogie avec des travaux antérieurs sur des diazo cétones aromatiques,⁷ on pouvait penser que dans un diazoester de benzyle, le noyau aromatique serait à bonne portée du groupement diazo;‡ (c) on sait que les cycloheptatriènes subissent facilement des transpositions d'hydrogène.^{3b,9,10} Ces transpositions deviennent peu probables dans le cas des lactones cycloheptatriéniques attendues **3** à cause de la présence d'un groupe méthoxycarbonyle angulaire à la jonction des cycles. Une migration sigmatropique de ce groupe méthoxycarbonyle serait aussi peu vraisemblable, car ceux déjà décrits^{11a} pour d'autres composés ont lieu à des températures très élevées.§

Si l'action des diazomalonates sur les oléfines peut conduire à des composés cyclopropaniques,¹² on n'avait pas encore, pendant la réalisation du présent travail, observé de produit d'agrandissement de cycle par réaction sur un noyau aroma-

^aCe travail est extrait de la Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques de H. Ledon, Paris 1972, n° AO 7760 d'enregistrement aux Archives originales du Centre de Documentation du C.N.R.S. Communication préliminaire: *Tetrahedron Letters* 3971 (1970).

†Equipe de Recherche du C.N.R.S. Nouvelle adresse: Laboratoire de Chimie, Ecole Normale Supérieure, 24 rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05.

‡On a d'ailleurs montré ultérieurement¹⁷ que la décomposition en présence de cuivre du diazomalonate mixte de méthyle et de phényl-2 propyle ne donnait pas de cyclisation en lactone cycloheptatriénique. D'autres travaux⁵¹ ont souligné l'influence de la distance entre le groupe diazo et la double liaison sur le rendement de cyclisation de diazo-cétones oléfines.

§Mais des migrations sigmatropiques [1,5] d'esters sont possibles à 100–130° pour des dérivés cyclopentadiéniques.^{11b}

tique: par photolyse du diazomalonate d'éthyle,* Weygand *et al*¹⁴ n'isolent que le produit de substitution correspondant et par thermolyse dans le benzène en présence de bromure cuivreux, Ciganek¹⁵ n'obtient que du tetrakis éthoxycarbonyl-éthylène, produit de dimérisation. On pouvait cependant espérer que dans le cas des composés **2**, comme pour les diazocétones β -aromatiques,⁷ la réaction serait favorisée par la proximité des deux centres réactionnels.

Cyclisation des carbénoïdes issus de la décomposition en présence de cuivre des diazomalonates mixtes de méthyle et de benzyles substitués 2

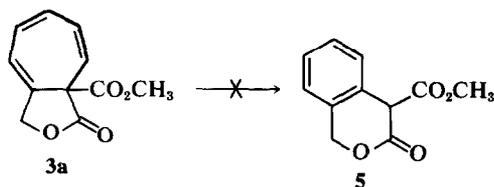
Les malonates mixtes de méthyle et de benzyle **1a**, de phényl-1 éthyle **1b** et d'anisyle **1d** sont préparés par transestérification partielle du malonate de diméthyle. Celui de méthyle et de phényl-2 propyle-2 **1c** est préparé par action du chlorure de méthoxycarbonyl-acétyle sur le phényl-2 propanol-2 en présence de diméthylaniline. Les diazomalonates correspondants **2** sont facilement obtenus par action de l'azoture de tosylate en présence de diéthylamine dans l'éther selon Regitz.^{8b}

Les diazomalonates **2** en solution diluée dans l'octane sont ajoutés lentement à une suspension de poudre de cuivre dans l'octane à reflux. Le chauffage est prolongé jusqu'à disparition des bandes caractéristiques diazo dans le spectre IR d'un prélèvement. Le produit brut donne par simple cristallisation les lactones cycloheptatriéniques **3a**, **c** et **d**. Le mélange en quantités égales des deux isomères de la lactone **3b** est isolé par chromatographie préparative sur plaque. Leurs propriétés spectrales, RMN en particulier, confirment leur structure cycloheptatriénique.

Parmi les produits de décomposition du diazomalonate **2a**, on a aussi isolé 10% de malonate **1a** provenant probablement d'un arrachement d'hydrogène au solvant et 26% d'une huile dont

l'analyse et les propriétés spectrales correspondent à des produits d'insertion sur le solvant (**4a**, $R''' = C_8H_{17}$). Par chauffage dans la décallee à reflux en présence de cuivre, **2a** donne seulement des produits d'insertion sur le solvant **4a**, $R''' = C_{10}H_{17}$. De telles réactions de diazoesters sur des hydrocarbures saturés ont déjà été mises en évidence par décomposition thermique catalysée par les sels de cuivre.¹⁶

Parmi les produits de réaction ne figure pas la méthoxycarbonyl-1 isochromanone-3 **5** qui aurait pu se former par aromatisation de la lactone cycloheptatriénique **3a**. Celle-ci est d'ailleurs stable dans les conditions de la réaction et reste inchangée après 6 h au reflux du xylène. Par contre, le diméthoxycarbonyl-7,7 cycloheptatriène s'aromatise en phénylmalonate de diméthyle par chauffage quelques heures à 100°.¹¹



Parmi les produits de décomposition du diazomalonate **2b**, on a aussi isolé 8% d'ester **1b**, 10% d'ester **4b**, $R''' = C_8H_{17}$ ainsi que 6% de phényl-3 crotonate de méthyle. La formation de ce dernier peut s'expliquer par une insertion intramoléculeire du carbénoïde sur l'hydrogène benzylique tertiaire, conduisant à une β -lactone qui se décarboxylerait dans les conditions de la réaction.† Par contre, on ne trouve pas de lactone **6** qui aurait pu se former par insertion intramoléculeire sur une liaison C—H d'un groupe méthyle.

Par décomposition du diazomalonate **2c**, on obtient 45% de lactone cycloheptatriénique **3c** cristalline. On observe ici l'influence favorable du groupe gem-diméthyle sur le rendement de cyclisation. Nous avons déjà constaté cette influence lors de travaux antérieurs.^{7, 19} Par ailleurs comme dans la série précédente, on n'observe pas de lactone **7** qui aurait pu se former par insertion sur une liaison C—H d'un groupe méthyle.

Par décomposition du diazomalonate **2d**, on obtient 60% de lactone **3d**. La forte augmentation du rendement obtenue lorsqu'on substitue le noyau aromatique par un groupement mésomère donneur montre le caractère électrophile du carbénoïde engendré par décomposition de diazomalonates en présence de cuivre. Ce résultat peut être rapproché de ceux déjà publiés sur le caractère électrophile d'autres carbènes et carbénoïdes.^{20, 21}

La lactone cycloheptatriénique **3d** en solution dans l'alcool à 95° seul ou dans l'éther en présence d'acide sulfurique dilué, conduit à un produit cristallisé dont les propriétés spectrales sont en accord avec la structure d'une lactone

Tableau 1. Produits de décomposition dans l'octane en présence de cuivre^a des diazomalonates **2**

| | 3 | 1 | 4 | |
|-----------|----------|----------|----------|--------------------|
| 2a | 20 | 10 | 26 | $R''' = C_8H_{17}$ |
| 2b | 19 | 8 | 10 | $R''' = C_8H_{17}$ |
| 2c | 45 | — | — | |
| 2d | 60 | — | — | |

^aCuivre Prolabo n° 23026. Rendements en %.

*Il a été signalé tout récemment¹⁴ que l'irradiation du diazomalonate de diméthyle dans le benzène conduisait à un mélange de phénylmalonate de diméthyle et de diméthoxycarbonyl-7,7 cycloheptatriène

†Un cas analogue a été observé pour le diazomalonate mixte de méthyle et de cyclohexyle.¹⁷

spirodiénonique **8**. On peut expliquer sa formation par protonation de la forme norcaradiénique suivie d'une fragmentation vinylogue de l'ouverture de méthoxy-cyclopropane-carboxylates d'éthyle signalée par Wenkert *et al*²² dont plusieurs exemples sont connus.²³

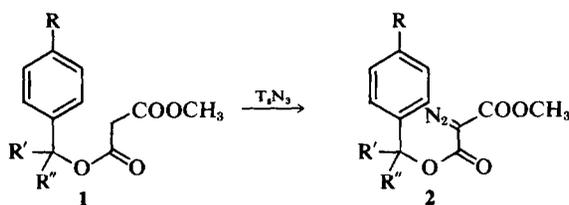
Ainsi, la décomposition de diazomalonates mixtes de méthyle et de benzyles substitués, *en présence de cuivre*, offre une voie d'accès simple et efficace à des lactones cycloheptatriéniques. Par contre, d'autres conditions pour décomposer les mêmes diazos ont conduit à des résultats très différents.

Etude des produits formés par irradiation ou thermolyse sans catalyseur des diazomalonates 2a, b et c

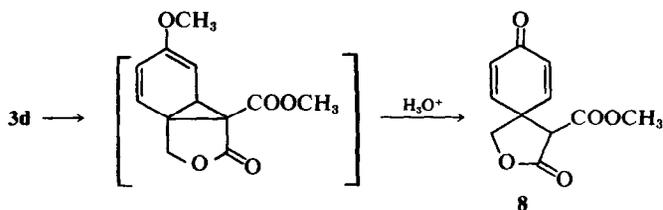
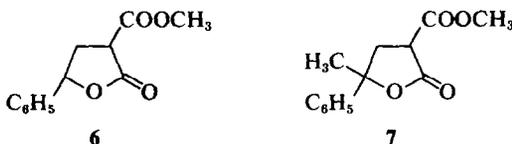
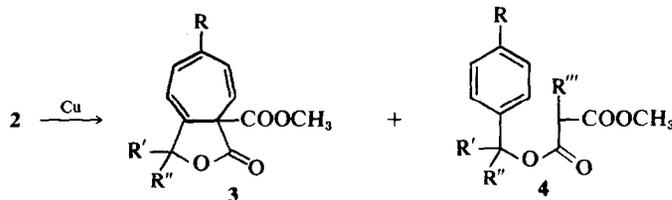
Il était intéressant de comparer les résultats ainsi

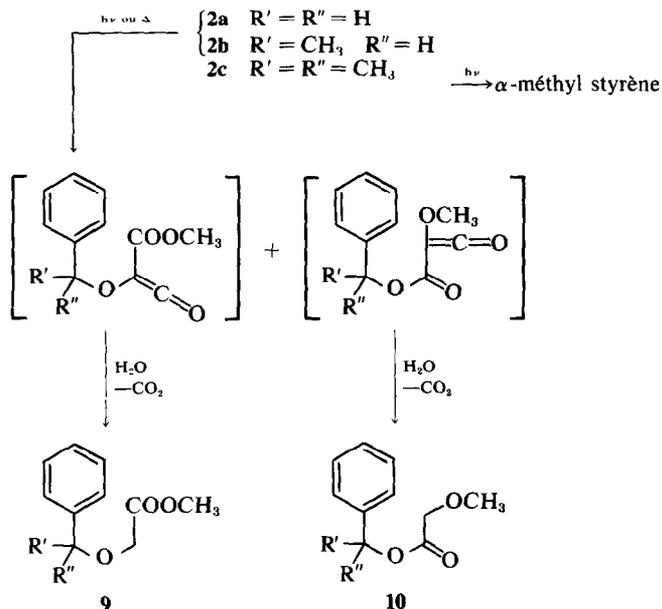
obtenus à ceux déjà décrits pour des irradiations du diazomalonate de diméthyle^{12a,b} Par photolyse ou thermolyse simple (130°) dans le cyclohexane, **2a** ne donne que le produit d'insertion sur le solvant **4a**, R'' = C₆H₁₁. L'irradiation d'une solution de diazomalonate **2a** dans le benzène humide conduit à un mélange de produits parmi lesquels ne figure pas la lactone **3a**. Par extractions, on sépare une fraction acide qui est décarboxylée. On obtient ainsi un mélange équimoléculaire de benzyloxy-acétate de méthyle **9a** et de méthoxy-acétate de benzyle **10a**. On peut expliquer la formation de ces esters par un réarrangement du carbène en deux cétènes, suivi d'hydrolyse, selon une réaction du type Wolff.

Si des réarrangements analogues ont été récemment signalés pour des photolyses d'esters diazoacétiques,³³⁻³⁵ ou diazothioacétiques³⁶ on connaissait peu d'exemples dans le cas de



- a R = R' = R'' = H
- b R = R' = H R'' = CH₃
- c R = H R' = R'' = CH₃
- d R = OCH₃ R' = R'' = H





diazomalonates.* L'absence de lactone cycloheptatriénique parmi les produits de photolyse est à rapprocher des résultats de Kirmse *et al.*;⁴⁰ si la décomposition cuivrique du diazoacétate d'allyle conduit à une lactone bicyclique, l'irradiation ne donne aucune cyclisation.

La thermolyse du diazomalonate **2a** dans le benzène anhydre donne un mélange très complexe.† Cependant, lorsqu'on opère dans du benzène contenant 5% d'eau à 160° en autoclave, on obtient un mélange équimoléculaire des esters **9a** et **10a** (39%) ainsi que l'hydroxy-malonate mixte de méthyle et de benzyle (30%). Il apparaît donc que contrairement aux diazoacétates,^{34a,b d.41} les carbènes issus de la thermolyse de diazomalonates subissent le réarrangement de Wolff. Ce résultat est d'ailleurs confirmé par les travaux récents de Jones *et al.*³⁸

L'irradiation d'une solution de diazomalonate **2b** dans le benzène humide conduit à un mélange équimoléculaire de phényl-1 éthoxy-acétate de méthyle **9b** et de méthoxy-acétate de phényl-1 éthyle **10b** (17%). De même on ne trouve pas de lactone cycloheptatriénique **3b** parmi les produits de réaction.

Le diazomalonate **2c** irradié dans les mêmes conditions, conduit à l' α -méthyl-styrène isolé avec 40% de rendement. Si les esters de benzyle sont

connus pour subir facilement une coupure homolytique de la liaison C—O,⁴² l'absence de cumène et de dicumyle parmi les produits de réaction laisse supposer que la réaction procède par un autre mécanisme. L' α -méthyl styrène pourrait provenir d'un réarrangement de type Norrish II plus rapide que la décomposition du diazo. Le malonate mixte de méthyle et de phényl-2 propyle, irradié dans les mêmes conditions, donne aussi l' α -méthyl-styrène (31%).

Lors de la décomposition des diazomalonates **2a** et **b**, catalysée par le cuivre, on ne met pas en évidence aucune formation des esters **9** et **10**. Les carbénoides maloniques ne subissent donc pas de réarrangement de Wolff. Cette différence de réactivité avait déjà été signalée dans le cas de diazoacétates⁴³ qui subissent rarement ce réarrangement en présence de cuivre.⁴⁴

PARTIE EXPERIMENTALE

L'octane utilisé (Fluka) est lavé à l'acide sulfurique concentré autant de fois qu'il est nécessaire pour que ce dernier reste incolore, puis à l'eau, séché et distillé sur sodium; il contient environ 12% de carbures cycliques. Les points de fusion sont pris dans des tubes capillaires et ne sont pas corrigés. Les spectres IR sont enregistrés à l'état pur pour les liquides et en pastille de KBr pour les solides, sur un appareil Perkin Elmer 257. Les spectres UV sont enregistrés sauf indication contraire, en solution dans l'alcool à 95°, sur un appareil Beckman DK-2A. Les diagrammes de CPPV sont enregistrés sur un appareil Perkin Elmer F20 ou Girdel 75S. Les colonnes utilisées sont décrites comme suit: phase stationnaire (nom commercial usuel), pourcentage de la phase et longueur. Le support est en général du Chromosorb W 60/80 mesh lavé aux acides et traité au HMDS. La précision des résultats est le plus souvent de l'ordre de 10%. Les spectres

*Des réarrangements du type Wolff ont été signalés par photolyse des diazomalonon-trypsine et -chymotrypsine³⁷ et par thermolyse à haute température du diazomalonate de diméthyle³⁸ postérieurement à notre communication préliminaire.³⁹

†Nous avons aussi noté que le diazoacétate de benzyle¹⁸ en solution dans le benzène après chauffage 20 h à 160° ou irradiation, donnait seulement des cycloheptatriène-carboxylates de benzyle.

de RMN sont enregistrés sur un appareil Varian A 60 à l'exclusion de certains qui ont été déterminés sur un appareil Varian HA 100 et qui seront mentionnés (100 MHz). Les spectres de masse sont enregistrés sur un appareil Varian-Mat CH-7. Les chromatographies sur couche mince (CCM) et sur plaques préparatives (CPP) sont faites avec les gels de silice Merck HF 254 et PF 254-366. Les chromatographies sur colonne sont faites avec le gel de silice 'Kieselgel 60' Merck 70-230 mesh. Sauf indication contraire, la poudre de cuivre utilisée est celle fournie par la Société Prolabo (réf. 23026) et utilisée sans traitement préalable. Les irradiations sont faites avec une lampe Hanovia haute pression 450 W munie d'un filtre de pyrex.

Malonate mixte de méthyle et de benzyle 1a, préparé selon Bowman¹⁵ par action de l'alcool benzylique sur le malonate de diméthyle; $E_{b_{0,5}} = 125^\circ$; $n_D^{20} = 1.5125$ (Rdt 75%); IR: 1755, 1740, 1305, 1270, 1220, 1145, 1020 cm^{-1} ; RMN: $\delta_{TMS}^{CCl_4}$ 3.28 (2H, s), 3.67 (3H, s); 5.11 (2H, s); 7.28 (5H, m). Masse: m/e 208 (M^+), 180, 107, 91.

Diazomalonate de méthyle et de benzyle 2a. On ajoute, à 0°, 25 ml de diéthylamine à une solution de 52 g (0.25 Mole) de malonate mixte 1a et de 49 g (0.25 Mole) d'azoture de tosyl dans 200 ml d'éther anhydre. On abandonne la solution 30 min à froid puis 15 h à température ambiante. On ajoute alors du pentane pour précipiter le tosylamide; le filtrat est alors lavé avec une solution aqueuse 0.5N de soude puis à l'eau jusqu'à neutralité et séché sur sulfate de magnésium. Après évaporation du solvant, on recueille 50 g de diazomalonate 2a qui est recristallisé dans le mélange éther:éther de pétrole, $F = 27^\circ$. IR: 2140, 1757, 1739, 1686 cm^{-1} ; UV: $\lambda_{max} = 252$ nm ($\epsilon = 5500$); RMN: $\delta_{TMS}^{CCl_4}$ 3.83 (3H, s); 5.28 (2H, s); 7.37 (5H, m); ($C_{11}H_{10}O_4N_2$, Calc: C, 56.41; H, 4.30; N, 11.96. Tr: C, 56.20; H, 4.24; N, 11.95%).

Thermolyse du diazomalonate 2a dans l'octane en présence de cuivre. Une solution de 4.5 g de diazomalonate 2a dans 300 ml d'octane anhydre est portée à reflux 3 h sous azote en présence de 5 g de poudre de cuivre. Le traitement habituel et une distillation donnent 3 g d'une fraction $E_{b_{0,001}} = 100-200^\circ$ (bain d'huile). Par simple refroidissement, on recueille 780 mg (20%) de lactone 3a cristalline qui est recristallisée dans le benzène éther de pétrole (448 mg) $F = 82^\circ$; CPPV (SE_{30} 4% 2m 180°): 18% d'alcool benzylique, 5% de phénylacétate de méthyle, 39% du mélange équimoléculaire des esters 9a et 10a, 37% d'hydroxymalonate mixte de méthyle et de benzyle. Par CPP, on a pu isoler: le mélange des esters 9a et 10a (39%) identifié par ses spectres IR, de RMN et de masse; l'hydroxy-malonate mixte de méthyle et de benzyle, IR: 3350, 1760, 1740, 810, 765, 700 cm^{-1} ; RMN: $\delta_{TMS}^{CDCl_3}$ 3.0 à 3.5 (1H, large, disparaissant avec D_2O); 3.71 (3H, s); 4.60 (1H, large, devenant fin avec D_2O); 5.18 (2H, s); 7.29 (5H, m); Masse: m/e 224 (M^+), 108, 91, 79, 77, 65.

Après CPP (cyclohexane.acétate d'éthyle, 8.2) des eaux mères de cristallisation, on isole: (a) 397 mg (10%) d'une huile $E_{b_{0,005}} = 115^\circ$ (bain d'huile) homogène en CPPV dont les spectres IR et de RMN sont superposables à ceux du malonate 1a: (b) 1.8 g (26%) d'une huile $E_{b_{0,002}} = 135-150^\circ$ (bain d'huile) il s'agit des produits (4a, $R'' = C_6H_{11}$) d'insertion sur l'octane; CPPV (SE_{30} 4% 2m 200°): plusieurs pics mal séparés: IR: 1755, 1735, 749, 698 cm^{-1} ; RMN: $\delta_{TMS}^{CCl_4}$ 0.8 à 2.0 (environ 17H, m); 3.1 à 3.5 (1H, m); 3.64 (3H, s); 5.10 (2H, s); 7.30 (5H, m); Masse: m/e 320(M^+), 186, 164, 101, 91, par couplage CPPV-Masse, on a constaté que certains pics correspondent à des produits $M = 318$ (réaction du carbénoïde sur les carbures cycliques C_8H_{16} , présents dans l'octane); ($C_{19}H_{28}O_4$, Calc: C, 71.22; H, 8.81. Tr: C, 71.70; H, 8.40%).

Thermolyse du diazomalonate 2a dans la décaline en présence de cuivre. Une solution de 2.5 g de diazomalonate

2a dans 200 ml de décaline anhydre est ajoutée peu à peu à une suspension de 5 g de poudre de cuivre dans 100 ml de décaline agitée et chauffée à reflux. L'addition terminée, on maintient le reflux encore 2 h. L'élaboration habituelle donne après distillations 1.7 g d'une huile $E_{b_{0,5}} = 220^\circ$; $n_D^{20} = 1.5230$; il s'agit d'un mélange des produits (4a, $R'' = C_{10}H_{17}$) d'insertion sur la décaline; IR: 1745, 1739, 750 et 700 cm^{-1} ; RMN: en accord avec la structure proposée; ($C_{21}H_{28}O_4$, Calc: C, 73.22; H, 8.19. Tr: 73.25; H, 7.92%).

Irradiations du diazomalonate mixte 2a. (a) Une solution de 10 g de 2a dans 750 ml de benzène anhydre est irradiée sous azote pendant 4 h 30. Les extractions habituelles donnent 1,2 g d'une fraction acide qui est chauffée 1 h à 180° en présence de poudre de cuivre et de quinoléine, ce qui donne un dégagement de gaz carbonique qui est piégé dans un tube contenant de l'ascarite. Le résidu est alors distillé: $E_{b_{0,01}} = 100^\circ$ (bain d'huile) 475 mg (6%); CPPV (CWX 20M 4% 2m 200°): 2 pics superposables à ceux d'un mélange des esters 9a et 10a authentiques: IR: 1755, 1740, 1130, 760, 700 cm^{-1} ; RMN: $\delta_{TMS}^{CCl_4}$ 3.35 (s); 3.67 (s); 3.93 (s); 3.98 (s); 4.55 (s); 5.10 (s); 7.25 (m); 7.28 (m). La fraction neutre donne après distillation 7 g d'une fraction $E_{b_{0,05}} = 60-130^\circ$ qui ne contient pas de lactone 3a d'après la CPPV. Par CPP (cyclohexane.acétate d'éthyle, 8.2), on a seulement pu isoler 745 mg (8%) de malonate 1a identique (IR, RMN et Masse) à un échantillon authentique.

(b) Une solution de 5 g de diazomalonate 2b dans 3.5 l de cyclohexane est irradiée pendant 7 h. On obtient après distillation 2.6 g (50%) de cyclohexyl-malonate de méthyle et de benzyle (4a, $R'' = C_6H_{11}$) identique (CPPV et IR) à celui obtenu ci-dessous par thermolyse.

Thermolyses du diazomalonate 2a. (a) Une solution de 2 g de 2a dans 200 ml de benzène et 10 ml d'eau est portée 3 h 30 à 160° en autoclave. L'élaboration habituelle donne après distillation 1.6 g d'une fraction $E_{b_{0,01}} = 70-150^\circ$; CPPV (SE_{30} 10% 1.4m 180° et CWX 20M 4% 2m 180°): 18% d'alcool benzylique, 5% de phénylacétate de méthyle, 39% du mélange équimoléculaire des esters 9a et 10a, 37% d'hydroxymalonate mixte de méthyle et de benzyle. Par CPP, on a pu isoler: le mélange des esters 9a et 10a (39%) identifié par ses spectres IR, de RMN et de masse; l'hydroxy-malonate mixte de méthyle et de benzyle, IR: 3350, 1760, 1740, 810, 765, 700 cm^{-1} ; RMN: $\delta_{TMS}^{CDCl_3}$ 3.0 à 3.5 (1H, large, disparaissant avec D_2O); 3.71 (3H, s); 4.60 (1H, large, devenant fin avec D_2O); 5.18 (2H, s); 7.29 (5H, m); Masse: m/e 224 (M^+), 108, 91, 79, 77, 65.

(b) Une solution de 3 g de diazomalonate 2a dans 600 ml de cyclohexane est portée à 130° pendant 2 h dans un autoclave d'acier. On distille le solvant puis 2 g (65%) de cyclohexylmalonate de méthyle et de benzyle (4a, $R'' = C_6H_{11}$), $E_{b_{0,1}} = 126^\circ$, $n_D^{20} = 1.5010$; CPPV (SE_{30} 30%, 0.7m 220°), homogène; IR: 3012, 1755, 751 et 700 cm^{-1} , RMN: $\delta_{TMS}^{CDCl_3}$ 0.8 à 2.35 (11H, m); 3.25 (1H, d, J:7.5); 3.65 (3H, s), 5.15 (2H, s); 7.31 (5H, m), ($C_{17}H_{22}O_4$, Calc: C, 70.32, H, 7.64. Tr: C, 70.15; H, 7.88%). Par saponification on obtient le diacide cyclohexylmalonique $F = 174-176^\circ$; (Lit.⁴⁵ $F = 176^\circ$).

Méthoxycarbonyl-1 isochromanone-3 5 authentique Une solution de 600 mg (4 mMoles) d'isochromanone-3 préparée selon Hock *et al.*,²⁴ dans 20 ml de carbonate de diméthyle est portée à reflux 5 h sous azote en présence de 500 mg (20 mMoles) d'hydrure de sodium. L'élaboration habituelle et une filtration rapide (éther; éther de pétrole, 1:1) sur 30 g de kieselgel donnent 247 mg (30%) de lactone

5; CPPV (SE_{30} 4% 2m 160°): homogène; IR: 1760, 1740, 750, 730 cm^{-1} ; RMN: $\delta_{TMS}^{CCl_4}$ 3.72 (3H, s); 4.58 (1H, s); 5.13 (1H, d J: 14); 5.62 (1H, d J: 14); 7.3 (4H, m).

Malonate mixte de méthyle et de phényl-1 éthyle 1b. On opère de la même manière que pour le malonate 1a mais en remplaçant l'alcool benzylique par du phényl-1 éthanol. On obtient 63% de malonate 1b, $E_{b_{0.02}} = 100-108^\circ$; $n_D^{25} = 1.4929$; CPPV (SE_{30} 4% 2m 180°): homogène; IR: 1752, 1735, 1340, 1275, 1205, 1150, 760, 700 cm^{-1} ; RMN: $\delta_{TMS}^{CCl_4}$ 1.47 (3H, d J: 6.5); 3.28 (2H, s); 3.57 (3H, s); 5.90 (1H, q J: 6.5); 7.27 (5H, m); Masse: m/e 222 (M^+), 121, 105, 104, 77.

Diazomalonate mixte de méthyle et de phényl-1 éthyle 2b. Le procédé opératoire est le même que pour 2a et on obtient 83% d'une huile verdâtre IR: 2140, 1760, 1735, 1690, 760, 700 cm^{-1} ; UV: λ_{max} 250 nm ($\epsilon = 8900$); RMN: $\delta_{TMS}^{CCl_4}$ 1.58 (3H, d J: 6.5); 3.80 (3H, s); 6.03 (1H, q J: 6.5); 7.33 (5H, m); ($C_{12}H_{12}O_4N_4$ Calc: O, 25.78; N, 11.29. Tr. O, 25.31; N, 11.17%).

Thermolyse du diazomalonate 2b dans l'octane en présence de cuivre. Une solution de 5 g de 2b dans 500 ml d'octane est portée 4 h à reflux en présence de 5 g de poudre de cuivre. L'élaboration habituelle donne 3.8 g d'une huile qui est traitée en CPP (cyclohexane:acétate d'éthyle, 7:3): (a) une fraction 797 mg (19%) est la lactone 3b, $E_{b_{0.1}} = 140^\circ$ (bain d'huile); CPPV (CWX 20M 3% 2m 230°): homogène IR: 1780, 1750, 1730, 790, 760, 700 cm^{-1} ; UV: $\lambda_{max} = 272$ nm ($\epsilon = 3200$); RMN: $\delta_{TMS}^{CCl_4}$ 1.13 et 1.47 (3H, 2d J: 6.5); 3.17 et 3.60 (3H, 2s); 4.6 à 6.3 (6H, m); Masse: m/e 220 (M^+), 161, 117, 115, 105, 91. (b) 344 mg d'une fraction huileuse dont les spectres IR et de RMN sont superposables à ceux d'un échantillon de malonate 1b. (c) Une fraction 687 mg (10%) présentant en CPPV plusieurs pics mal séparés, il s'agit des produits 4b, $R'' = C_8H_{17}$, d'insertion sur le solvant; RMN: $\delta_{TMS}^{CCl_4}$ 0.8 à 1.7 (environ 17 H, m); 1.52 (3H, d J: 6.5); 3.70 (3H, m); 5.90 (1H, q J: 6.5); 7.28 (5H, s); Masse: m/e 334 (M^+), 306, 186, 143, 121, 105, 91, 79, 77; par couplage CPPV-masse on a observé que certains pics correspondent à des produits $M = 332$ de réaction du carbénoïde avec les carbures cycliques C_8H_{16} . (d) Une fraction 210 mg (6%) est identique (IR, UV et RMN) au trans* phényl-3 crotonate de méthyle.

Trans phényl-3 crotonate de méthyle authentique. L'acide phényl-3 crotonique préparé selon Psarrea et al²⁵ et recristallisé est d'après la CPPV et la RMN un mélange 90:10 des acides trans et cis avec un trace d'acide phényl-3 butène-3 oïque L'estérification par le diazométhane donne le trans phényl-3 crotonate de méthyle pur; CPPV (CWX 20 M 4% 2 m 200°): homogène; IR: 1710, 1630, 870, 760, 690 cm^{-1} ; UV: λ_{max} 265 nm ($\epsilon = 16200$) RMN: $\delta_{TMS}^{CCl_4}$ 2.58 (3H, d J: 1); 3.75 (3H, s), 6.15 (1H, q J: 1); 7.40 (5H, m); Masse: m/e 176 (M^+), 175, 145, 144, 117, 116, 115, 91

Méthoxycarbonyl-2 phényl-4 butyrolactone authentique 6. Une solution de 6.5 g (0.04 Mole) de phényl-4 butyrolactone²⁶ dans 90 ml de carbonate de diméthyle contenant 1.15 g (0.05 Mole) d'hydrure de sodium est portée 6 h à reflux sous azote. Le traitement habituel et une distillation donnent 4.2 g (48%) d'une huile $E_{b_{0.01}} = 128^\circ$; CPPV (SE_{30} 10% 1.4m 200°): homogène; IR: 1770, 1740, 860, 760 et 705 cm^{-1} ; RMN: $\delta_{TMS}^{CCl_4}$ 2.2 à 3.2 (2H, m); 3.6 à 3.8 (1H,

m); 3.82 (3H, s); 5.3 à 5.8 (1H, m); 7.3 (5H, m); Masse: m/e 220 (M^+), 192, 160, 145, 115, 105.

Irradiation du diazomalonate mixte de méthyle et de phényl-1 éthyle 2b. Une solution de 4 g de 2b dans 400 ml de benzène est irradiée 3 h sous azote. Le produit de distillation (2.9 g) $E_{b_{0.05}} = 90-130^\circ$ est séparé en CPP (cyclohexane:acétate d'éthyle, 9:1) pour donner une fraction (540 mg, 17%) qui, d'après la CPPV (SE 10% 1.4m 220°) et la RMN, est un mélange équimoléculaire de phényl-1 éthoxyacétate de méthyle 9b et de méthoxyacétate de phényl-1 éthyle 10b.

Malonate mixte de méthyle et de phényl-2 propyle-2 1c. On prépare le chlorure du méthoxycarbonyl-acétyle 4b'' (60%) par action du pentachlorure de phosphore sur le malonate acide de méthyle²⁷ dans l'éther à 0° selon un procédé²⁸ utilisé pour la préparation du chlorure de cyanacétyle 16.5 g de chlorure de méthoxycarbonyl-acétyle sont ajoutés en 30 min à une solution de 16.3 g de phényl-2 propanol-2 et de 15 ml de diéthylaniline dans 200 ml d'éther anhydre refroidie à 0°. L'addition terminée, on laisse revenir à température ambiante et porte 1 h à reflux. L'élaboration habituelle donne après distillation 18.3 g (64%) de diester 1c, $E_{b_{0.01}} = 98^\circ$; $n_D^{20} = 1.4978$; CPPV (SE_{30} 4% 2m 180°): homogène; IR: 1755, 1735, 1340, 1270, 1200, 1035, 830, 765, 700 cm^{-1} ; RMN: $\delta_{TMS}^{CCl_4}$ 1.75 (6H, s); 3.22 (2H, s); 3.65 (3H, s); 7.3 (5H, m); Masse: m/e 236 (M^+), 154, 118, 117, 115, 103, 91, 77.

Diazomalonate mixte de méthyle et de phényl-2 propyle-2 2c. Le procédé est le même que pour 2a, et donne après cristallisation de l'éther: éther de pétrole 85% de fines aiguilles jaunâtres $F = 50-51^\circ$; IR: 2140, 1755, 1735, 762, 700 cm^{-1} ; UV: $\lambda_{max} = 250$ nm ($\epsilon = 7400$); RMN: $\delta_{TMS}^{CCl_4}$ 1.80 (6H, s); 3.72 (3H, s); 7.3 (5H, m); Masse: m/e 262 (M^+), 202, 175, 119, 91, 77; ($C_{13}H_{14}O_4N_2$ Calc: C, 59.53; H, 5.38; O, 24.40; N, 10.68. Tr. C, 59.48; H, 5.53; O, 23.84; N, 10.81%).

Thermolyse du diazomalonate 2c en présence de cuivre. (a) Une solution de 3 g de 2c dans 300 ml d'octane contenant 6 g de poudre de cuivre est chauffée 3 h à reflux. L'élaboration donne un produit brut cristallin, qui en solution dans éther de pétrole: éther 1:1 est filtré sur 100 g de kieselgel. On cristallise dans le benzène: éther de pétrole 1.2 g (45%) de lactone 3c, $F = 135-136^\circ$; CPPV (CWX 20M 4% 2m 220°): homogène; IR: 1765, 1740, 765, 705, 690 cm^{-1} ; UV: $\lambda_{max} = 269$ nm ($\epsilon = 3600$); RMN: $\delta_{TMS}^{C_6H_6}$ 1.18 (3H, s); 1.60 (3H, s); 3.15 (3H, s); 5.5 à 5.9 (2H, m); 6.0 à 6.3 (3H, m), Masse: m/e 234 (M^+), 175, 131, 116, 104, 91, 77; ($C_{13}H_{14}O_4$ Calc: C, 66.65; H, 6.02; O, 27.32. Tr. C, 66.61; H, 6.15; O, 27.17%). (b) Une solution de 3 g de 2c dans 300 ml de benzène anhydre contenant 6 g de poudre de cuivre est chauffée 3 h à 140° en autoclave. On obtient 1.10 g (40%) de lactone 3c pure identique (IR et RMN) à l'échantillon précédemment obtenu.

Irradiation du diazomalonate mixte de méthyle et de phényl-2 propyle-2 2c. Une solution de 5 g de 2c dans 750 ml de benzène est irradiée 2 h 50 sous azote. Une distillation donne 900 mg (40%) d'une fraction $E_{b_4} = 39^\circ$ homogène en CPPV (SE_{30} 4% 2m 100°) et dont le spectre IR est superposable à celui d'un échantillon authentique d' α -méthyl styrène.

Par ailleurs, l'irradiation du malonate 1c dans les mêmes conditions donne 31% d' α -méthylstyrène à côté d'un mélange complexe.

Méthoxycarbonyl-2 méthyl-4 phényl-4 butyrolactone authentique 7. La condensation du malonate de diméthyle sodé dans le méthanol sur l'époxyle d' α -méthyl styrène,²⁹ selon un procédé décrit pour le malonate de diéthyle,³⁰ ne

*Le terme trans se rapporte à la disposition relative des groupes phényle et méthoxycarbonyle par rapport à la double liaison

conduit pas à la lactone **7*** mais à 16% de méthyl-4 phényl-4 butyrolactone pure, homogène en CPPV (SE₃₀ 10% 1.4m 200°); IR: 1780, 765, 700 cm⁻¹; RMN: $\delta_{\text{TMS}}^{\text{CCl}_4}$ 1.65 (3H, s); 2.4 (4H, m); 7.27 (5H, m); Masse: *m/e* 176 (M⁺), 161, 121, 105, 91, 77, 43. Une solution de cette lactone dans le carbonate de diméthyle, traitée par de l'hydrure de sodium 5 h à reflux, donne après distillation 25% de lactone **7**, Eb_{0.02} = 100–110°; CPPV (SE₃₀ 10% 1.4m 200°); homogène; IR: 1780, 1740, 765, 700 cm⁻¹; RMN: $\delta_{\text{TMS}}^{\text{CCl}_4}$ 1.67 et 1.75 (3H, 2s); 2.3 à 2.8 (2H, m); 3.63 et 3.73 (3H, 2s); 7.30 (5H, m); il s'agit d'un mélange des isomères *cis* (position relative du groupe méthoxycarbonyl par rapport au phényle) et *trans* dans un rapport voisin de 40:60; Masse: *m/e* 234 (M⁺), 219, 161, 121, 105, 91, 77, 51.

Malonate mixte de méthyle et d'anisyle 1d. On opère de la même manière que pour **1a** mais en remplaçant l'alcool benzylique par de l'alcool anisique. On obtient 54% de diester **1d**, Eb_{0.01} = 136–140°; n_D²⁰ = 1.5067; CPPV (SE₃₄ 4% 2m 180°); homogène; IR: 1760, 1740, 1615, 1520, 1335, 1250, 1150, 1030, 850, 820 cm⁻¹; UV: λ_{max} = 280 nm (ϵ = 1330), 274 nm (ϵ = 1540) et 225 nm (ϵ = 13200); RMN: $\delta_{\text{TMS}}^{\text{CCl}_4}$ 3.25 (2H, s); 3.61 (3H, s); 3.72 (3H, s); 5.01 (2H, s); 7.00 (4H, système AB *J* = 8); Masse: *m/e* 238 (M⁺), 137, 121, 120, 91, 77.

Diazomalonate mixte de méthyle et d'anisyle 2d. Le procédé est le même que pour préparer **2a** et conduit après cristallisation de l'éther: éther de pétrole à 60% de cristaux *F* = 34–36°; IR: 2140, 1760, 1740, 1690, 825, 760 cm⁻¹; UV: λ_{max} = 248 (épaulement) (ϵ = 9000), 225 nm (ϵ = 19500); RMN: $\delta_{\text{TMS}}^{\text{CCl}_4}$ 3.72 (3H, s); 3.80 (3H, s); 5.20 (2H, s); 7.09 (4H, système AB, *J* = 8); Masse: *m/e* 264 (M⁺), 177, 137, 121, 91, 77; (C₁₂H₁₂O₅N₂; Calc: C, 54.54; H, 4.58; O, 30.28; N, 10.60. Tr: C, 54.24; H, 4.64; O, 30.26; N, 10.54%).

Thermolyses du diazomalonate 2d en présence de divers catalyseurs. (a) Une solution de 2 g de **2d** dans 150 ml d'octane est ajoutée à une suspension de 5 g de poudre de cuivre dans 50 ml d'octane à reflux sous azote. L'addition terminée, on chauffe encore 4 h à reflux et le traitement habituel donne après distillation 1.6 g d'une fraction Eb_{0.02} = 120–170° (t. du bain d'huile) qui présente en CPPV (SE₃₀ 3% 2m 200°) un pic majoritaire à 70%. Par cristallisation dans le benzène: éther de pétrole, on recueille 630 mg de lactone **3d** *F* = 78° de pureté supérieure à 95% en CPPV. Un échantillon recristallisé pour analyse a *F* = 80–81°; IR: 1788, 1772, 1740, 1635, 1565, 1245, 1220, 811, 779, 720, 703 cm⁻¹; UV: λ_{max} = 273 nm (ϵ = 4000); RMN (100 MHz) dans C₆D₆: δ 3.10 (CH₃O, m avec fins couplages *J* ≤ 0.5); 3.11 (COOCH₃, s); 4.31 (H_a, d de d, *J*_{ab} = 13, *J*_{aβ} = 2); 4.75 (H_b, d de q, *J*_{ba} = 13, *J*_{βa} = 2.5, *J*_{βγ} = 1.1); 5.27 (H_γ, d de m, *J*_{γβ} = 7.5); 5.60 (H_β, d de m *J*_{βγ} = 7.5, *J*_{βδ} = 2.5, *J*_{β'α} = 2); 5.68 (H_α, d, *J*_{αβ} = 11); 6.26 (H_β, q, *J*_{αβ} = 11,

*J*_{βγ} = 2); Masse: *m/e* 236 (M⁺), 177, 149, 133, 118, 91, 77; (C₁₂H₁₂O₅; Calc: C, 61.01; H, 5.12; O, 33.87. Tr: C, 61.25; H, 5.22; O, 34.16%).

(b) Essais de divers catalyseurs. Une solution au 1/100 en poids de diazomalonate **2d** dans l'octane anhydre est portée 5 h à reflux, en présence du catalyseur choisi, sous azote. On filtre rapidement sur une colonne courte de Kieselgel, évapore le solvant et distille le résidu. Les rendements sont estimés d'après les diagrammes de CPPV et contrôlés par spectroscopie UV.

| Catalyseur | Origine | Rendement en lactone 3d |
|-----------------------|---------------|--------------------------------|
| Cu | Prolabo 23026 | 60 |
| Cu | Merck 2715 | 65 |
| (CuCl) ₂ | Merck 2739 | 50 |
| CuO | Merck 2766 | 60 |
| CuSO ₄ | Fluka 55162 | 25 |
| Cu(AcAc) ₂ | Fluka 61150 | 30* |

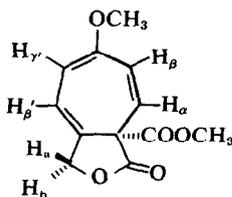
*Dans ce cas on obtient aussi environ 30% de malonate **1d**.

Traitments de la lactone méthoxycycloheptatriénique 3d. (a) Une solution de lactone **3d** (λ_{max} = 273 nm, ϵ = 3600) dans l'alcool à 95° est abandonnée à température ordinaire. On constate en UV la disparition progressive de l'absorption à 273 nm et l'apparition d'une bande à 235 nm (ϵ = 10000 après une semaine). On chauffe à reflux 48 h une solution de 192 mg de lactone **3d** dans 20 ml d'alcool à 95°. Le solvant est évaporé sous vide et le résidu dissous dans l'éther est filtré sur 20 g de kieselgel. On obtient finalement 179 mg de diénone cristalline **8**; *F* = 115° (benzène: éther de pétrole) IR: 1790, 1735, 1670, 1630 cm⁻¹; UV: λ_{max} = 235 nm (ϵ = 14400); RMN: (100 MHz) $\delta_{\text{TMS}}^{\text{CDCl}_3}$ 3.70 (3H, s); 3.74 (1H, s); 4.33 (2H, système AB, *J* = 8.85); 6.41 (1H, q, *J* = 9.9 et *J* = 2); 6.43 (1H, q, *J* = 9.9 et *J* = 2); 6.88 (1H, q, *J* = 9.9 et *J* = 2.6); 7.00 (1H, q, *J* = 9.9 et *J* = 2.6); Masse: *m/e* 222 (M⁺), 192, 164, 136, 121, 91, 77. (b) Une solution de méthoxycycloheptatriène **3d** (120 mg) dans 20 ml d'éther est agitée 48 h avec 1 ml d'acide sulfurique N. Le traitement habituel donne 94 mg de diénone **8** caractérisée par ses spectres IR et UV.

Benzyloxyacétate de méthyle authentique 9a. Préparé par action du diazométhane sur l'acide benzyloxyacétique. Eb_{0.1} = 100–120° (bain d'huile) n_D²⁰ = 1.5032 (Lit.⁴⁸ Eb_{0.15} = 136.5°; n_D²⁰ = 1.5025); CPPV (SE₃₀ 10% 1.4m 200°); homogène; IR: 1755, 1730, 730, 690 cm⁻¹; RMN: $\delta_{\text{TMS}}^{\text{CCl}_4}$ 3.67 (3H, s); 3.98 (2H, s); 4.55 (2H, s); 7.30 (5H, m); Masse: *m/e* 180 (M⁺), 136, 121, 107, 91.

Méthoxyacétate de benzyle authentique 10a. Préparé par action de l'alcool benzylique sur l'acide méthyloxyacétique dans le benzène en présence d'acide sulfurique; Eb_{0.5} = 84° (Lit.⁴⁹ Eb_{0.6} = 136°); CPPV (SE₃₀ 10% 1.4m 200°); homogène; IR: 1755, 1740, 745, 695 cm⁻¹; RMN: $\delta_{\text{TMS}}^{\text{CCl}_4}$ 3.35 (3H, s); 3.93 (2H, s); 5.10 (2H, s); 7.27 (5H, m); Masse: *m/e* 180 (M⁺), 91.

(Phényl-1) éthoxy-acétate de méthyle **9b.** On ajoute 11.5 g de sodium à 200 ml de phényl-1 éthanol en chauffant jusqu'à dissolution complète. On porte à 120° et ajoute 18.9 g d'acide chloracétique dissous dans 15 ml de phényl-1 éthanol. Après 5 h de réaction à 140°, le traitement habituel donne une fraction acide qui est distillée Eb_{0.001} = 123° (22.3 g, 53%) Par chauffage 4 h dans le



*De telles "rétro-alkoxy-carbonylations" de lactones-esters ont déjà été signalées³¹ et il semble que les conditions expérimentales soient décisives pour obtenir l'une ou l'autre des lactones.

méthanol en présence d'une quantité catalytique d'acide sulfurique, on obtient l'ester **9b**, $E_{b,0.1} = 60^\circ$; $n_D^{25} = 1.4941$; CPPV (SE_{30} 10% 1.4 m 200°); homogène; IR: 1755, 1740, 760, 700 cm^{-1} ; RMN: $\delta_{TMS}^{CCl_4}$ 1.45 (3H, d J=6.5); 3.63 (3H, s); 3.82 (2H, système AB, J=16); 4.55 (1H, q J=6.5); 7.25 (5H, m); Masse: m/e 194 (M^+), 121, 105.

Méthoxyacétate de (phényl-1)éthyle 10b. Préparé par action de l'alcool phényl-1 éthylique sur l'acide méthoxyacétique dans le benzène en présence d'acide sulfurique dilué, $E_{b,0.01} = 100^\circ$; $n_D^{25} = 1.4960$; CPPV (SE_{30} 10% 1.4m 200°); homogène; IR: 1755, 1735, 760, 700 cm^{-1} ; RMN: $\delta_{TMS}^{CCl_4}$ 1.52 (3H, d, J=6.5); 3.33 (3H, s); 3.90 (2H, s); 5.91 (1H, q, J=6.5); 7.29 (5H, m); Masse: m/e 194 (M^+), 105.

Diazo-acétylacétate de benzyle.¹⁸ L'acétylacétate de benzyle a été préparé par action du dicétène sur l'alcool benzyle, $E_{b,1} = 112-114^\circ$; $n_D^{25} = 1.5132$; (Lit.³² $E_{b,10} = 156-159^\circ$). A un mélange de 9.8 g d'acétylacétate de benzyle et de 5.1 g de triéthylamine dans 75 cm^3 d'acétonitrile, on ajoute lentement à température ordinaire, 9.7 g d'azoture de tosylo. La solution est abandonnée 90 min puis concentrée sous vide; diluée avec 70 ml d'éther, lavée avec une solution de 2.8 g de potasse dans 70 ml d'eau puis plusieurs fois avec des solutions de 1.4 g de potasse dans 70 ml d'eau et enfin à l'eau pure. On recueille finalement 9.9 g de diazo-céto-ester qui est cristallisé dans l'éther-éther de pétrole, F=40-41°; IR (CCl₄): 2300, 2210, 2140, 1720, 1660 cm^{-1} ; UV: $\lambda_{max} = 258$ nm ($\epsilon = 7400$); RMN: $\delta_{TMS}^{CCl_4}$ 2.48 (3H, s); 5.28 (2H, s); 7.38 (5H); (C₁₁H₁₀O₃N₂ Calc: C, 60.54; H, 4.62; N, 12, 84. Tr: C, 60.33; H, 4.62; N, 13.02).

Diazoacétate de benzyle.¹⁸ On opère selon un procédé direct de Regitz et al.^{3b} Une solution de 4 g d'acétylacétate de benzyle et de 2.1 g de triéthylamine dans 25 ml d'acétonitrile est traitée à température ambiante par 4.1 g d'azoture de tosylo. Après 90 min, on ajoute une solution de 2.5 g de potasse dans 2 ml d'eau et agit pendant 2 h. On décante, extrait à l'éther, lave deux fois avec des solutions de 0.6 g de potasse dans 5 ml d'eau. On recueille finalement 3 g (85%) de diazoester brut; IR: 1695 et 2110 cm^{-1} ; UV: $\lambda_{max} = 251$ nm ($\epsilon = 15600$); RMN: $\delta_{TMS}^{CCl_4}$ 4.71 (1H, s); 5.08 (2H, s); 7.25 (5H, s).

Essais de cyclisation du diazoacétate de benzyle.¹⁸ (a) Une solution de 14 g de diazoacétate de benzyle dans 600 ml de benzène anhydre est chauffée pendant 20 h à 160° dans un autoclave d'acier. Une distillation donne une fraction (7.5 g) $E_{b,0.5} = 130-165^\circ$; CPPV (SE_{54} 4% 1 m 200°): 3 pics dans les rapports 7:1:2. Une redistillation fine fournit le cycloheptatriénecarboxylate-3 de benzyle, pur à 80%, $E_{b,0.5} = 150-152^\circ$; IR: 1712, 1604, 1588, 744, 698 cm^{-1} ; UV $\lambda_{max} = 278$ nm ($\epsilon = 3660$); RMN (liquide pur): δ 2.1 (2H, t J=6.5) (b) Une solution de 10 g de diazoacétate de benzyle dans 1.5 l de benzène anhydre est irradiée 40 h. On évapore le solvant et distille: $E_{b,0.5} = 140-160^\circ$; 4.3 g; la CPPV et le spectre de RMN comparé avec ceux des cycloheptatriénecarboxylates d'éthyle,^{3b} indiquent qu'il s'agit d'un mélange des cycloheptatriénecarboxylates de benzyle. Par hydrogénation dans le méthanol en présence de palladium sur charbon à 10%, on obtient l'acide cycloheptanecarboxylique $E_{b,0.5} = 95^\circ$; $n_D^{25} = 1.4720$; amide, F=192-194° (Lit.³⁰ F=193-4°)

BIBLIOGRAPHIE

¹J. Hine, *Divalent Carbon*, The Ronald Press Company, New York, 1964; W. B. de More et S. W. Benson, *Advances in Photochemistry*, Wiley, New York, 1964, Vol.

2, p. 219; D. Bethell, *Ad. Phys. Org. Chem.* 7, 153 (1969); G. W. Cowell et A. Ledwith, *Quart. Rev.* 24, 119 (1970); W. Kirmse, *Carbene Chemistry*, Second Edition, Academic Press, New York, 1971

^{2a}G. Maier, *Angew. Chem.* 79, 446 (1967); ^bR. Hoffmann, *Tetrahedron Letters*, 2907 (1970); ^cG. E. Hall et J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 2203 (1971)

^{3a}V. Dave et E. W. Warnhoff, *Organic Reactions*, Wiley, New York, 18, 217 (1970); ^bG. Linstrumelle, *Bull. Soc. Chim. France* 920 (1970)

^{4a}E. Ciganek, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 652 (1965); 89, 1454 (1967); ^bD. M. Gale, W. J. Middleton et C. G. Krespan, *Ibid.* 87, 657 (1965); ^cE. Ciganek, *Ibid.* 87, 1149 (1965); ^dC. Ganter et J. D. Roberts, *Ibid.* 88, 741 (1966); ^eJ. A. Berson, P. W. Grubb, R. A. Clark, D. R. Hartter et M. R. Willcott III, *Ibid.* 89, 4076 (1967)

⁵E. Ciganek, *Ibid.* 93, 2207 (1971)

⁶C. D. Gutsche, E. F. Jason, R. S. Coffey, H. E. Johnson, *Ibid.* 80, 5756 (1958)

⁷A. Costantino, G. Linstrumelle et S. Julia, *Bull. Soc. Chim. France* 907, 912 (1970)

^{8a}M. Rosenberger, P. Yates, J. B. Hendrickson et W. Wolf, *Tetrahedron Letters* 2285 (1964); J. B. Hendrickson et W. A. Wolf, *J. Org. Chem.* 33, 3610 (1968); ^bM. Regitz et A. Liedhegener, *Chem. Ber.* 99, 3128 (1966); ^cM. Regitz, *Angew. Chem.* 79, 786 (1967); ^dM. Regitz, *Synthesis*, 351 (1972)

⁹G. B. Gill, *Quart. Rev.* 22, 338 (1968)

¹⁰G. Linstrumelle, *Tetrahedron Letters*, 85 (1970); *Bull. Soc. Chim. France* 642 (1971)

¹¹D. M. Madigan et J. S. Swenton, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 7513 (1970); J. A. Berson et R. G. Salomon, *Ibid.* 93, 4620 (1971); R. A. Baylowny, *Ibid.* 93, 4621 (1971); ¹²P. Schmidt, R. W. Hoffmann et J. Backes, *Angew. Chem.* 84, 534 (1972)

^{13a}M. Jones Jr., A. Kulczycki Jr. et K. F. Hummel, *Tetrahedron Letters*, 183 (1967); ^bM. Jones Jr., W. Ando et A. Kulczycki Jr., *Tetrahedron Letters*, 1391 (1967); ^cH. Musso et U. Biethan, *Chem. Ber.* 100, 119 (1967); ^dG. Cannic, G. Linstrumelle et S. Julia, *Bull. Soc. Chim. France* 4913 (1968); ^eJ. A. Berson, D. R. Hartter, H. Klinger et P. W. Grubb, *J. Org. Chem.* 33, 1669 (1968); ^fW. Ando, K. Nakayama, K. Ichibori et T. Migita, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 5164 (1969); ^gW. Ando, S. Kondo et T. Migita, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 44, 571 (1971); ^hD. S. Wulfman, B. W. Peace et E. K. Steffen, *Chem. Comm.* 1360 (1971); ⁱB. W. Peace et D. S. Wulfman, *Tetrahedron Letters*, 3799 (1971); ^jB. W. Peace, F. Carman et D. S. Wulfman, *Synthesis*, 658 (1971); ^kD. S. Wulfman et B. W. Peace, *Tetrahedron Letters*, 3903 (1972); ^lE. J. Corey et P. L. Fuchs, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 4014 (1972)

¹⁴F. Weygand, W. Schwenke et H. J. Bestmann, *Angew. Chem.* 70, 506 (1958); ¹⁵E. Ciganek, *J. Org. Chem.* 30, 4366 (1965)

¹⁶M. Jones, W. Ando, M. E. Hendrick, A. Kulczycki, P. M. Howley, K. F. Hummel et D. S. Malament, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 7469 (1972)

¹⁷R. E. Bowman et W. D. Fordham, *J. Chem. Soc.* 2758 (1951)

¹⁸H. O. House et C. J. Blankley, *J. Org. Chem.* 33, 53 (1968)

¹⁹H. Ledon, G. Linstrumelle et S. Julia, *Tetrahedron Letters* 25 (1973); *Bull. Soc. Chim. France* 2071 (1973)

²⁰G. Cannic, *Thèse de Doctorat d'Université*, Paris 1968

²¹S. Julia, M. Julia et G. Linstrumelle, *Bull. Soc. Chim. France* 2693 (1964); 3499 (1966)

- ²⁰E. Müller, H. Kessler, H. Fricke et W. Kiedaisch, *Ann.* **675**, 63 (1964)
- ²¹J. E. Baldwin et R. A. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 1886 (1967)
- ²²E. Wenkert, R. A. Mueller, E. J. Reardon Jr, S. S. Sathe, D. J. Scharf et G. Tosi, *Ibid.* **92**, 7428 (1970)
- ²³R. D. Stipanovic et R. B. Turner, *J. Org. Chem.* **33**, 3261 (1968); D. J. Beames et L. N. Mander, *Aust. J. Chem.* **24**, 343 (1971)
- ²⁴H. Hock, S. Lang et G. Knauel, *Chem. Ber.* **83**, 227 (1950)
- ²⁵A. Psarréa, C. Sandris et G. Tsatsas, *Bull. Soc. Chim. France* 2145 (1961)
- ²⁶M. Julia, S. Julia et B. Bémont, *Ibid.* 304 (1960)
- ²⁷G. Bram et M. Vilkas, *Ibid.* 945 (1964)
- ²⁸R. E. Ireland et M. Chaykovsky, *Organic Syntheses*, **41**, 5 (1961)
- ²⁹C. O. Guss et R. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 2549 (1955)
- ³⁰R. Rothstein et J. Ficini, *C. R. Acad. Sci.* **234**, 1694 (1952)
- ³¹J. A. Marshall, N. Cohen et K. R. Arenson, *J. Org. Chem.* **30**, 762 (1965) et références citées
- ³²B. R. Baker, R. E. Schaub, M. V. Querry et J. H. Williams, *Ibid.* **17**, 77 (1952)
- ³³J. Shafer, P. Baronowsky, R. Laursen, F. Finn et F. H. Westheimer, *J. Biol. Chem.* **241**, 421 (1966); ^aH. Chaimovich, R. J. Vaughan et F. H. Westheimer, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4088 (1968)
- ³⁴O. P. Strausz, T. Do Minh et H. E. Gunning, *Ibid.* **90**, 1660 (1968); ^bT. Do Minh, O. P. Strausz et H. E. Gunning, *Ibid.* **91**, 1261 (1969); ^cT. Do Minh et O. P. Strausz, *Ibid.* **92**, 1766 (1970); ^dD. E. Thornton, R. K. Gosavi et O. P. Strausz, *Ibid.* **92**, 1768 (1970)
- ³⁵G. O. Schenck et A. Ritter, *Tetrahedron Letters*, 3189 (1968)
- ³⁶S. S. Hixson et S. H. Hixson, *J. Org. Chem.* **37**, 1279 (1972)
- ³⁷C. S. Hexter et F. H. Westheimer, *J. Biol. Chem.* **246**, 3934 (1971)
- ³⁸D. C. Richardson, M. E. Hendrick et M. Jones Jr, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 3790 (1971)
- ³⁹S. Julia, H. Ledon et G. Linstrumelle, *C. R. Acad. Sci. (C)* **272**, 1898 (1971)
- ⁴⁰W. Kirmse et H. Dietrich, *Chem. Ber.* **98**, 4027 (1965)
- ⁴¹J. Gelhaus et R. W. Hoffmann, *Tetrahedron* **26**, 5901 (1970)
- ⁴²H. E. Zimmerman et V. R. Sandel, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 915 (1963); ^aA. McLachlan, *J. Org. Chem.* **29**, 1598 (1964); ^bJ. W. Chamberlin, *J. Org. Chem.* **31**, 1658 (1966); ^cR. C. Cookson, J. Hudec et N. A. Mizra, *Chem. Comm.* 824 (1967); ^dR. S. Givens et W. F. Oettle, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 3301 (1971)
- ⁴³H. O. House, S. G. Boots et V. K. Jones, *J. Org. Chem.* **30**, 2519 (1965); W. von E. Doering, E. T. Fossel et R. L. Kaye, *Tetrahedron* **21**, 25 (1965); E. Wenkert, B. L. Mylari et L. L. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 3870 (1968); M. Regitz et J. Rütter, *Chem. Ber.* **102**, 3877 (1969)
- ⁴⁴F. Arndt et B. Eistert, *Chem. Ber.* **68**, 200 (1935); R. Casanova et T. Reichstein, *Helv. Chim. Acta* **33**, 417 (1950); P. Yates et R. J. Crawford, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 1562 (1966)
- ⁴⁵F. F. Blicke et R. H. Cox, *Ibid.* **77**, 5403 (1955)
- ⁴⁶H. Staudinger et H. Becker, *Ber.* **50**, 1016 (1917)
- ⁴⁷H. O. Fischer et B. Gohlke, *Helv. Chim. Acta* **16**, 1130 (1933)
- ⁴⁸B. Rothstein, *Bull. Soc. Chim. France* **51**, 691 (1932)
- ⁴⁹B. Rothstein, *Ibid.* **51**, 838 (1932)
- ⁵⁰V. P. Gol'mov, *Chem. Abstr.* **47**, 3251 (1953)
- ⁵¹M. M. Fawzi et C. D. Gutsche, *J. Org. Chem.* **31**, 1390 (1966)