

TRANSPPOSITION HOMOALLENYLIQUE-VIII

SOLVOLYSE DE TOSYLATES β ALLENIQUES ACYCLIQUES

IDENTIFICATION DES PRODUITS*

M. SANTELLI et M. BERTRAND*

Laboratoire associé au CNRS n° 109, Université de Provence, Place V. Hugo, 13331 Marseille, France

(Received in France 10 July 1973; Received in the UK for publication 10 September 1973)

Resumé—La solvolyse de tosylates alléniques acycliques met en évidence une forte participation conduisant à des dérivés cyclisés cyclopropylcétones et méthylèncyclobutanols. Lorsque les carbones 4 et 5 du système méthyl-3 pentadiène-1,2 yl-5 portent des substituants différents, on observe un échange apparent de positions entre ces carbones au cours de la cyclisation.

Abstract—Solvolysis of acyclic allenic tosylates shows that the allene group participates strongly to give cyclopropyl ketones and methylenecyclobutanols. Whenever C4 and C5 of the 3-methyl penta-1,2 dien-5-yl system carry different substituents, an apparent exchange of position between them occurs during the cyclisation.

Les dérivés β alléniques présentent, du point de vue structural, une étroite analogie avec les substrats homoallyliques et leur réactivité dans les réactions de solvolyse devrait a priori, présenter de nombreux points communs.

Fort curieusement, bien que la synthèse des alcools β alléniques ait été publiée dès 1954¹ et que les remarquables transpositions auxquelles donnent lieu les composés homoallyliques soient connues depuis longtemps et aient fait l'objet d'études intensives², ce n'est qu'en 1964 qu'apparaissent les premiers travaux relatifs à la transposition homoallénylique.^{3,4}

A la suite de ces deux publications préliminaires, plusieurs laboratoires se sont intéressés à cette transposition et étudiant la solvolyse des tosylates alléniques⁵⁻⁷ néopentyliques,^{8,9} vinylidencyclopropylcarbinyle¹⁰ et des composés cyclopropyl-vinyliques.^{11,12}

Il nous est apparu que cette réaction présentait un double intérêt (a) sur le plan de la synthèse organique puisqu'elle constituait une voie d'accès relativement aisée aux cyclopropanes et aux méthylèncyclobutanes fonctionnalisés, et (b) intérêt sur le plan théorique puisqu'une simple extrapolation des mécanismes admis pour la transposition homoallylique ne permettait pas d'interpréter correctement les faits observés.

Dans ce mémoire, nous présentons les résultats

relatifs à l'identification des produits de solvolyse des tosylates β alléniques acycliques.

Cas du tosylate d'hexadiène-1,2 yl-5 2

Les résultats de l'hydrolyse effectuée en phase hétérogène dans l'eau pure ou dans une solution aqueuse de BrK avec CO₂Ca comme tampon ($t = 100^\circ\text{C}$) soit en phase homogène dans un mélange eau-acétone 80/20 ($t = 55^\circ\text{C}$), et ceux de l'acétolyse en présence d'acétate de sodium sont consignés dans le Tableau 1.

Lorsqu'on effectue l'hydrolyse avec une solution aqueuse saturée de bromure de potassium (~8.5 M), il y a compétition entre les deux nucléophiles présents dans le milieu, l'anion brome et l'eau, et on obtient à côté des produits précédents une fraction importante constituée par des bromovinylcyclopropanes stéréoisomères 7 et 8 et le bromure β allénique 3, bien que la concentration en anion brome soit six fois moindre que celle de l'eau ($[\text{Br}^-]/[\text{H}_2\text{O}] = 0.15$). Cette expérience suggère que l'hydrolyse du tosylate 2 évolue par l'intermédiaire d'espèces cationiques, dont l'une pourrait être un cation homoallénylique 11 et l'autre un cation vinylcyclopropanique 12.

Aussi avons nous cherché à piéger cette espèce cationique en opérant en présence de BH₃Na. Les carbocations engendrés dans ces conditions sont réduits en hydrocarbures.¹³ En suivant le mode opératoire préconisé par ces auteurs on isole une fraction hydrocarbonée exclusivement formée d'éthynyl-1 méthyl-2 cyclopropanes stéréoisomères 13 et 14 à côté d'une très faible quantité d'hydrocarbure allénique non isolable, et détecté seulement

*Ce mémoire constitue une partie de la thèse de doctorat d'Etat de M.S. enregistrée au CNRS sous le n° AO 3728. Les communications préliminaires^{4,5} constituent les parties I à VII.

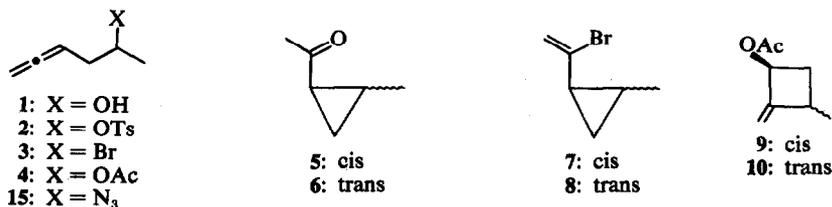
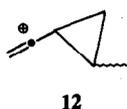
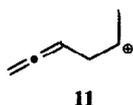
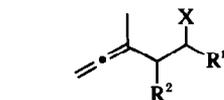
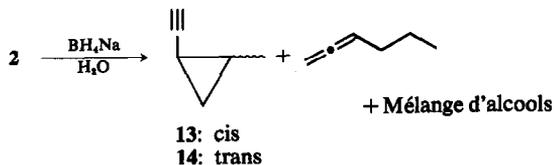


Tableau 1

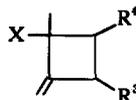
	2	6	5	1	8	7	3	9	10	4
H ₂ O, CO ₃ Ca 100°C eau-acétone		44.5	22.5	27	—	—	—	—	—	—
80:20, CO ₃ Ca 55°C		48	33	19	—	—	—	—	—	—
H ₂ O; BrK(8.5M) CO ₃ Ca 100°C		10.4	9.3	17.5	31	13	5	—	—	—
AcOH, AcONa 80°C		25	18.4	—	—	—	—	7.6	9.8	34



par CPV et IR. Ce résultat doit vraisemblablement être imputé au fait que le milieu est rendu basique par addition de soude afin d'éviter l'hydrolyse de BH₄Na: les carbures 13 et 14 sont ainsi le fruit d'une réaction d'élimination qui affecte le cation cyclopropylvinyle 12 formé intermédiairement.



- 16: R¹ = R² = H; X = OH
17: R¹ = R² = H; X = OTs
16_d: R¹ = D; R² = H; X = OH
17_d: R¹ = D; R² = H; X = OTs
16_d: R¹ = H; R² = D; X = OH
17_d: R¹ = H; R² = D; X = OTs



- 18: R³ = R⁴ = H; X = OH
18_d: R³ = D; R⁴ = H; X = OH
18_d: R³ = H; R⁴ = D; X = OH
19: R³ = H; R⁴ = H; X = Cl
20: R³ = H; R⁴ = H; X = CH₃



- 21: X = OH
22: X = Cl
23: X = CH₃

L'hydrolyse en présence d'un nucléophile puissant conduit exclusivement au produit de substitution β allénique. C'est ainsi qu'en traitant 2 par une solution aqueuse d'azoture de sodium 1.2 M, on obtient comme unique produit l'azoture β allénique 15.

Cas des tosylates substitués en 3

Tosylate de méthyl-3 pentadiène-1,2 yl-5 17 et ses dérivés deutérés 17_d et 17_d. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 2 où sont indiqués les pourcentages relatifs à chaque produit.

On remarquera que le méthylène-cyclobutanol 18 et l'alcool allénique 16 sont les seuls produits d'hydrolyse. Par contre l'acétolyse suivie d'une réduction des acétates par LiAlH₄ donne à côté des alcools d'hydrolyse, le cyclobutényl-carbinol 21 qui

Tableau 2

	17 %	18 %	16 %	21 %
H ₂ O-CO ₃ Ca		75	25	—
1° AcONa/AcOH 80°C		37	25	38
2° LiAlH ₄				
Tosylate traite par H ₂ O-CO ₃ Ca à 100°C	18 d ₄	18 d ₃	16 d ₄	16 d ₃
	17 d ₄	75	25	
	60*	40*		
	17 d ₃	75	—	25
	40*	60*		

*Ces chiffres représentent les proportions relatives de 18 d₄ et 18 d₃.

provient certainement en partie de l'isomérisation de l'acétate du méthylèncyclobutanol 18.⁶

Le fait important est que l'hydrolyse des deux tosylates monodeutériés 17 d₄ et 17 d₅ permet de mettre en évidence un "échange apparent de position" entre les carbones 4 et 5. A côté de l'alcool deutérié correspondant au tosylate traité, il se forme dans chaque cas deux méthylèncyclobutanols, l'un deutérié en 3 (18 d₃) et l'autre en 4 (18 d₄), qui sont obtenus dans des proportions différentes. La répartition isotopique a été déterminée par RMN après que la spectroscopie de masse ait confirmé la présence d'un atome de deutérium dans le méthylèncyclobutanol 18 d (*m/e* = 99).

En irradiant le deutérium pour éliminer les couplages parasites H...D, on observe pour chaque signal des protons vinyliques de 18 d un triplet et un doublet superposés. Le triplet est attribuable à 18 d₃ (couplage allylique avec CH₂ intra cyclique non tandis que le doublet correspond à 18 d₄ (couplage allylique avec CHD). L'intégration graphique permet d'évaluer le rapport 18 d formé dans l'hydrolyse de 17 d₄ ou de 17 d₅.

La structure du méthylèncyclobutanol 18 a été établie par dégradation chimique au moyen de réactions présentées dans le Schéma 1.

L'alcool 18 traité par l'acide chlorhydrique

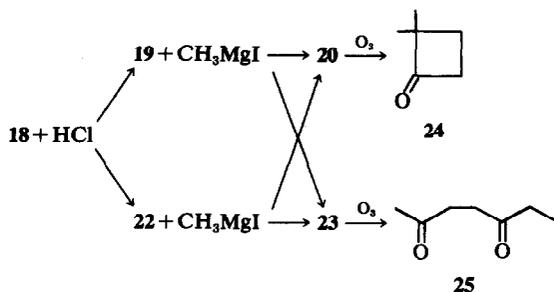


SCHÉMA 1

concentré donne un mélange de deux chlorures allyliques isomères 19 et 22 (60% de 19, 40% de 22). Par action de l'iode de méthylmagnésium sur chacun des deux chlorures pris séparément, il se forme un mélange de carbures isomères 20 et 23 séparables par CPPV. Le méthylèncyclobutane 20 conduit par ozonolyse suivie d'hydrolyse à la diméthyl-2,2-cyclobutanone 24¹⁴ tandis que le cyclobutène 23 donne le γ dicétone 25.

Tosylate de diméthyl-3,4 pentadiène-1,2 yl-5 27 et de méthyl-3 hexadiène-1,2 yl-5 29. Le Tableau 3 présente les résultats de l'hydrolyse et de l'acétolyse de ces deux tosylates qui se

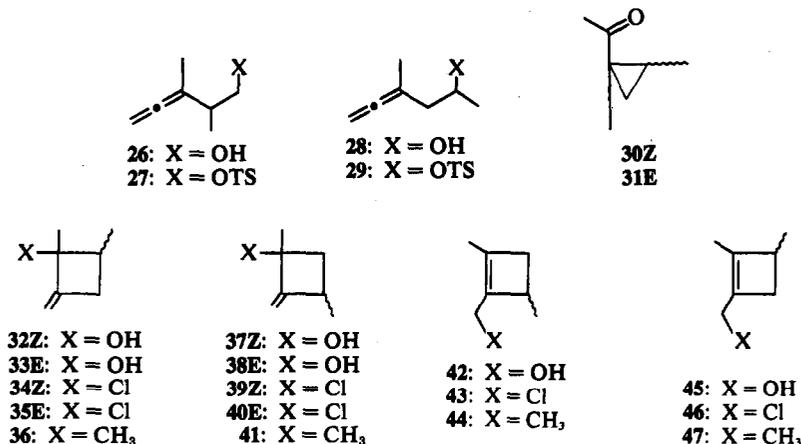


Tableau 3

	30	31	32	33	37	38	45	42	26	28
Hydrolyse de 27*	10	1	36.5	19	4.5	10	6.5	2	~0	3.5†
Hydrolyse de 29*	3.1	1	16	13.5	15	33	4.1	6.3	0	8
Acétolyse de 27‡	0	0	15	23	8	15	30	10	~0	2.5
Acétolyse de 29‡	0	0	8.1	12.4	14.4	24.5	14	19	0	7.5

*Conditions d'hydrolyse, H₂O, CO₂Ca, 100°C.

†Un alcool acyclique non identifié représente 7% des produits de l'hydrolyse.

‡Les produits de la réaction d'acétolyse ont été réduits par LiAlH₄.

différencient par le degré de substitution de leur squelette carboné au niveau 4 et 5.

On peut isoler neuf produits du mélange réactionnel provenant de l'hydrolyse de 27. Fait assez surprenant, l'alcool dont dérive le tosylate ne se forme pas alors qu'on obtient une faible quantité d'alcool 28.

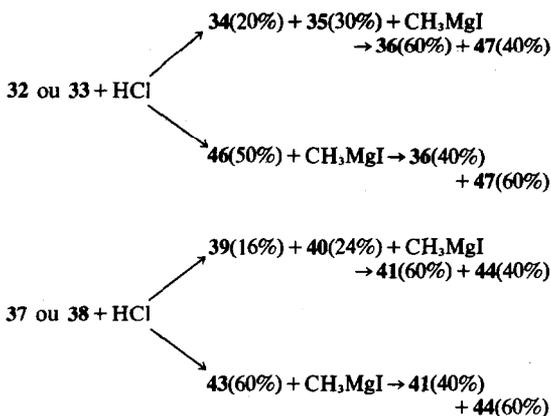
Si l'hydrolyse du tosylate 29 conduit rigoureusement aux mêmes produits que l'hydrolyse de 27, seules les proportions relatives sont modifiées. Dans un cas comme dans l'autre, on observe que la répartition varie nettement avec le pouvoir ionisant du solvant.¹⁵

On remarque à nouveau que certains produits semblent résulter de la "migration apparente" d'un méthyle. C'est le cas de 37, 38 et 42 pour le tosylate 27, de 32, 33 et 45 pour le tosylate 29 (fait à rapprocher de "l'échange apparent" de position entre les carbones 4 et 5 observé dans l'hydrolyse de 17d₄ et 17d₅) et il est important de noter que ceux dans lesquels les deux substituants méthyle gardent la même position relative que dans le substrat (produits qualifiés de "non transposés") sont toujours plus abondants que ceux qui résultent de la "migration apparente" d'un méthyle (produits dits "transposés"); respectivement 62% et 16.5% pour le tosylate 27, 54.3% et 33.6% pour le tosylate 29 au cours de l'hydrolyse.

Le traitement par le réactif T de Girard du mélange brut obtenu par acétolyse de 27 ne permet pas d'isoler une fraction cétonique: il n'y a donc pas de cyclopropylcétones dans ce mélange. La réduction par LiAlH₄ donne les mêmes alcools que l'hydrolyse; il en est de même pour le tosylate 29. Dans les deux cas, on note que le mélange obtenu après réduction renferme un fort pourcentage de cyclobuténylcarbinols 42 et 45 issus pour une bonne part de l'isomérisation des acétates de méthylèncyclobutanols de même squelette. Cette isomérisation se produit dans les conditions de l'acétolyse: il en résulte que la répartition des produits de même squelette carboné ne reflète plus la répartition cinétique.

La structure des méthylèncyclobutanols a été établie par dégradation chimique au moyen des réactions déjà utilisées pour l'identification de 18. Les différentes opérations sont résumées dans le Schéma 2. On constate que les méthylèncyclobutanols ayant un squelette identique conduisent au même méthylèncyclobutane.

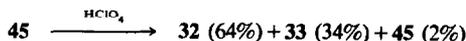
Une fois déterminée la position du groupement méthyle non géminé à l'hydroxyle pour chaque méthylèncyclobutanol, il reste à identifier les isomères *cis* E et *trans* Z pour chaque couple 32, 33 et 37, 38. Cette identification repose sur les trois critères suivants (a) en CPV, le méthylèncyclobutanol dont le groupement OH est le plus dégagé, c'est-à-dire l'isomère *cis*, sera élué le deuxième sur une colonne polaire. Experimentalement, les produits sont élués dans l'ordre suivant



SCHEMA 2

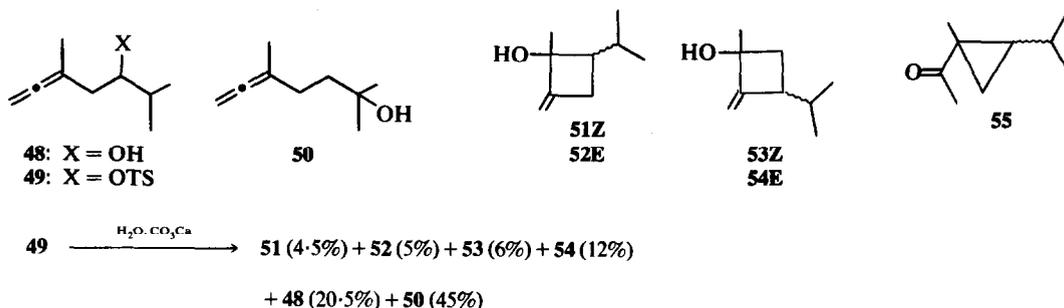
sur une colonne "Carbowax 20 M": 32, 37, 38, 33; (b) en RMN, on doit observer que le proton porté par le carbone 3 résonne à champ plus faible lorsqu'il est en *cis* par rapport à OH que lorsqu'il est en *trans*.¹⁶ C'est ainsi que pour l'alcool 38 le glissement chimique de ce proton est de $\delta = 3.07$ ppm alors qu'il n'est que de 2.55 ppm dans l'alcool 37; et (c) les groupements méthyle portés par des carbones vicinaux résonnent à champ plus fort lorsqu'ils sont en *cis*,¹⁷ ce qui permet de faire les attributions de configuration pour le couple 32, 33; le glissement chimique des protons du méthyle géminé à l'hydroxyle est de $\delta = 1.15$ ppm pour 33 et de $\delta = 1.32$ ppm pour 32.

L'une des possibilités qui s'offrent pour déterminer la structure de cyclobuténylcarbinols 42 et 45 consiste à les transposer en milieu acide en méthylèncyclobutanols de même squelette (transposition allylique). On voit alors que 42 s'isomériser en 37 + 38 et que 45 donne un mélange de 32 + 33.



On vérifie ainsi que 37, 38 et 42 d'une part, 32, 33 et 45 d'autre part ont le même squelette et que les substituants occupent les mêmes positions relatives sur le squelette fondamental. Par ailleurs, si on isole un méthylèncyclobutanol stéréochimiquement pur, par exemple 32, et qu'on l'agite en présence d'acide perchlorique, il se met en équilibre avec ses isomères 33 et 45, mais on n'observe jamais de "migration apparente" de méthyle avec formation des dérivés 37, 38 et 42.

Tosylate de diméthyl-3,6 heptadiène-1,2 yl-5 49. Seule l'hydrolyse a été étudiée en détail; six produits peuvent être isolés du mélange réactionnel.



Il n'y a pas de cyclopropylcétones dans les produits d'hydrolyse; leur absence a été facile à démontrer du fait que nous avons à notre disposition des échantillons des cyclopropylcétones normalement attendues **55 Z** et **E**.¹⁸

Les cyclobuténycarbinols se forment en quantité trop minime (2 à 3%) pour qu'on puisse les isoler et les caractériser. Leur présence a été seulement décelée par CPV où l'on note dans le chromatogramme deux pics correspondant, d'après le temps de rétention, à des alcools primaires. Fait assez remarquable, le produit majeur est un alcool allénique transposé **50**.

Les méthylèncyclobutanols ont été identifiés sur la base des critères déjà utilisés pour les attributions de configuration aux méthylèncyclobutanols précédents.

Conclusion. Les résultats obtenus mettent en évidence l'influence déterminante d'un substituant alkyle porté par le carbone 3 de l'enchaînement allénique: alors que les dérivés non substitués en 3 donnent surtout l'alcool de départ et un acetylcyclopropane³ les tosylates **17, 17d**, **17d**, **26**, **28**, **49** conduisent tous à des dérivés cyclobutaniques où le méthylèncyclobutanol prédomine.

D'autre part, on observe un échange apparent de positions entre les carbones 4 et 5 de système méthyl-3 pentadiène-1,2 yl-5 lorsqu'on passe des substrats aux produits cyclisés, ce résultat constitue un phénomène général que l'on peut mettre en évidence chaque fois que ces carbones portent des substituants différents. Dans le mémoire suivant on tentera d'interpréter ces faits à l'aide d'une étude cinétique et stéréochimique²⁸ puis en proposant un mécanisme réactionnel.²⁹

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres infrarouges des composés décrits dans ce travail ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin Elmer modèle 257. Les spectres de RMN ont été enregistrés sur un appareil Varian A 60 en CCl₄ avec le tétraméthylsilane comme référence interne. Les signaux sont donnés dans l'échelle δ ppm. Les spectres de masse ont été enregistrés sur un appareil AEI MS 9. Les chromatographies en phase vapeur analytique (CPV) ont été effectuées sur un appareil FM 720, gaz vecteur: hélium avec un débit de 60 cm³/min. Les colonnes ont les caractéristiques suivantes: longueur 4.2 m, diamètre $\frac{1}{8}$ in,

phase stationnaire à 10% déposée sur 'Chromosorb P' 45/60 mesh.

Les chromatographies en phase vapeur préparatives ont été effectuées sur un appareil Varian Aerograph P 4, gaz vecteur hydrogène avec un débit de 150 cm³/min. Caractéristiques colonnes: longueurs 3.5 m, diamètre $\frac{3}{8}$ ", phase stationnaire à 18% sur Chromosorb P 45/60 mesh.

Les pouvoirs rotatoires ont été mesurés à l'aide d'un polarimètre électronique Perkin-Elmer modèle 141. La méthode usuelle d'isolement du produit comporte, sauf indications spéciales, une extraction à l'éther ou au pentane, des lavages à l'eau jusqu'au pH neutre, un séchage sur SO₂Mg anhydre et une évaporation du solvant à la pression atmosphérique. Les alcools alléniques **1, 16** et **26** ont été préparés par réduction des ényols correspondants.¹⁹ Les alcools deutériés **16d**, et **16d**, ont été obtenus selon l'alcool **28** selon²¹ et l'alcool **48** selon.³⁰ Les tosylates correspondants ont été préparés par la méthode habituelle.²² Ils sont tous liquides à température ambiante sauf **29** (F: 35°C solvant CCl₄-pentane). Ils peuvent être purifiés par distillation en 'flash'.

Mode opératoire de l'hydrolyse en phase hétérogène.

Dans un réacteur de 500 cm³, on chauffe à reflux pendant 8 h une suspension de 0.05 mole de tosylate et de 5 g de CO₂Ca dans 400 cm³ d'eau. L'opération terminée, on entraîne les produits de la réaction à la vapeur d'eau. Après extraction à l'éther, séchage, élimination du solvant les produits sont analysés par CPV et isolés soit par CPPV, soit par distillation.

Mode opératoire de l'acétolyse.

On chauffe à 80°C pendant 12 h, 0.1 mole de tosylate en solution dans 500 cm³ d'acide acétique 0.25 N en acétate de sodium. L'opération terminée, on ajoute 1 litre d'eau et extrait cinq fois avec 200 cm³ de mélange éther-pentane 50:50. Les différentes fractions organiques ainsi obtenues sont neutralisées avec de l'eau bicarbonatée et séchées sur SO₂Mg. Après filtration, on réduit le mélange solvant + acétates à 200 cm³. Cette solution est alors ajoutée à une suspension de 4 g de LiAlH₄ dans l'éther maintenu à -30°C. Après avoir laissé reposer la suspension à température ambiante, on détruit l'excès d'hydrure avec de l'éthanol et les alcoolates ainsi obtenus sont hydrolysés. Après les traitements habituels, on isole les alcools comme dans le cas de l'hydrolyse.

Hydrolyse du tosylate d'hexadiène-1,2 yl-5.2.

Les produits d'hydrolyse sont analysés en CPV sur colonne "TCEP" (colonne C). Le mélange des cyclopropylcétones trans **6** et cis **5** est isolé de l'hexadiène-1,2 ol-5 **1** par distillation. Mélange de **5** + **6**:

$E_{b,45} = 52-55^{\circ}\text{C}$, $n_D^{25} = 1.4272$, $d_4^{25} = 0.877$. DNPH brute: $F = 111^{\circ}\text{C}$, après cristallisation: $F = 122^{\circ}\text{C}$.²³

Les deux cétones 5 et 6 peuvent être séparés par CPPV sur colonne TCEP, température 80°C . RMN proton cyclopropanique en α du carbonyle $\delta = 1.55$ ppm pour l'isomère trans 6 et $\delta = 1.87$ ppm pour l'isomère cis 5.

Hydrolyse de 2 en présence de BrK

On utilise le même mode opératoire que lors de l'hydrolyse en phase hétérogène mais le solvant est une solution aqueuse saturée en BrK obtenue en dissolvant à chaud 400 g de BrK pur dans 400 cm³ d'eau.

Après les traitements habituels, on analyse les produits d'hydrolyse par CPV sur colonne TCEP (température: 65°C , vitesse de programmation: $1^{\circ}/\text{min}$). Les cétones 5 et 6 et l'alcool allénique 1 sont identifiés à l'aide de co-injections avec des échantillons authentiques. Il est impossible de séparer par distillation les cétones 5 et 6 des bromures vinyliques 7 et 8 (leurs points d'ébullition sont pratiquement identiques). Aussi avons nous éliminé au préalable les cyclopropylcétones 5 et 6 en traitant le mélange réactionnel par le chlorhydrate d'hydrazine (0.6 mole en solution aqueuse). Après 6 h de reflux, et traitements habituels, on distille le mélange obtenu après élimination des cétones 5 et 6 et on isole successivement les bromures vinyliques 7 et 8 $E_{b,45} = 53^{\circ}\text{C}$, $n_D^{25} = 1.4752$, $d_4^{25} = 1.211$, IR: $\nu_{(C=C)} = 1625$ cm⁻¹, $W_{(C=CH_2)} = 880$ cm⁻¹; RMN: ($\text{CH}_2 = \text{C}$) 5.52 ppm (d, J = 1.7 Hz); (CH_3) 1.1 ppm. Le bromo-5 hexadiène-1,2 3: $E_{b,45} = 65^{\circ}\text{C}$, $n_D^{25} = 1.4866$, $d_4^{25} = 1.19$ IR: $\nu_{(C=C-C)} = 1960$ cm⁻¹; $W_{(C=C=CH_2)} = 850$ cm⁻¹; RMN: ($\text{CH}_2 = \text{C} = \text{C}$) 4.67 ppm (d, J = 7.8 Hz détriplé J = 3 Hz); ($\text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH}$) 5.13 ppm (m); (CHBr) 4.1 ppm (sext. J = 7.3 Hz). Hexadiène-1,2 ol-5 1: $E_{b,45} = 56^{\circ}\text{C}$.

Hydrolyse de 2 en présence de BH₃Na

On hydrolyse 12 g de tosylate 2 (0.05 mole) par 250 cm³ d'eau contenant 17 g de BH₃Na (0.4 mole). Après 5 h de chauffage, on ajoute 7 g de BH₃Na et on chauffe à nouveau 3 h. Après traitements habituels, on isole la coupe 80-100° par distillation. Les carbures 13 et 14 sont isolés par CPV (TCEP) (14 élué le premier).²⁴ IR: les bandes suivantes ne sont présentes que pour 14: 1395; 1342; 1178; 900, 850; 748 cm⁻¹. RMN; 14: ($\text{HC}\equiv\text{C}$) 1.63 ppm (d, J = 2 Hz), (CH_3) 1.18 ppm, un proton cyclopropanique à 0.28 ppm. 13: ($\text{HC}\equiv\text{C}$) 1.58 ppm (d, J = 1.65 Hz); (CH_3) 1.1 ppm.

Hydrolyse de 2 en présence de NaN₃

On traite à reflux, pendant 3 h, 12 g de tosylate 2 (0.05 mole) par une solution alcoolique à 50% contenant 6.5 g de NaN₃ (0.1 mole). Après les traitements habituels, on élimine le solvant sous vide. Le spectre IR du produit brut présente les bandes caractéristiques du groupement azido (2300 cm⁻¹) et de l'enchaînement allénique à 1960 et 850 cm⁻¹. On n'observe pas de bandes attribuables aux fonctions carbonyle et alcool.

Hydrolyse du tosylate de méthyl-3 pentadiène-1,2 yl-5 17

L'hydrolyse en phase hétérogène du tosylate 17 permet d'isoler le méthylène-2 méthyl-1 cyclobutanol 18: $E_{b,40} = 59^{\circ}$, $n_D^{25} = 1.4545$, $d_4^{25} = 0.903$. RMN ($\text{CH}_2 = \text{C}$) 5 ppm (t, J = 2.5 Hz) et 4.70 ppm (t, J = 2 Hz); (CH_3) 1.33 ppm (s) et l'alcool 16: $E_{b,45} = 57.5^{\circ}$.¹⁹ **Obtention de la cyclobutanone 24:** On agite cinq ou six fois 30 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et 3 g de cyclobutanol 18, décante, sèche sur CO_2K_2 . On obtient ainsi 3 g d'un mélange des chlorures 19 et 22 (0.02 mole environ).

On prépare dans un réacteur, 0.04 mole d'iode de méthyl-magnésium et on y ajoute trois grammes de chlorure 19 ou 22. On chauffe à reflux 2 h hydrolyse et poursuit par les traitements habituels. On obtient un mélange de carbures 20 et 23 séparables par CPPV, sur Carbowax 20 M. RMN de 20: ($\text{CH}_2 = \text{C}$) 4.68 ppm (t, J = 2.3 Hz) et 4.52 ppm (t, J = 1.8 Hz (CH_3); 1.15 ppm (s). On traite chacun des carbures 20 ou 23 par O_3 selon.¹⁴ Les cétones sont isolés par CPV. IR de 24: $\nu_{C=O} = 1785$ cm⁻¹. RMN: ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) 2.98 et 1.78 ppm (t, J = 8.4 Hz); (CH_3)₂ 1.18 ppm (s); IR de 25 $\nu_{C=O} = 1745$ cm⁻¹.²⁵ RMN: 1.03 ppm (t, J = 7 Hz); 2.42 ppm (q, J = 7 Hz); 2.12 ppm (s); 2.58 ppm (s).

Hydrolyse des tosylates de diméthyl-3,4 pentadiène-1,2 yl-5 27 et méthyl-3 hexadiène-1,2 yl-5 29

L'hydrolyse en phase hétérogène de ces tosylates conduit aux neuf produits suivants isolés par distillation. RMN des produits (voir²⁶). (a) Diméthyl-1,2 acétyl-1 cyclopropane Z 30, $E_{b,13} = 50^{\circ}$, $n_D^{25} = 1.4265$, DNPH, F = 104°C , identique à un échantillon authentique.²⁷ (b) Diméthyl-1,4 méthylène-2 cyclobutanol Z 32, $E_{b,25} = 45^{\circ}$, $n_D^{25} = 1.4509$. (c) Diméthyl-1,3 méthylène-2 cyclobutanol Z 37, $E_{b,25} = 55^{\circ}$, $n_D^{25} = 1.4455$. (d) Diméthyl-1,3 méthylène-2 cyclobutanol E 38, $E_{b,15} = 53^{\circ}$, $n_D^{25} = 1.4472$. (e) Diméthyl-1,4 méthylène-2 cyclobutanol E 33, $E_{b,15} = 53^{\circ}$, $n_D^{25} = 1.4532$. (f) Méthyl-3 hexadiène-1,2 ol-5 28, $E_{b,10} = 55^{\circ}$. (g) Cyclobutenylcarbinols 42 et 45 sont obtenus à partir des queues de distillation par CPPV (Carbowax 20 M).

L'acétyl-1 diméthyl-1,2 cyclopropane cis 31 ne peut être isolé ni par distillation ni par CPPV car il n'existe qu'à l'état de trace dans le mélange réactionnel (1% environ). 31 a été identifié en CPV analytique sur colonne TCEP par coinjection avec un échantillon authentique préparé selon.²⁷

Obtention des carbures 36 et 47

On traite comme précédemment par HCl, 3 g d'alcool 32 ou 33. On isole les produits par distillation: chlorure 34 et 35, $E_{b,40} = 62-64^{\circ}$; $n_D^{24} = 1.4540$, chlorure 46 $E_{b,40} = 76^{\circ}$, $n_D^{25} = 1.4720$. Chacune de ces fractions est traitée part CH_3MgI et donne les mêmes produits: carbure 36: $E_{b,170} = 52^{\circ}$, $n_D^{20} = 1.4242$, litt¹⁴ carbure 47: $E_{b,40} = 90^{\circ}$, $n_D^{20} = 1.4335$, RMN de 36 ($\text{CH}_2 = \text{C}$) 4.68 ppm (t, J = 2.30 Hz) et 4.52 ppm (t, J = 1.85 Hz (CH_3)₂ 1.0 et 1.12 ppm (s); (CH_3CH) 1.0 ppm (d, J = 5.9 Hz). Obtention des carbures 41 et 44 à partir de 37 ou 38. Chlorure 39 et 40, $E_{b,40} = 64^{\circ}\text{C}$; $n_D^{24} = 1.4504$. Chlorure 43, $E_{b,40} = 80^{\circ}\text{C}$; $n_D^{25} = 1.4710$. Carbure 41, $E_{b,170} = 50^{\circ}$; carbure 44 $E_{b,40} = 90^{\circ}$, $n_D^{24} = 1.4630$. RMN de 41 ($\text{CH}_2 = \text{C}$) 4.65 ppm (d, J = 2.8 Hz) et 4.52 ppm (d, J = 2.45 Hz) (CH_3)₂ 1.12 et 1.17 ppm (s) (CH_3CH) 1.10 ppm (d, J = 6.6 Hz).

Isomérisation de 42 et 45

On agite pendant une semaine à température ambiante, 150 mg de cyclobutenylcarbinol 42 ou 45 et 40 cm³ d'une solution aqueuse de N HClO₄. Après les traitements habituels, on analyse le mélange par CPV (Carbowax 20 M).

Hydrolyse du tosylate de diméthyl-3,6 heptadiène-1,2 yl-5 49

L'hydrolyse en phase hétérogène de ce tosylate conduit à 6 produits séparés par CPV (Carbowax 20 M). RMN de 51: ($\text{CH}_2 = \text{C}$) 5 ppm (t, J = 2.65 Hz) et 4.72 ppm (t, J = 2,15 Hz); (CH_3-COH): 1.33 ppm (s). 52: ($\text{CH}_2 = \text{C}$) 4.98 ppm (d, J = 2.5 Hz dédouble J = 1.9 Hz) et 4.67 ppm (d, J = 2.1 Hz; d, J = 1.5 Hz) (CH_3COH) 1.22 hz (s). 53: ($\text{CH}_2 = \text{C}$) 5

ppm (d, J = 2.5 Hz) et 4.82 ppm (d, J = 2.2 Hz) (CH_3COH) 1.31 ppm (s). **54**: ($\text{CH}_2 = \text{C}$) 5.03 ppm (d, J = 2.55 Hz) et 4.82 ppm (d, J = 2 Hz) (CH_3COH): 1.28 ppm (s). **50**: ($\text{CH}_2 = \text{C} =$) 4.55 ppm (sext J = 3.15 Hz) ($\text{CH}_3 - \text{C} =$) 1.68 ppm (t) (CH_3)₂ 1.18 ppm (s).

BIBLIOGRAPHIE

- ¹E. B. Bates, E. R. H. Jones et M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* 1854 (1954)
- ²M. Hanack et H. J. Schneider, *Fortschr. Chem. Forsch.* **8**, 554 (1967); P. D. Bartlett, *Nonclassical Ions*, 1ère Edition, Benjamin, New York (1965)
- ³M. Hanack et J. Haffner, *Tetrahedron Letters* 2191 (1964)
- ⁴M. Bertrand et M. Santelli, *C. R. Acad. Sci.* **259**, 2251 (1964)
- ^{5a}M. Santelli et M. Bertrand, *C. R. Acad. Sci.* **266**, 231 (1968); ^{5b}M. Santelli et M. Bertrand, *Chem. Comm.* 718 (1968); ^{5c}M. Santelli et M. Bertrand, *Tetrahedron Letters* 2511, 2515 et 3699 (1969); 3767 (1971)
- ⁶T. L. Jacobs et R. S. Macomber, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 4824 (1969)
- ⁷M. Bertrand et C. Santelli-Rouvier, *Bull. Soc. Chim.* 1973 sous presse
- ⁸R. Garry et R. Vessiere, *Bull. Soc. Chim.* 1542 (1968)
- ⁹R. S. Bly et S. U. Kooock, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 3292 et 3299 (1969)
- ¹⁰M. Santelli et M. Bertrand, *Bull. Soc. chim.* 2340 (1973)
- ¹¹S. A. Sherrod et R. G. Bergmann, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 1925 (1971); D. R. Kelsey et R. G. Bergmann, *Ibid.* **93**, 1941 (1971)
- ¹²M. Hanack et T. Bassler, *Ibid.* **91**, 2117 (1969)
- ¹³H. C. Brown et H. M. Bell, *Ibid.* **88**, 1473 (1966)
- ¹⁴J. M. Conia et J. Gore, *Bull. Soc. chim.* 735 (1963)
- ¹⁵M. Santelli et M. Bertrand, *Tetrahedron* **30**, 243 (1974)
- ¹⁶L. J. Dolby et C. Wilkins, *Tetrahedron Letters* 2751 (1966)
- ¹⁷R. H. Bible, Jr., *Interpretation of NMR Spectra*, Plenum Press, New York (1965)
- ¹⁸H. Monti, *C. R. Acad. Sci.* **265**, C 522 (1967)
- ¹⁹M. Santelli et M. Bertrand, *Bull. Soc. chim.* 2331 (1973)
- ²⁰M. Santelli et M. Bertrand, *Ibid.* 2335 (1973)
- ²¹M. Santelli et M. Bertrand, *Ibid.* 2326 (1973)
- ²²L. F. Fieser et M. Fieser, *Reagents for Organic Synthesis*, Wiley, New York, p. 1180 (1967)
- ²³G. W. Cannon, A. A. Santilli et L. Schenian, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 1660 (1959); M. Julia, S. Julia et J. Amaudric du Chaffaut, *Bull. Soc. chim.* 1735, (1960); R. M. Roberts, R. G. Landolt, R. N. Greene, E. W. Heyer, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 1404, (1967)
- ²⁴G. Kobrich et P. Buck, dans *Chemistry of Acetylenes*, H. G. Viehe, Dekker, New York, p. 99 (1969)
- ²⁵T. I. Naryshkina et I. F. Bel'skii, *Chem. Abst.* **63**, 505h (1965)
- ²⁶cf Ref 5a
- ²⁷M. Bertrand et H. Monti, *Tetrahedron Letters* 1069 (1968)
- ²⁸M. Santelli et M. Bertrand, *Tetrahedron* **30**, 235 (1974)
- ²⁹M. Santelli et M. Bertrand, *Tetrahedron* **30**, 243 (1974)
- ³⁰B. Ragonnet, M. Santelli et M. Bertrand, *Bull. Soc. chim.* (1973) sous presse