

## ETUDE DES PETITS CYCLES-XXX

### EXTENSION DE CYCLE GENERALE DE CYCLOPROPANOLS: HALOMETHYL-1, HYDROXYMETHYL-1, VINYL-1, ACYL-1, CYCLOPROPANOLS, ET DES OXASPIROPENTANES EN CYCLOBUTANONES

J. SALAUN, B. GARNIER et J. M. CONIA\*

Laboratoire des Carbocycles, † Université de Paris-Sud, Bâtiment 490, 91405 Orsay, France

(Received in France 14 November 1973; Received in the UK for publication 19 December 1973)

**Résumé**—Les cyclopropanols **5**, **6** et **2** substitués en 1 par les groupements  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_2\text{OTs}$ ,  $-\text{CH}_2\text{Br}$  respectivement, et l'oxaspiropentane **8**, ont été préparés à partir du méthylèncyclopropane. Les cyclopropanols substitués en 1 par un groupe vinylique (vinyl-1 **12**, cyclopentenyl-1 **13** et cyclohexenyl-1 **14**) et le cyclopropyl-1 cyclopropanol **20** ont été synthétisés à partir de la dichloro-1,3 acétone. Tous subissent aisément l'extension de cycle en cyclobutanones correspondantes. La réaction a un net intérêt préparatif, en particulier la formation de la cyclobutanone elle-même à partir de l'oxaspiropentane.

**Abstract**—Cyclopropanols **5**, **6** and **2** with substituent groups ( $-\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_2\text{OTs}$ ,  $-\text{CH}_2\text{Br}$ ) in the 1-position, and oxaspiropentane **8**, have been prepared from methylenecyclopropane. Cyclopropanols with vinyl groups in the 1-position (1-vinyl **12**, 1-cyclopentenyl **13** and 1-cyclohexenyl **14**) and 1-cyclopropylcyclopropanol **20** have been prepared from 1,3-dichloroacetone.

Each of the compounds readily undergoes ring expansion to the corresponding cyclobutanones. The reaction provides a simple route to cyclobutanones, the parent ketone itself being easily obtained from oxaspiropentane **8**.

Les deux précédents mémoires<sup>1</sup> ont traité de la régression de cycle en composés cyclopropylcarbonylés de cyclobutanols dont le carbone 2 est (ou peut devenir) accepteur d'électrons, du fait de la présence en cette position d'un groupe partant (halogène ou tosyloxy) ou d'un hydroxyle, ou parce que ce carbone 2 fait partie d'un groupement  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{O}$  ou  $\text{C}(\text{OR})$ .

L'objet du présent mémoire est le réarrangement inverse, à savoir l'extension de cycle en cyclobutanones de cyclopropanols substitués en position 1 par un carbone accepteur d'électrons, parce que lié à un halogène ou un tosyloxy, ou à un hydroxyméthyle, ou parce qu'il fait partie d'un

groupe  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{O}$  ou  $\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{---} \text{C} \end{array}$ . L'extension de cycle est très facile, elle s'effectue avec de hauts rendements et elle constitue une voie d'accès utile aux cyclobutanones.

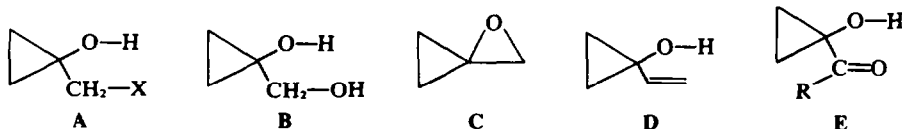
Comme on l'a fait pour les régressions de cycles,<sup>1</sup> on va examiner dans l'ordre ci-après les différents systèmes: halohydrine (A), diol (B), époxyde (C), vinyl-1 ol-1 (D) et  $\alpha$ -cétole (E).

Des extensions de cycle de tels systèmes ont été signalées dans quelques communications préliminaires, à savoir: A,<sup>2</sup> B,<sup>2</sup> C,<sup>3</sup> D,<sup>4,5</sup> E.<sup>2,6,7</sup>

*Formation des cyclobutanones à partir des bromométhyl-1-, tosyloxyméthyl-1- et hydroxyméthyl-1 cyclopropanols*

(1) *Bromohydroxylation du méthylèncyclopropane par la N-bromosuccinimide et l'eau.* Dans le DMSO aqueux, la N-bromosuccinimide transforme les oléfines en bromhydrines dérivées. En l'absence d'empêchement stérique ou de substituants électroattracteurs inhibiteurs, l'addition suit la règle de Markownikoff;<sup>8</sup> ainsi, récemment ont été obtenus les bromoalkyl-1 cyclanols dérivés du méthylèncyclobutane<sup>9</sup> et des éthylidèncyclanes.<sup>10</sup> Sous l'action d'un réactif de Grignard dans le benzène à reflux, de telles bromhydrines peuvent

\*Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S.



subir l'extension de cycle en les cyclanones homologues supérieures.<sup>10</sup>

La bromohydroxylation, par cette méthode, du méthylèncyclopropane 1, hydrocarbure d'accès maintenant facile à partir du chlorure de méthallyle et d'une base,<sup>11</sup> a été tentée pour obtenir éventuellement un cyclopropanol 2 substitué en 1 par un groupe  $-\text{CH}_2\text{Br}$  et en examiner l'aptitude à l'agrandissement de cycle. La réaction du méthylèncyclopropane 1 avec la NBS (2 éq), en présence d'eau (2 éq), dans le DMSO, selon le procédé général,<sup>8</sup> n'a pas permis l'obtention d'un tel cyclopropanol 2; elle conduit seulement à la cyclobutanone (20%), et au dérivé dibromé d'addition sur 1: le bromo-1 bromométhylcyclopropane 3 (80%). Par contre, la même réaction effectuée avec la NBS (1 éq) dans la solution DMSO- $\text{H}_2\text{O}$  (50-50) a donné de la cyclobutanone (30%) et une seule bromhydrine (70%) dont la remarquable stabilité tant thermique que chimique prouve à elle seule la structure bromo-1 cyclopropylcarbinol 4: ainsi elle reste inaltérée après chauffage à 210° en tube scellé ou à 300° en phase vapeur, ou par chauffage dans la solution bouillante eau-méthanol ou même après dissolution dans une solution hydroalcoolique 2N de soude; connaissant en particulier l'ouverture immédiate<sup>12</sup> des cyclopropanols en éthylcétones dérivées dès qu'ils se trouvent en milieu tant soit peu basique, une structure bromométhyl-1 cyclopropanol 2 peut être écartée.

Il apparaît donc que la bromohydroxylation de 1 dans DMSO- $\text{H}_2\text{O}$  conduit surtout à la bromhydrine "anti-Markownikoff" 4; la bromhydrine 2 semble néanmoins formée, mais elle apparaît convertie in situ en cyclobutanone.

(2) Tosylation de l'hydroxyméthyl-1 cyclopro-

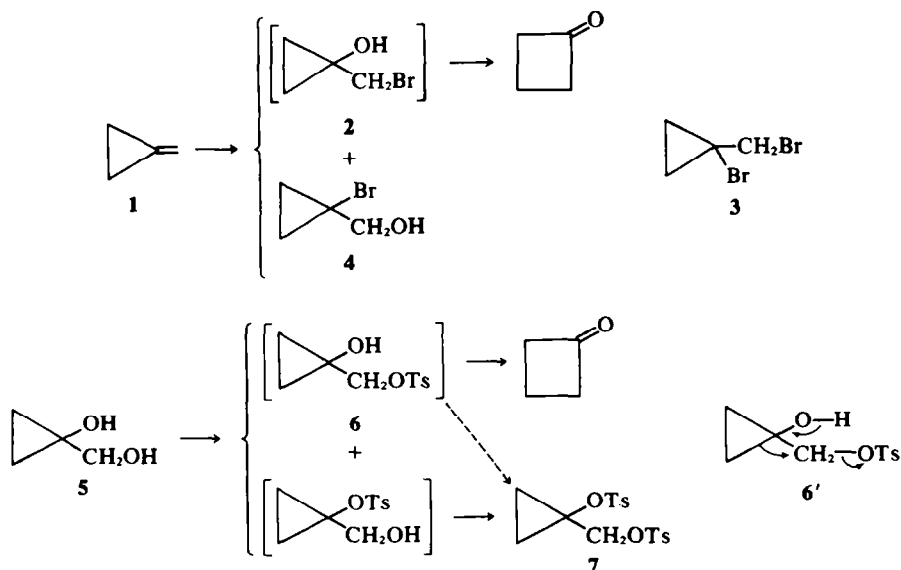
panol. L'hydroxyméthyl-1 cyclopropanol 5, déjà décrit et préparé par réduction de l'ester hydroxy-1 cyclopropanecarboxylique,<sup>13</sup> a été obtenu plus simplement par oxydation du méthylèncyclopropane 1 par la solution  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCO}_2\text{H}$ .

La réaction du diol 5 avec le chlorure de tosylo a été étudiée dans le but d'obtenir un cyclopropanol 6 substitué en 1 par un groupe  $-\text{CH}_2\text{OTs}$  pour en étudier l'aptitude à l'extension de cycle en cyclobutanone. Traité d'abord par 1-1 équivalent de chlorure de tosylo dans la pyridine utilisée comme solvant, ce diol 5 conduit après 12 h à 0° à de la cyclobutanone (70%) et au ditosylate 7 (15%), 15% du diol de départ restant inchangés.

Le diol 5 conduit donc surtout au monotosylate d'OH primaire 6, lequel subit in situ, tout comme la bromhydrine 2, l'extension de cycle attendue en cyclobutanone.

L'aspect mécanistique de l'extension de cycle de 6 a été précisé. Est-elle engendrée par l'arrachement du proton d'OH (et formation éventuelle de l'anion cyclopropoxy) ou par l'ionisation de la liaison  $\text{CH}_2-\text{OTs}$  par le solvant (et formation d'un cation cyclopropylcarbinyle)? Pour étudier ce point, on a remplacé la pyridine par la diméthyl-2,6 pyridine (lutidine) plus basique mais moins nucléophile. Une étude cinétique, qui aurait été plus probante, étant difficile, on a traité dans les mêmes conditions (1,1 éq de  $\text{TsCl}$ , 12 h, 0°) le diol 5 en solution dans la lutidine; il a été constaté qu'il est alors transformé en cyclobutanone (88%) et ditosylate 7 (12%).

L'extension de cycle du tosyloxyméthyl-1 cyclopropanol 6 n'apparaît donc pas sensible au pouvoir nucléophile du solvant; cela milite en faveur d'un mécanisme 6' procédant par arrache-



ment du proton d'OH, formation du carbonyle avec rupture de la liaison C—C cyclopropanique adjacente et expulsion de l'anion TsO<sup>-</sup> par une attaque de type S<sub>N</sub>2 par le doublet de la liaison migrante. De telles réactions de monotosylates de glycols-1,2 catalysées par les bases (parfois la basicité de la pyridine est suffisante<sup>14</sup>) ont permis d'effectuer des extensions de cycle C<sub>6</sub> → C<sub>7</sub> dans le domaine des stéroïdes<sup>15</sup> et des terpénoïdes.<sup>16</sup> La facilité de l'extension de cycle de **6** est toutefois remarquable.

La formation de cyclobutanone à partir du diol **5** et de chlorure de tosyle paraît intéressante du point de vue préparatif. Ainsi, traité par 1.1 éq de TsCl et 2 éq de pyridine, le diol **5** en solution dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> à la température ordinaire conduit à la cyclobutanone avec un rendement de 80%.

(3) *Extension de cycle de l'hydroxyméthyl-1 cyclopropanol 5*. Comme les cyclopropanols en général,<sup>12</sup> ce diol **5** s'est avéré peu stable en présence de réactifs basiques ou acides ou lorsqu'il est chauffé. C'est l'ouverture de cycle qui est alors le plus souvent constatée. Ainsi il est rapidement converti hydroxy-1 butanone-2, lorsqu'il est introduit dans une solution diluée de soude ou lorsque, en solution dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, on y ajoute des quantités catalytiques de ZnCl<sub>2</sub> ou LiI, ou lorsqu'il est chauffé en tube scellé à 200°.

Par contre, traité par une trace de BF<sub>3</sub>, Et<sub>2</sub>O c'est au niveau de l'OH primaire qu'a lieu la catalyse et l'extension de cycle en cyclobutanone (60%) est obtenue. (Pour un réarrangement de ce type constaté par action de POCl<sub>3</sub> sur un diol analogue: le phorbol, voir<sup>17</sup>).

#### *Extension de cycle de l'oxaspiropentane. Nouvelle méthode de préparation de la cyclobutanone*

Les régressions de cycle des époxydes de cyclobutènes en composés cyclopropylcarbonylés, dont certaines ont lieu en milieu neutre dès la température ordinaire, ont été examinées dans les mémoires précédents.<sup>1</sup> L'extension de cycle correspondante en cyclobutanones, d'oxaspiropentanes substitués, le plus souvent hypothétiques et non isolés, a déjà été signalée.<sup>18</sup>

Nous nous sommes alors intéressés à l'oxaspiropentane lui-même,<sup>3</sup> non encore décrit, nous proposant d'en faire la synthèse et d'étudier son comportement thermique et chimique dans l'espoir de réaliser en même temps une nouvelle synthèse de la cyclobutanone présentant un intérêt préparatif. L'oxaspiropentane **8** a été obtenu facilement par oxydation du méthylénecyclopropane au moyen de l'acide *p*-nitroperbenzoïque dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> à -10°. L'acide *p*-nitrobenzoïque formé, peu soluble dans le solvant, est alors aisément éliminé en majeure partie par simple filtration et l'on distille sous vide (20 mm) à la température ordinaire le mélange **8** + CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Le solvant est ensuite éliminé par distillation sous la pression ordinaire; le résidu

liquide, incolore, est constitué d'oxaspiropentane **8** et d'un peu de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ainsi concentré à 95% par exemple, cet époxyde se réarrange partiellement en cyclobutanone en quelques jours à 0°; mais en solution plus diluée (<25%) il peut être conservé inchangé plusieurs mois.



8

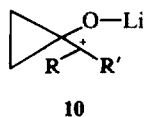
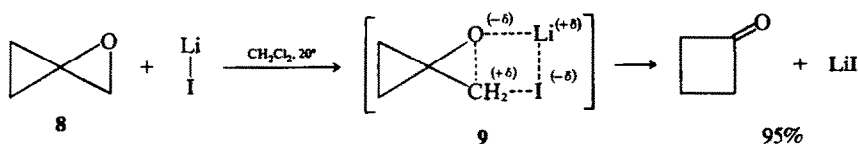
Le spectre de RMN de **8** dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se limite à un doublet de quadruplets à δ 0.85 ppm (4H du cycle cyclopropanique, système AA'BB') et à un singulet à δ 3.00 ppm (2H du cycle oxirane). Son spectre IR présente les bandes d'époxyde à 750 et 850 cm<sup>-1</sup> et son spectre de masse les pics *m/e* 70 (M<sup>+</sup>) (64%), 55 (28%) et 43 (100%). Ce dernier est différent de celui de la cyclobutanone (pics *m/e* 70 (M<sup>+</sup>) (36%), 42 (100%). Par CPV (col. 100°, inj. 230°) l'oxaspiropentane **8** est converti en cyclobutanone (80%), méthacroleïne (10%), et méthylvinylcétone (10%).

La meilleure préparation de la cyclobutanone utilise l'action catalytique des sels de lithium sur l'oxaspiropentane **8**.

Il a déjà été montré qu'on oxaspiropentane disubstitué au niveau du cycle époxyde subit par action d'un grand excès de LiI l'extension de cycle et la cyclobutanone attendue est formée après un long chauffage (56 h) au reflux de l'éther. (Pour d'autres réarrangements d'époxydes en présence de sels de lithium voir<sup>18-20</sup>.)

Par contre l'addition à une solution de l'oxaspiropentane **8** dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> à 20° de quelques grains de LiI (ou LiBr) produit une réaction exothermique, très vive si la concentration en **8** est supérieure à 25%, et conduit à la cyclobutanone. Pour une synthèse de celle-ci en grandes quantités, il est alors préférable d'ajouter lentement une solution diluée de **8** à une suspension agitée de quelques grains de LiI dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; étant donné la réactivité ici remarquable de **8**, il y a tout lieu de penser que ce réarrangement s'effectue par l'intermédiaire de l'iodohydrate de lithium **9** où les charges sont plus ou moins libres. D'ailleurs il a été montré que l'action de LiI sur un époxyde de cyclène peut donner effectivement le sel de lithium de l'iodohydrine correspondante, qui subit ensuite un réarrangement de cycle, soit par action d'une base (époxyde de cyclohexène par exemple<sup>19,22</sup>), soit directement dans le milieu réactionnel (époxyde de cyclobutène).<sup>20</sup> Un mécanisme, mettant en jeu un intermédiaire **9** à partir de **8** est beaucoup plus probable ici qu'un cation cyclopropylcarbonyl **10**, tel qu'il a été récemment proposé par Trost, pour le réarrangement, par LiClO<sub>4</sub>, d'oxaspiropentanes substitués.<sup>21</sup>

*Autre conversion oxaspiropentane 8 → cyclobu-*



*tanone*. L'addition de ClSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> à une solution de 8 dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> produit également une réaction instantanée et exothermique. Le spectre de RMN de la solution obtenue révèle la présence du cyclopropylsilyléther 11: δ (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (ppm) 0.0 (s, 9H), 0.07 (m, 4H) et 3.50 (s, 2H). Après quelques heures à température ordinaire, les signaux de 11 ont complètement disparus; seuls sont alors présents dans le spectre de RMN, les signaux caractéristiques de la cyclobutanone, et de ClSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

Quoiqu'il en soit, le réarrangement de l'oxaspiropentane 8 catalysé par LiI constitue une nouvelle voie d'accès rapide et économique à la cyclobutanone, hautement compétitive avec toutes les synthèses connues.<sup>23</sup>

*Préparation et extension de cycle des vinyl-1 cyclopropanols. Application à la synthèse des cyclobutanones*

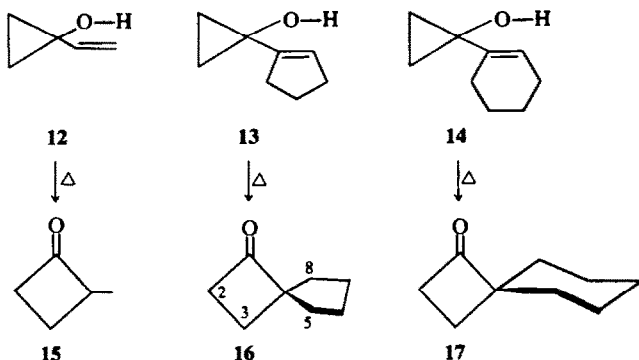
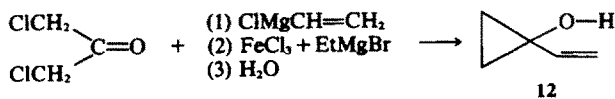
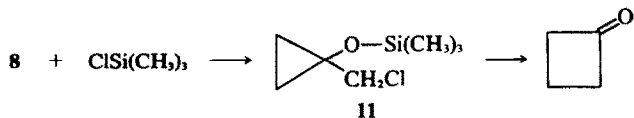
Wasserman *et al.* ont rapporté une synthèse du vinyl-1 cyclopropanol 12 par action du bromure de vinylmagnésium sur l'hémicétal de la cyclopropanone et montré son extension de cycle en cyclobu-

tanones sous l'action de divers réactifs électrophiles (acide bromhydrique, acide perbenzoïque, hypochlorite de t-butyle etc).<sup>5</sup>

Désirant examiner de plus près dans le cadre de ce travail ce type d'extension de cycle, sa stéréochimie et son mécanisme, il nous a paru utile de trouver d'abord une voie d'accès facile à ces vinylcyclopropanols. Dans ce but, nous avons repris une synthèse des alkyl-1 cyclopropanols, selon de Puy *et al.*<sup>23</sup>, qui utilise l'addition d'un réactif de Grignard RMgX sur le carbonyle de la dichloro-1,3 acétone, suivie de la cyclisation par déshalogénéation au moyen de FeCl<sub>3</sub> + EtMgBr ajoutés *in situ*. Cette synthèse effectuée avec le chlorure de vinyl-magnésium dans le premier stade de la réaction nous a conduits en une seule expérience au vinyl-1 cyclopropanol 12 (Rdt ~ 50%) accompagné de l'éthylvinylcétone d'ouverture, aisément éliminée par distillation.

La même réaction effectuée avec le bromure de cyclopentenyl-magnésium<sup>25</sup> et avec le cyclohexenyl-lithium<sup>26</sup> a donné respectivement le cyclopentenyl-1 cyclopropanol 13 (55%) et le cyclohexényl-1 cyclopropanol 14 (60%).

Par simple chauffage vers 100°, en tube scellé ou par passage en CPV, les cyclopropanols vinyliques 12, 13 et 14 se réarrangent presque quantitativement en les cyclobutanones correspondantes: 15, 16 et 17; l'intervention d'un réactif électrophile



n'est donc pas nécessaire. Cette nouvelle synthèse des spirocétone 16 et 17 s'ajoute aux méthodes de spiroannélation des cyclanones récemment rapportées.<sup>18,21</sup>

La stéréochimie et le mécanisme de cette extension de cycle ont été déterminés par examen en RMN du produit de réarrangement du cyclopentényl-1 tétradeutéro cyclopropanol deutérié (O-D) 18 aisément préparé à partir du bromure de cyclopentenylmagnésium et de dichloro-1,3 acétone perdeuteriée, suivie d'une hydrolyse par D<sub>2</sub>O.

Trois mécanismes peuvent être proposés: une réaction *péricyclique* 2a+2a+2s respectant les règles de symétrie des orbitales<sup>27</sup> (voir Fig 1); une *addition intramoléculaire* du proton d'OH, particulièrement mobile, sur le carbone 5 de la double liaison donnant lieu à la naissance d'une charge positive sur le carbone 4, en fait délocalisée<sup>28,29</sup> (voir Fig 2); enfin, une même *addition, intermoléculaire*, procédant cette fois par attaque d'un proton d'OH d'une autre molécule sur cette double liaison, analogue à l'addition des réactifs électrophiles utilisée par Wasserman<sup>5</sup> (Fig 3).

Une réaction *péricyclique* à partir de 13 par exemple, doit conduire à une *trans-addition sur la double liaison* (formation des liaisons C<sub>5</sub>-H et C<sub>5</sub>-C<sub>4</sub>), conc à une spirocétone dans laquelle l'hydrogène qui a migré le groupement carbonyle

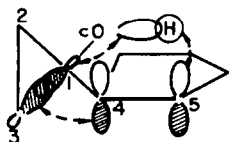


Fig 1

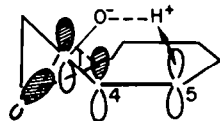


Fig 2

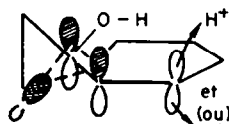
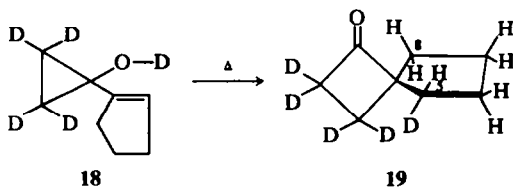


Fig 3



18

19

sont en position *syn* par rapport au cycle cyclopentane (Fig 1).

Une *addition intramoléculaire* du proton sur le carbone 5 doit conduire via une espèce du type cation cyclopropylcarbinyle où la rotation est empêchée autour de l'axe C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>,<sup>28,29</sup> à une *cis-addition*, donc à une spirocétone où le proton qui a migré et le groupement carbonyle sont en position *anti* (Fig 2).

Enfin, la même attaque *intermoléculaire du proton*, possible a priori de part et d'autre du cycle cyclopentène doit conduire au mélange des isomères *syn* + *anti* (Fig 3).

La stéréochimie de cette réaction a été déterminée à partir du cyclopropanol deutérié 18: par simple chauffage en tube scellé à 100°, il est transformé en la pentadeutéro-2,2,3,3,5 spiro [3.4]octanone-1 19 dans laquelle le deutérium en C<sub>5</sub> est en position *anti* par rapport au carbonyle.

En effet le spectre de RMN de la cétone non deutériée correspondante 16, dans CCl<sub>4</sub>, comporte un triplet à  $\delta$  2.85 ppm (2H, <sup>3</sup>J = 8.00 Hz, protons de méthylène en 2) et un multiplet culminant à 1.65 ppm (10 H) dans lequel on distingue nettement un autre triplet ( $\delta$  1.85 ppm, <sup>3</sup>J = 8.00 Hz, protons du méthylène en 3).

En présence de tris (dipivalométhano) europium (rapport moléculaire (dpm)<sub>3</sub>Eu/cétone 16 = 1/2) ces deux triplets sont respectivement déplacés à  $\delta$  5.60 et 3.50 ppm ( $\Delta\delta$  = 2.75 et 1.65 ppm), tandis que les signaux des CH<sub>2</sub> cyclopentaniques deviennent deux multiplets centrés: l'un à  $\delta$  4.75 ppm (2H) et l'autre à 3.10 ppm (6H).

Les déplacements chimiques induits par les lanthanides étant fonction de la distance du proton considéré au métal de coordination<sup>30</sup> et, dans les complexes de pseudo-contact lanthanides + composés carbonylés la position du métal ayant été précisée,<sup>31</sup> l'examen du modèle moléculaire de 16 permet d'attribuer sans ambiguïté les signaux (2H) déplacés vers les champs faibles ( $\delta$  4.75 ppm) aux protons en C<sub>5</sub> et C<sub>6</sub> de 16 en position *syn* par rapport au groupement carbonyle.

Le spectre de RMN de la spirocétone pentadeutériée 19, limité aux signaux des sept protons cyclopentaniques, présente un multiplet à  $\delta$  1.65 ppm. En présence de (dpm)<sub>3</sub>Eu (rapport moléculaire (dpm)<sub>3</sub>Eu/cétone 19 = 1/2) on constate alors deux multiplets à  $\delta$  4.75 (2H) et 3.10 ppm (5H). Le rapport de leurs aires (2/5 et non pas 1/6) implique clairement la configuration *anti*, par rapport au CO, pour le deutérium en 5 de 19.

Cette configuration *anti* implique, pour l'extension de cycle thermique 18 → 19, et vraisemblablement pour l'extension thermique des vinyl-1 cyclopropanols en général, une *cis-addition intramoléculaire* sur la double liaison vinylique (voir Figure 2), et non pas une isomérisation de valence concertée régie par la symétrie des orbitales moléculaires.<sup>27</sup>

Quoiqu'il en soit, ce réarrangement spécifique des vinylcyclopropanols en cyclobutanones ne procède pas par protonation au niveau de l'OH, avec formation et réarrangement d'un hypothétique et bien improbable cation cyclopropyle intermédiaire; d'ailleurs il a été montré que la solvolysé du tosylate du cyclopropanol **12** donne des résultats très différents, à savoir la formation de trois produits de structure non déterminée en quantités égales.<sup>32</sup>

On remarquera enfin, que les spectres IR des cyclopropanols **12**, **13** et **14** en solution dans CCl<sub>4</sub> présentent les trois bandes O—H à 3615 cm<sup>-1</sup> (OH libre), 3470 cm<sup>-1</sup> (OH lié "inter") et 3530 cm<sup>-1</sup> (OH lié "intra", ici liaison  $\pi$ -H), cette dernière restant présente dans le spectre à haute dilution. L'existence d'une telle liaison H rend plus crédible le déplacement correspondant intramoléculaire du proton.

**Cas du cyclopropyl-1 cyclopropanol.** Le cyclopropyl-1 cyclopropanol **20** a été synthétisé par action du cyclopropyllithium sur la dichloro-1,3 acétone, suivie d'une cyclisation in situ par EtMgBr + FeCl<sub>3</sub> selon le procédé décrit ci-dessus (Rdt = 60%).

Ce cyclopropanol **20** s'ouvre en éthylcyclopropylcétone **21**, soit par traitement en milieu acide (HCl N/10) ou basique (NaOH aq N/10), soit par chauffage en tube scellé (~ 200°); aucune cyclobutanone n'est formée. Il n'y a donc pas d'analogie entre un cyclopropane et une double liaison dans le réarrangement ici étudié.

#### Extension de cycle des acyl-1 cyclopropanols

Dans le précédent mémoire,<sup>1</sup> la stabilité inattendue de l'hydroxy-2 cyclobutanone ne donnant pas, apparemment, de produit de régression de cycle a été interprétée par l'existence d'un équilibre hydroxy-1 cyclobutanone  $\rightleftharpoons$  acyl-1 cyclopropanol nettement en faveur de la première.

La généralité d'un tel réarrangement est éminemment probable. S'il a été écarté à priori pour interpréter l'isomérisation de méthyl-2 hydroxy-2 cyclobutanones au profit d'un transfert de méthyle,<sup>33</sup>

on doit signaler que d'une part, les deux processus: régression puis extension de cycle sont effectifs dans la pyrolyse du cétal de l'hydroxy-2 cyclobutanone<sup>1</sup> et que, d'autre part, ce réarrangement explique la répartition du deutérium dans de tels  $\alpha$ -cétols traités par la solution NaOD—D<sub>2</sub>O.<sup>32</sup>

Enfin, l'acétolyse de **22** par NaOCH<sub>3</sub> conduisant en quelques minutes au céto-cyclopropanol **23** accompagné du produit d'extension de cycle: l'hydroxycyclobutanone **24**, (lesquels avec ClSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> donnent uniquement la cyclobutanone **25**), constitue un autre exemple type de ce réarrangement.<sup>7a</sup>

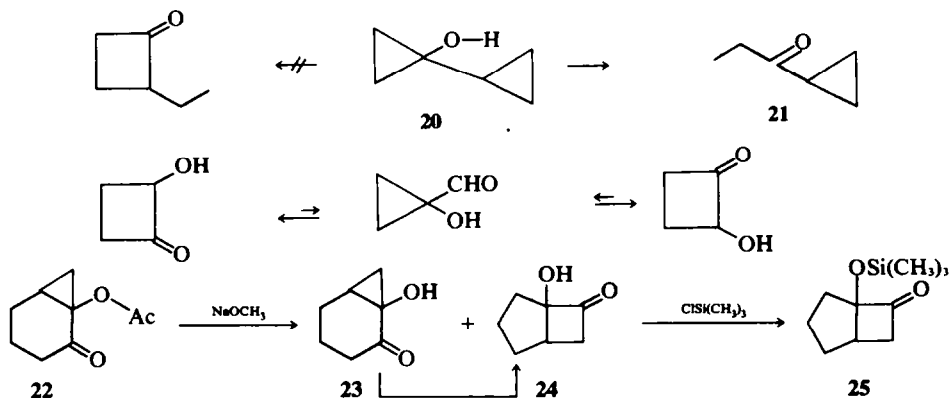
#### Conclusion

L'extension de cycle, en cyclobutanones, de cyclopropanols porteurs en position 1 d'un carbone accepteur d'électrons apparaît donc tout aussi aisée et générale que la régression de cycle, en composés cyclopropylcarbonylés, des cyclobutanols dont le carbone 2 est aussi accepteur d'électrons.

Le petit nombre d'extensions et de régressions de cycle (en C<sub>3</sub> et C<sub>4</sub>) de ce type connues jusqu'ici,<sup>34</sup> comparé à celui beaucoup plus important rencontré dans les séries supérieures, n'apparaît dû en fait qu'aux difficultés de préparation des cyclopropanols et cyclobutanols de départ. Nous avons apporté ici quelques solutions à ces problèmes de synthèse concernant les cyclopropanols (les mêmes problèmes se rapportant aux cyclobutanols ont été examinés dans les deux précédents mémoires.)

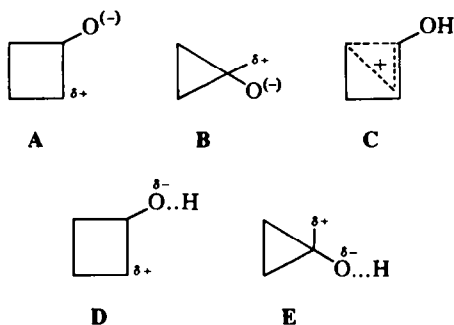
Halométhyl-1 cyclopropanols (en milieu basique), hydroxyméthyl-1 cyclopropanols (par BF<sub>3</sub>), oxaspiropentane (par action catalytique de LiI), vinyl-1 cyclopropanols (par chauffage ou catalyse acide) et acyl-1 cyclopropanols (en milieu acide ou basique), pour lesquels des synthèses nouvelles (ou premières) ont été apportées, sont tous aisément convertis en les cyclobutanones correspondantes avec d'excellents rendements; l'intérêt préparatif de telles réactions est évident.

Il apparaît clair que ces réarrangements en séries cyclopropanique et cyclobutanique, objets de ce mémoire et des deux précédents,<sup>1</sup> non défavorisés



par des différences importantes des énergies de tension dans le réactant et le produit (27.6 et 26.4 kcal/mole pour le cyclopropane et le cyclobutane respectivement) sont particulièrement faciles.

L'examen des différents cas examinés montre aussi qu'il est clair que les espèces intermédiaires de ces réarrangements peuvent être nettement anioniques (A, B) ou cationiques (C), mais aussi du type zwitterionique (D, F).



#### PARTIE EXPERIMENTALE\*

Le méthylèncyclopropane 1 a été synthétisé à partir du chlorure de méthallyle par action de la base complexe  $\text{NaNH}_2 + t\text{-BuONa}$  ou de la base  $t\text{-BuOK}$  selon.<sup>11</sup>

**Réactions du méthylèncyclopropane avec la N-bromosuccinimide dans l'eau et le DMSO**

(a) *Premier essai*: 9.3 g de méthylèncyclopropane sont introduits dans un ballon immergé dans un bain d'acétone + Carboglace ( $-80^\circ$ ) et muni d'un réfrigérant efficace (serpentin immergé dans un bain d'acétone + carboglace). On ajoute en agitant 100 ml de diméthylsulfoxyde, 6.2 g d'eau et 61.5 g de N-bromosuccinimide. On supprime le bain réfrigérant; lorsque la température du mélange réactionnel atteint  $0^\circ$ , un brusque échauffement est constaté; la température est alors maintenue à  $0^\circ$  par immersion dans un bain d'eau glacée. Après 1 h d'agitation le contenu du ballon est versé dans 200 ml d'eau, neutralisé par addition d'une solution de bicarbonate à 10% et finalement extrait à l'éther (3 fois 200 ml). La solution étherée est décantée, séchée sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et concentrée par distillation de l'éther. Le résidu, examiné par CPV, est constitué de deux composés seulement: 20% de bromo-1 (bromométhyl)-1 cyclopropane 3 (déjà décrit:<sup>23</sup> RMN (CCL):  $\delta$  (ppm): 1.20 (m symétrique, 4H), 3.70 (s) (2H); Masse: 212, 214, 216 (en accord avec  $\text{C}_4\text{H}_7\text{Br}_2$ )).

(b) *Second essai*: 2.2 g de méthylèncyclopropane dans 20 ml de DMSO et 20 ml d'eau sont traités par 7.25 g de NBS dans les conditions de l'essai précédent. On obtient deux produits: la cyclobutanone (30%) et le bromo-1 (hydroxyméthyl)-1 cyclopropane 4 (70%): IR (film)  $3380 \text{ cm}^{-1}$ ; RMN (CCL)  $\delta$  (ppm) 1.00 (m, 4H de cyclopropane), 3.60 (m, OH) et 3.50 (s, 2H); Masse:  $M^+$  150, 152 (en accord avec  $\text{C}_4\text{H}_7\text{OBr}$ ).

Un échantillon de 4 chauffé en tube scellé à  $210^\circ$  pendant 30 min est récupéré inaltéré (IR, RMN); à  $310^\circ$  la résinification apparaît. Placé dans une enceinte sous vide (0.5 mm) et porté à  $300^\circ$  pendant 30 min un tel échantillon

de 4 reste inaltéré. De même agité dans une solution  $\text{NaOH}$  2N à  $20^\circ$ , il est également récupéré inchangé après 18 h.

(Hydroxyméthyl)-1 cyclopropanol 5: 13.5 g de méthylèncyclopropane, préparé selon,<sup>11</sup> sont distillés (Eb:  $11^\circ$ ) et introduits au fur et à mesure dans une solution agitée et refroidie vers  $-5^\circ$  de 150 ml d'acide formique et 35 ml d'eau oxygénée à 30%. On laisse ensuite revenir lentement à la température ordinaire et maintient l'agitation pendant 2 h; puis l'acide formique et l'eau sont éliminés par simple distillation. Le résidu est alors neutralisé par une solution de  $\text{NaOH}$  N à  $0^\circ$  et le diol est extrait à l'éther en continu pendant 48 h. La solution obtenue, séchée sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , puis concentrée, donne par rectification 10 g Eb: 68–70/1 mm (45%) d'hydroxyméthyl-1 cyclopropanol: IR (film) ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3350 (FF), 3095 (f); RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 0.55 et 0.75 (m symétriques, 4H de cyclopropane), 3.56 (s, 2H) et 4.50 (m, 2H); Masse:  $M^+$  88 (35%) et  $m/e$  73 (53%), 70 (63%) et 57 (100%).

**Action du chlorure de tosyle sur l'hydroxyméthyl-1 cyclopropanol 5**

(a) *Premier essai*: A une solution à  $0^\circ$  de 0.88 g de diol 5 dans 25 ml de pyridine on ajoute 2.10 g de chlorure de tosyle. Après 48 h à  $0^\circ$  le mélange est versé sur 50 g de glace puis extrait à l'éther et l'extrait concentré par distillation. L'examen du résidu en RMN révèle la présence de cyclobutanone (70%), de diol de départ 5 (15%) et de tosyloxy-1 (tosyloxyméthyl)-1 cyclopropane 7 (15%): F (acétate d'éthyle):  $56^\circ$ ; Analyse  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{S}_2$ ; RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 1.0 (m, 4H de cyclopropane), 2.55 (s, 6H), 4.33 (s, 2H) et 7.50 (m, 8H).

(b) *Deuxième essai*: Toutes choses égales d'ailleurs, on remplace la pyridine par la lutidine. L'examen en RMN du produit brut révèle la présence de cyclobutanone (88%) et du ditosylate 7 (12%).

(c) *Troisième essai*: A 880 mg de 5 en solution dans 25 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , on ajoute 1.60 g de pyridine et 2.10 g de chlorure de tosyle. On obtient alors dans ces conditions 80% de cyclobutanone et 10% de ditosylate 7.

Traité par une solution aqueuse de  $\text{NaOH}$  N, 1 h à  $20^\circ$ , un échantillon du diol 5 donne, après extraction à l'éther et concentration, de l'oxo-2 butanol (identifié par ses spectres IR, RMN et de masse). L'addition de quelques cristaux de  $\text{ZnCl}_2$  ou de LiI à une solution de 5 dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  donne aussi, après 48 h d'agitation à  $20^\circ$ , lavage à l'eau, séchage et rectification, seulement de l'oxo-2 butanol. Un échantillon du diol 5 chauffé à  $200^\circ$  dans un tube scellé, est intégralement converti, après 45 min en oxo-2 butanol.

A une solution dans 3 ml de  $\text{CHCl}_3$  de 500 mg du diol 2 sont ajoutés quelques gouttes d'éthérate de  $\text{BF}_3$  et le mélange est porté à reflux pendant 15 min. L'examen de la solution en RMN révèle la formation de cyclobutanone (60%) et d'oxo-2 butanol (40%), séparables par CPV.

**Oxaspiropentane 8**

Dans un ballon refroidi à  $-80^\circ$  par immersion dans un bain d'acétone + carboglace et muni d'un réfrigérant très efficace à serpentin plongeant aussi dans un bain à  $-80^\circ$  est introduite une solution de 5.4 g de méthylèncyclopropane dans 50 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  refroidie à  $-80^\circ$ . On ajoute 18.3 g d'acide p-nitroperbenzoïque. Le mélange agité est alors réchauffé lentement par suppression du bain réfrigérant; au voisinage de  $0^\circ$ , on note un fort échauffement et il est nécessaire de refroidir dans un bain d'eau + glace. Après une nuit à température ordinaire avec maintien de l'agitation, le mélange est filtré, l'acide p-

\*Generalités, Réf. 1.

nitrobenzoïque est essoré, lavé sur filtre plusieurs fois avec  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $3 \times 20$  ml) et le filtrat est distillé sous vide (15 min) à la température ordinaire. On recueille ainsi une solution d'oxaspiropentane dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et dans le ballon reste de l'acide p-nitrobenzoïque (environ 5 g). Cette solution peut être concentrée par distillation soignée du chlorure de méthylène à la pression ordinaire. On isole ainsi 6.3 g (90%) d'oxaspiropentane **8** souillé de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (spectres de **8**, voir partie théorique).

L'oxaspiropentane **8** étudié en CPV (colonne Reoplex 3 m, 100°, injecteur 230°,  $\text{H}_2$ : 60 ml/min) est converti en trois produits séparables: la méthacroléine (10%) (rétention 4 min), la méthylvinylcétone (10%) (7 min) et la cyclobutanone (80%) (13 min). Un échantillon de **8** conservé à 0° se transforme lentement en cyclobutanone: 50% après quelques jours.

#### Action des sels de lithium sur **8**. Préparation de la cyclobutanone

A 700 mg d'époxyde **8** en solution dans 2 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , (solution à 35%) on ajoute 1 cristal de LiI (LiI, 1.5  $\text{H}_2\text{O}$  commercial). Une réaction vive exothermique (ébullition de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) se déclenche alors. Les spectres IR et RMN de la solution révèlent une transformation quasi-totale de **8** en cyclobutanone.

A 700 mg de **8** dans 5 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (solution 12%) on ajoute 1 cristal de LiI. On ne note pas alors de réaction vive. La transformation de **8** en cyclobutanone peut être suivie en RMN. Elle est totale après 6 h à 20°.

Une solution d'oxaspiropentane **8** préparée par époxydation de 58 g de méthylèncyclopropane<sup>11</sup> selon la technique décrite ci-dessus, dans 200 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , est ajoutée goutte à goutte à une suspension agitée de 5 mg de LiI dans 50 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , à une vitesse maintenant le reflux du solvant. A la fin de l'addition la transformation en cyclobutanone est complète. La solution lavée avec 20 ml d'une solution saturée de thiosulfate de sodium et avec 20 ml d'eau, est séchée sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . La solution est concentrée par distillation du solvant. Une distillation soignée, sous 760 mm, avec une colonne à bande tournante de 50 cm permet d'isoler 41 g (rendement par rapport au méthylèncyclopropane: 64%) de cyclobutanone pure (Eb: 100–101°).

*Nota:* Le méthylèncyclopropane étant volatil (Eb 11°) et l'époxydation exothermique, le rendement en oxaspiropentane **8** est d'autant meilleur que le réfrigérant utilisé est efficace. Le rendement en cyclobutanone, par rapport au méthylèncyclopropane utilisé varie suivant les quantités: 18 g (80%)–41 g (64%). (Les composés d'ouverture, méthacroléine et méthylvinyl cétone, facilement éliminés par distillation, ne dépassent pas 5%).

**Vinyl-1 cyclopropanol 12:** Dans une solution de 0.1 mole de  $\text{CH}_2=\text{CHMgCl}$  dans le THF sec on ajoute goutte à goutte une solution de 12.7 g de dichloro-1,3 acétone dans 100 ml de THF sec, à 20°. Puis on ajoute simultanément au moyen de deux ampoules à brome, d'une part: 0.6 mole de  $\text{EtMgBr}$  (préparé à partir de 65 g de bromure d'éthyle et 15 g de Mg dans 400 ml d'éther anhydre) et 1.14 g de  $\text{FeCl}_3$  anhydre dissout dans 100 ml d'éther d'autre part. Après une nuit d'agitation à 20°, le mélange réactionnel est versé sur 200 g de glace + 20 g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , puis neutralisé par une solution de HCl N/10. La phase organique est décantée, séchée sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , puis concentrée par distillation et le résidu est distillé; on recueille 4 g (Rdt: 50%), Eb 40–45°/28 mm (Litt<sup>1</sup> 44–51°/28) de vinyl-1 cyclopropanol **12** (IR et RMN en accord avec la littérature.<sup>5</sup>

Le chauffage en tube scellé, à 100° pendant 10 min, du cyclopropanol **12** le convertit en méthyl-2 cyclobutanone **15** (85%) et oxo-3 pentène-1 (15%) séparés par CPV (colonne EPON 1100, de 4 m à 100°) et identifiés par leurs spectres.

Un mélange de 0.5 g de **12** et de 1.5 ml d'une solution aqueuse de NaOH N est agité pendant 4 h à 20°. Puis on extrait à l'éther, la phase étherée est neutralisée par HCl dilué, séchée sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , puis concentrée par distillation de l'éther: le résidu est de l'oxo-3 pentène-1 (100%).

**Cyclopentényl-1 cyclopropanol 13:** A la solution dans 200 ml de THF de bromure de cyclopentenylmagnésium préparé à partir de 14.8 g de bromo-1 cyclopentène et 2.5 g de magnésium selon,<sup>36</sup> on ajoute comme précédemment pour **12** 12.7 g de dichloro-1,3 acétone, 0.6 mole de  $\text{EtMgBr}$  et 1.14 g de  $\text{FeCl}_3$ , et on termine la synthèse de la même façon. On obtient 6.8 g (55%) de cyclopentényl-1 cyclopropanol **13** (Eb: 35°/0.05 mm); IR (film) ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3400 (FF), 3095 (f), 3050 (f) et  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  1650 (ff); IR (CCL<sub>4</sub>) ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3615 (OH libre), 3470 (OH lié inter) et 3530 (OH lié intra); RMN (CCL<sub>4</sub>)  $\delta$  (ppm): 0.80 (m, 4H de cyclopropane), 1.6 à 2.7 (m, 6H), 3.1 (s, 1H) et 5.55 (m, 1H); Masse:  $M^+$  124 (30%) et  $m/e$  67 (100%).

Un échantillon du cyclopropanol **12** chauffé en tube scellé, à 100° pendant 10 min est converti en un produit unique la spiro[3.4]octanone-1 **16**: IR (film) 1775  $\text{cm}^{-1}$ ; RMN (voir partie théorique); Masse:  $M^+$  124 (82%) et  $m/e$  96 (68%), 82 (58%), 68 (43%) et 67 (100%).

**Pentadeutéro-cyclopentényl-1 cyclopropanol 18:** La préparation précédente de **12** est reprise avec de la perdeutéro-dichloro-1,3 acétone obtenue selon:<sup>36</sup> l'hydrolyse est effectuée par  $\text{D}_2\text{O}$  et la neutralisation par une solution N/10 de  $\text{D}_2\text{SO}_4$ . Le  $\text{d}_5$ -cyclopentényl-1 cyclopropanol **18** est isolé par distillation (Eb: 35–38°/0.02 mm); IR (film) ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3060 (f), 2520 (FF), 2220 (f) et 1650 (ff); RMN (CCL<sub>4</sub>)  $\delta$  (ppm) 1.6 à 2.6 (m, 6H) et 5.55 (m, 1H); Masse  $M^+$  129 (25%) et  $m/e$  67 (100%).

**Cyclohexényl-1 cyclopropanol 14:** Dans un ballon muni d'une arrivée d'azote sec et d'un agitateur on introduit 11.65 g de chlorocyclohexène, 200 ml d'éther anhydre et 1.4 g de lithium finement divisé, selon<sup>38</sup> et l'on agite pendant 20 h à 20°, puis à 60° pendant 1 h 30 min. On ajoute alors lentement dans la solution refroidie à 0° 12.7 g de dichloro-1,3 acétone dans 50 ml d'éther anhydre et on laisse revenir à la température ordinaire. (La solution grise tourne au brun clair). On additionne alors 0.6 mole de  $\text{EtMgBr}$  dans 400 ml d'éther anhydre et 1.14 g de  $\text{FeCl}_3$  dissout dans 50 ml d'éther anhydre. La suite de la manipulation est effectuée comme pour **12** et **13** (voir ci-dessus.) La distillation finale donne 8 g (60%) de cyclohexényl-1 cyclopropanol **14** (Eb: 45°/0.03 mm); IR (film) ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3380 (F), 3097 (f), 3050 (f) et  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  1645 (ff); RMN (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 0.80 (m, 4H de cyclopropane), 1.10 (m, 8H) et 5.75 (m, 1H); Masse:  $M^+$  138 (49%) et  $m/e$  137 (30%), 109 (97%) et 81 (100%).

Un échantillon du cyclopropanol **14** est chauffé en tube scellé à 120° pendant 15 min. L'examen du thermolysat (RMN, IR) révèle la présence de deux produits inséparables par CPV (colonne NPGS 5%, 4 m, 140°): la spiro[3.5]nonanone-1 **17** (90%); IR (film) 1755  $\text{cm}^{-1}$ ; RMN (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 1.60 (m, 10H), 1.95 (t, 2H,  $^3J = 8.00$  Hz) et 2.95 (t, 2H,  $^3J = 8.00$  Hz); Masse:  $M^+$  138 (21%) et  $m/e$  110 (19%), 96 (36%) et 81 (100%), et la cyclohexényl-1 éthyl cétone (10%) identifiée par comparaison de ses spectres avec ceux d'un échantillon authentique.

**Cyclopropyl-1 cyclopropanol 20:** A 4.8 g cyclopropyl-lithium préparé selon<sup>37</sup> sont additionnés 12.7 g de



dichloro-1,3 acétone, 93 g de EtMgBr et 1.14 g de FeCl<sub>3</sub>, selon le mode opératoire précédemment décrit. On obtient par distillation (Eb: 48°/18 mm) 5.8 g de cyclopropyl-1 cyclopropanol. (Rdt: 60%); IR (film) 3400 et 3100 cm<sup>-1</sup>; RMN (CCL<sub>4</sub>) δ (ppm): 0.35 (m, 8H), 1.05 (m, 1H) et 3.40 (s, 1H); Masse : M<sup>+</sup> 98 (21%) et m/e 69 (100%).

Un échantillon du cyclopropanol **20** chauffé en tube scellé est transformé totalement après 1 h à 195° en cyclopropyl éthyl cétone (identifiée par ses spectres IR et de RMN); traité en milieu acide (HCl N en solution eau-dioxane à 50°) ou en milieu basique (NaOH N eau-dioxane à 20°) **20** est également converti totalement en cyclopropyl éthyl cétone.

## BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup>J. P. Barnier, J. M. Denis, J. Salaun et J. M. Conia, *Tetrahedron* **30**, 1397, 1405 (1974)
- <sup>2</sup>J. P. Barnier, B. Garnier, C. Girard, J. M. Denis, J. Salaun et J. M. Conia, *Tetrahedron Letters* 1747 (1973)
- <sup>3</sup>J. Salaun et J. M. Conia, *Chem. Comm.* 1579 (1971)
- <sup>4</sup>J. Salaun et J. M. Conia, *Tetrahedron Letters* 2849 (1972)
- <sup>5</sup>H. H. Wasserman, R. E. Cochoy et M. S. Baird, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 2375 (1969); H. H. Wasserman, H. W. Adickes et O. Espejo de Ochoa, *Ibid.* **93**, 5586 (1971)
- <sup>6</sup>J. M. Denis et J. M. Conia, *Tetrahedron Letters* 4593 (1972)
- <sup>7a</sup>J. V. Paukstelis et J. L. Kao, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 4783 (1972); <sup>7b</sup>H. Bartsch et E. Hecker, *Ann. Chem.* **725**, 142 (1969); <sup>7c</sup>P. R. Brook et J. M. Harrison, *Chem. Comm.* 997 (1972)
- <sup>8</sup>D. R. Dalton, Ved P. Dutta et D. C. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 5498 (1968)
- <sup>9</sup>K. L. Erickson et K. Kim, *J. Org. Chem.*, **36**, 2915 (1971)
- <sup>10</sup>A. J. Sisti, *Ibid.*, **35**, 2670 (1970); A. J. Sisti, G. M. Rusch et H. K. Sukhon, *Ibid.* **36**, 2030 (1971)
- <sup>11</sup>P. Caubere et G. Coudert, *Bull. Soc. Chim.* 2234 (1971); R. Koster, S. Arora et P. Binger, *Synthesis* **6**, 322 (1971)
- <sup>12</sup>C. H. Depuy, F. W. Breitbeil, K. R. Debrun, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 3347 (1966); C. H. Depuy, *Accounts of Chem. Research* **1**, 33 (1968)
- <sup>13</sup>R. Criegee, E. Hager, G. Huber, P. Kruck, F. Marktscheffel et H. Schellenberger, *Ann.* **81**, 599 (1956)
- <sup>14</sup>K. Takeda, H. Minato et M. Ishikawa, *Chem. Comm.* 79 (1963)
- <sup>15</sup>Y. Mazur et M. Nussim, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 3911 (1961)
- <sup>16</sup>E. J. Corey, M. Ohno, R. B. Mitra et P. A. Vatakencherry, *Ibid.* **86**, 478 (1964); G. Buchi, W. Hofheinz et J. V. Paukstelis, *Ibid.* **88**, 4113 (1966)
- <sup>17</sup>E. Hecker, H. Kubiny, C. von Szczepanski, E. Harle et H. Bresch, *Tetrahedron Letters* 1837 (1965); H. W. Thielmann et E. Hecker, *Ann. Chem.* **158**, 728 (1969)
- <sup>18a</sup>J. K. Crandall, D. R. Paulson, *J. Org. Chem.* **33**, 991 (1968); <sup>18b</sup>J. R. Wiseman, H. F. Chan, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 4749 (1970); <sup>18c</sup>R. Wieckert, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **9**, 237 (1970); <sup>18d</sup>B. M. Trost, R. Laroche et M. J. Bogdanowicz, *Tetrahedron Letters* 3449 (1970); <sup>18e</sup>C. R. Johnson, G. F. Katekar, R. F. Huxol et E. R. Janiga, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 3778 (1971); <sup>18f</sup>B. M. Trost, M. J. Bogdanowicz, *Ibid.* **93**, 3773 (1971)
- <sup>19</sup>B. R. Rickborn et R. M. Gerkin, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 1693 (1971); B. C. Hartman et B. R. Rickborn, *J. Org. Chem.* **37**, 943 (1972)
- <sup>20</sup>D. L. Garin, *Ibid.* **36**, 1697 (1971)
- <sup>21a</sup>B. M. Trost et M. J. Bogdanowicz, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 5321 (1973); <sup>21b</sup>**95**, 5298 et 5311 (1973)
- <sup>22</sup>J. K. Heeren, T. C. Flood et R. H. Cunningham, *J. Organometal. Chem.* **9**, 18 (1967)
- <sup>23</sup>J. D. Roberts et C. W. Sauer, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 3925 (1961); J. M. Conia, P. Leriverend et J. L. Ripoll, *Bull. Soc. Chim.* 1803 (1961); D. Seebach, N. R. Jones et E. J. Corey, *J. Org. Chem.* **33**, 300 (1968)
- <sup>24</sup>C. H. Depuy, G. M. Dappen, K. L. Eilers et R. A. Klein, *Ibid.* **29**, 2813 (1964)
- <sup>25</sup>P. Maitte, *Bull. Soc. Chim.* 499 (1959)
- <sup>26</sup>E. A. Braude et J. A. Coles, *J. Chem. Soc.* 2014 (1950)
- <sup>27</sup>R. Hoffmann et R. B. Woodward, *Angew. Chem. Intern. Ed.* **8**, 556 (1969)
- <sup>28</sup>C. U. Pittman Jr., et C. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 5123 (1965); G. A. Olah, C. L. Jerrell, D. P. Kelly et R. D. Porter, *Ibid.* **94**, 146 (1972)
- <sup>29</sup>H. C. Brown, R. S. Fletcher, R. B. Johannesen, *Ibid.* **73**, 212 (1951); P. R. v. Schleyer, W. F. Sliwinski, G. W. Van Dine, V. Schollkoff, J. Paust et K. Fellenberger, *Ibid.* **94**, 125 (1972)
- <sup>30</sup>C. C. Hinckley, *Ibid.* **91**, 5160 (1969); J. M. Sanders et D. H. Williams, *Chem. Comm.* 422 (1970)
- <sup>31</sup>J. M. Sanders, D. H. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 641 (1971); C. C. Hunckley, *J. Org. Chem.* **35**, 2834 (1970)
- <sup>32</sup>B. A. Howell et J. G. Jewett, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 798 (1971)
- <sup>33</sup>W. H. Urry, J. C. Duggan et M. S. H. Pai, *Ibid.* **92**, 5785 (1970)
- <sup>34</sup>C. D. Gutsche et D. Redmore, *Advances in Alicyclic Chemistry*, Supp. 1, *Carbocyclic Ring Expansions Reactions*, Academic Press, New York, London, p. 5, 10 et 63 (1968)
- <sup>35</sup>B. C. Anderson, *J. Org. Chem.* **27**, 2720 (1962)
- <sup>36</sup>C. Rappe, *Acta Chem. Scand.* **19**, 276 (1965)
- <sup>37</sup>D. Seyferth et H. M. Cohen, *J. Organometal. Chem.* **1**, 15 (1963)