

ETUDE DES PETITS CYCLES—XXXVI. PHOTO-OXYGENATION D'ALKYLIDENECYCLOPROPANES. SYNTHESES SPECIFIQUES D'ALKENYLCYCLOPROPANOLS, DE β' -HYDROXY α -ENONES ET D' α,α' -DIENONES†

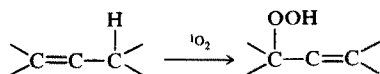
G. ROUSSEAU, P. LE PERCHEC et J. M. CONIA*
Laboratoire des Carbocycles,‡ Université de Paris-Sud, Bâtiment 420, 91405 Orsay, France

(Received in France 11 March 1976; Received in the UK for publication 18 May 1976)

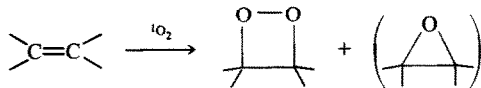
Résumé—On examine l'oxygénation photosensibilisée de quelques alkylidénecyclopropanes **1a–4a**. A -50° , la réaction fournit exclusivement les hydroperoxydes **1b–4b**, lesquels, réduits *in situ* par PPh_3 avant réchauffement, donnent les alkenyl-1 cyclopropanols **1c–4c** avec des rendements élevés, et par réchauffement, en l'absence de PPh_3 mais en présence de pyridine, se transposent exclusivement en β' -hydroxy α -énones **1d–4d** (accompagnées des α,α' -diénones **1e–4e** si la brève séquence est menée en absence de pyridine). A 3° , l'oxygénation photosensibilisée des alkylidénecyclopropanes **1a–4a** fournit en plus de β' -hydroxy α -énones **1d–4d**, les cétones **1k–4k** et les cyclobutanones **1i–4i**. L'origine des produits est discutée.

Abstract—The dye-sensitized photo-oxygenation of alkylidénecyclopropanes **1a–4a** at -50°C gives the hydroperoxydes **1b–4b**, which were reduced *in situ* by PPh_3 into 1-alkenylcyclopropanols **1c–4c** in high yield. At higher temperatures, **1b–4b** rearranged exclusively into β' -hydroxy α -enones **1d–4d** if pyridine was added (α,α' -dienones **1e–4e** are also formed competitively in absence of pyridine). At 3°C the photosensitized oxygenation of alkylidénecyclopropanes **1a–4a** gives ketones **1k–4k**, cyclobutanones **1i–4i** and β' -hydroxy α -enones **1d–4d**. The origin of products is discussed.

On sait que les oléfines fixent l'oxygène singulet pour conduire aux hydroperoxydes, aux dioxétanes et plus rarement aux époxydes (pour une revue, voir¹). Ainsi celles dont la structure permet le déplacement d'un hydrogène allylique et la migration simultanée de la double liaison donnent les seuls hydroperoxydes allyliques, processus souvent décrit comme un cas "d'ene reaction"².



Par contre, il y a formation de dioxétanne si la double liaison de l'oléfine porte un (ou des) substituant(s) fortement donneur(s) d'électron(s)³ (éthers d'énols, énamines, ene-thiols) ou lorsque la géométrie de la molécule interdit le déplacement de la double liaison; c'est le cas par exemple des norbornène,^{4a} biadamantylidène-2:2,^{4b} bibornylidène-7:7',^{4c} dans certains cas, il y a aussi formation d'un époxyde.⁴



Si la formation simultanée du dioxétanne et de l'époxyde,⁴ du dioxétanne et de l'hydroperoxyde⁵ et celle de l'hydroperoxyde et de l'époxyde⁶ a été rapportée, aucun exemple de formation simultanée des trois types de produits ne semble connu. Du fait du caractère légèrement électrophile de l'oxygène singulet,⁷ la présence de substituants donneurs ou d'une forte

contrainte géométrique dans l'oléfine de départ (c'est le cas du tétraphénylcyclopropène⁸) doit à priori exalter la réactivité de cette dernière. Les alkylidénecyclopropanes doivent être à ce titre des accepteurs potentiels de l'oxygène singulet, malgré la forte valeur de leur potentiel d'ionisation (9.50 eV pour la première ionisation du méthylénecyclopropane).⁹ L'intérêt de leur photo-oxydation dont l'étude n'a jamais été entreprise jusqu'à présent, résidait dans la possibilité offerte à la synthèse d'alkényl-1 cyclopropanols (par "ene reaction") et éventuellement de dioxétanes précurseurs potentiels de cyclopropanones.

On examinera d'abord la fixation de l'oxygène singulet sur les alkylidénecyclopropanes à -50° , puis à $+3^\circ$. On notera à ces deux températures les variations de composition du produit réactionnel et on discutera l'origine et l'évolution de ses constituants.

Synthèse des alkylidénecyclopropanes **1a–4a** et conditions de photo-oxydations

Les alkylidénecyclopropanes **1a–4a** ont été préparées avec des rendements de 70% selon la méthode générale¹⁰ par réaction de Wittig dans le diméthoxyéthane entre le bromure de bromo-3 propyltriphenylphosphonium et la cétone convenable (Schéma 1).

Isolées par distillation les oléfines **1a–4a**, dont certaines n'étaient pas décrites, ont été caractérisées notamment par leurs spectres IR ($\nu_{\text{C=C}}$ 1750 cm^{-1}) et de RMN (quatre protons des méthylènes "cyclopropaniques" à $\delta = 0.9$ ppm).¹²

L'oxydation photosensibilisée a été conduite sur 8×10^{-3} mole, en une à deux heures selon les cas, dans 100 cm^3 d'acétone ou dans le mélange acétone-pyridine 95:5, d'une part à -50° et d'autre part à $+3^\circ$ (Tableau 1), avec comme source d'irradiation une lampe DXX 800W à filament de tungstène et en présence d'éosine comme photosensibilisateur. L'utilisation d'oxygène singulet est effective car il n'y a pas absorption d'oxygène si l'on

† Cette publication constitue une partie de la thèse de Doctorat d'Etat ès Sciences de M. G. Rousseau.

‡ Equipe de Recherche associée au C-N.R.S.

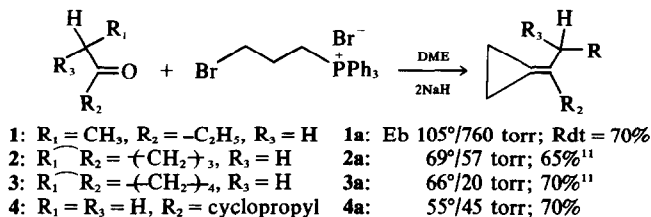


Schéma 1.

opère en l'absence de photosensibilisateur ou en présence de désactivant de l'oxygène singulet comme le diaza-1,4-bicyclo[2.2.2]octane.

Photo-oxygénation des alkyldène-cyclopropanes 1a-4a à -50° dans l'acétone

Après consommation de la quantité calculée d'oxygène, on ajoute au mélange réactionnel à -50° une quantité équimolaire de triphénylphosphine;¹³ ceci conduit à isoler par chromatographie liquide (voir partie expérimentale) les seuls alkyldène-1 cyclopropanols 1c-4c (rendement 60% en produit isolé après chromatographie sur colonne) (Schéma 2, voie A), aisément identifiés par comparaison avec un échantillon authentique (2c, 3c^{14a}) ou par analyse spectrale (pour 1c il s'agit d'un mélange Z:E).

L'oxydation photosensibilisée des oléfines d'accès facile que sont devenus les alkyldène-cyclopropanes 1a-4a, conduite dans un milieu neutre et dans des conditions très douces, constitue donc une voie d'accès

très simple aux alkyldène-1 cyclopropanols c, peu stables en milieu acido-basique parce que facilement transposés en cyclobutanones, et dont la synthèse requiert généralement une étape de cyclisation d'alcooates $\alpha\alpha'$ -dibromés de faible rendement.¹⁴

Si l'on omet le traitement du produit réactionnel à -50° par l'agent réducteur (PPh₃) avant réchauffement, on note dans chaque cas la formation de deux nouveaux types de produits issus des hydroperoxy-1 alkyldène-cyclopropanes b formés: les β' -hydroxy α -énones d et les α,α' -diénones e (Schéma 2). Les proportions sont déterminées par pesée des fractions de chromatographie sur colonne; 1b donne 1d:1e = 3:2; 2b donne 2d:2e = 1:1; 3b donne 3d:3e = 7:3; et 4b donne 4d:4e = 4:1.

Les diénones e, apparemment produits de déshydratation des β' -hydroxy α -énones d proviennent en fait d'une réaction compétitive à celle qui forment ces dernières. En effet celles-ci placées dans les conditions de la photo-oxygénation, se révèlent parfaitement stables. En fait, on obtient la déshydratation de d en e par un

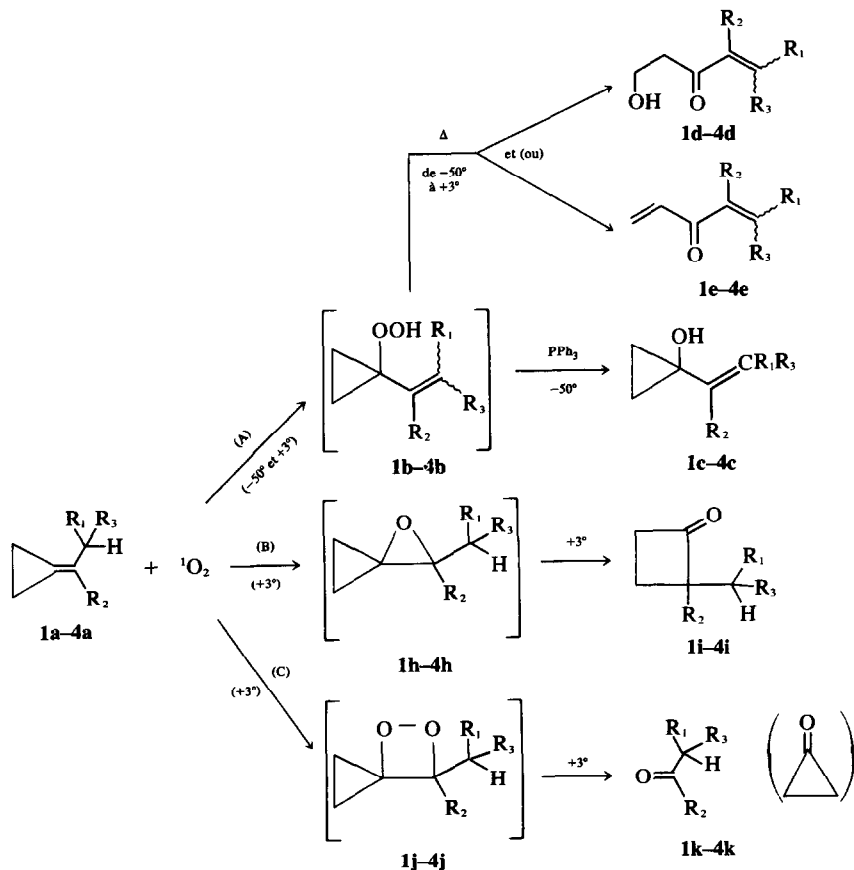


Schéma 2. Photo-oxygénation des alkyldène-cyclopropanes 1a-4a à -50° (voie A) et à +3° (voies A, B, et C).

† La mise en évidence indirecte du passage par un intermédiaire dioxétane 1j-4j sera rapportée ultérieurement.

reflux de 24 heures dans l'éther en présence de dicyclohexylcarbodiimide.

On a constaté également que, seule est formée la β' -hydroxy α -énone **d** sans diénone **e**, lorsqu'on ajoute 5% de pyridine au photolysat à -50° , c'est à dire à l'hydroperoxyde **b** et qu'on ramène le mélange réactionnel à la température ordinaire. Ce résultat est compatible avec une rupture homolytique de la liaison O-OH dans **b** et une isomérisation du radical cyclopropyloxy ainsi formé en radical allyloxy, dans laquelle la pyridine, par son effet de cage,¹⁵ favorise alors la recombinaison des radicaux en hydroxycétone **d** plutôt que leur évolution vers la diénone **e** (Schéma 3).

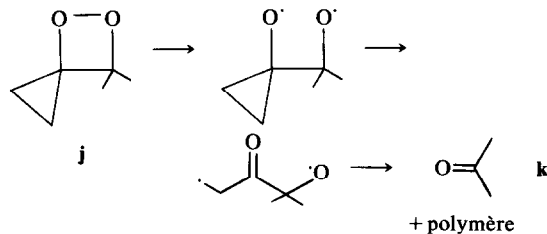
Compte tenu de la très faible valeur de l'énergie de la liaison O-O (<35 kcal mole⁻¹), sa rupture homolytique est souvent avancée lors de transpositions d'hydroperoxydes (voir¹⁶ par exemple). On retrouve ici une analogie entre le comportement des hydroperoxydes **b** et celui des cyclopropanols lors de la nitrosation photochimique¹⁷ et lors de l'oxydation par les sels de chrome,¹⁸ réactions connues comme mettant en jeu l'isomérisation d'un radical cyclopropyloxy en radical allyloxy.¹⁹

Cette transformation **b** \rightarrow **d** est une nouvelle voie d'accès aux β' -hydroxy α -énone et par conséquent aux α,α' -diénone **e**, pour lesquelles aucune méthode simple de synthèse satisfaisante ne semble avoir été rapportée jusqu'ici.

Photo-oxygénation des alkylidèncyclopropanes **1a-4a** à 3° en solution acétone-pyridine (95:5)

Afin de connaître le rôle de la température sur la nature des intermédiaires formés dans l'oxygénation

†On devrait alors s'attendre à la formation simultanée de l'alkylcétone **k** et de la cyclopropanone. Or, toutes les tentatives de piégeage de celle-ci par les alcools ont été négatives. En fait sa formation est peu vraisemblable, car la rupture homolytique de la liaison O-O²¹ de **1j-4j** créant d'un côté la cétone **k** effectivement obtenue, devrait fournir de l'autre côté un radical cyclopropyloxy particulièrement apte à l'ouverture en radical allyloxy et non pas à la fragmentation en cyclopropanone.



Il est également possible que soit effectivement formée la cyclopropanone ou son hémicétal, qui réagirait aussitôt avec l'oxygène fondamental; de telles réactions sont en effet connues.^{22,23}

photosensibilisée, on a effectué la réaction à 3° ; à cette température on peut en outre user d'un filtre photochimique constitué d'une solution de chromate de potassium permettant d'éliminer les radiations inférieures à 530 nm. L'étude du mélange réactionnel ramené à la température ordinaire montre l'absence d'hydroperoxydes **b** (test à l'iode négatif) mais la présence dans chaque cas de trois types de composés (voir Schéma 2): les cétones (**1k-4k**), les cyclobutanones (**1i-4i**) et les β' -hydroxy α -énone (**1d-4d**) (Tableau 1). Leurs structures ont été aisément déterminées soit par comparaison de leurs spectres à ceux d'échantillons authentiques (cas de **1k-4k**), soit par synthèse univoque (cas de **1i-4i**), soit par analyse spectroscopique (cas de **1d-4d**).

Tableau 1. Photo-oxygénation des alkylidèncyclopropanes **1a-4a** en solution acétone-pyridine (95:5) à 3°

Produits Oléfines	Vitesse de réaction†	Rendement global	Proportions		
			k	i	d
1a	1	60	10	11	79‡
2a	1.65	70	7	10	83
3a	0.55	80	8	16	76
4a	0.96	70	10	30	60

†Rapport des temps de demi-réaction.

‡Mélange Z-E (70:30).

Les β' -hydroxy α -énone **1d-4d** sont issues de l'isomérisation des hydroperoxydes **1b-4b**, instables à 3° (voir ci-dessus).

Les cyclobutanones **1i-4i**, formées en quantité non négligeable (10-30%), proviennent vraisemblablement du réarrangement in situ, maintenant bien connu,^{14,20} des oxaspiropentanes **1h-4h**. Ceux-ci, comme l'ont montré Bartlett et Ho dans la photo-oxygénation du binorbornylidène-7:7',^{4c} proviennent sans doute de l'action de 1O_2 sur les oléfines **1a-4a**.

D'autre part la mise en évidence, dans les produits, des alkylcétone **1k-4k** implique aussi a priori la formation intermédiaire des dioxtannes **1j-4j** (voir Schéma 2); on connaît en effet la fragmentation thermique aisée de ceux-ci en deux produits carbonylés.^{1a}†

CONCLUSION

La photo-oxygénation des alkylidèncyclopropanes présente un intérêt synthétique indéniable puisque trois types de composés peuvent être préparés de façon univoque, en milieu neutre, avec des rendements supérieurs à 50%, en deux étapes à partir de la cétone adéquate, par simple variation des conditions opératoires (Schéma 4).

Ce sont les alkenyl-1 cyclopropanols **c**, quand la

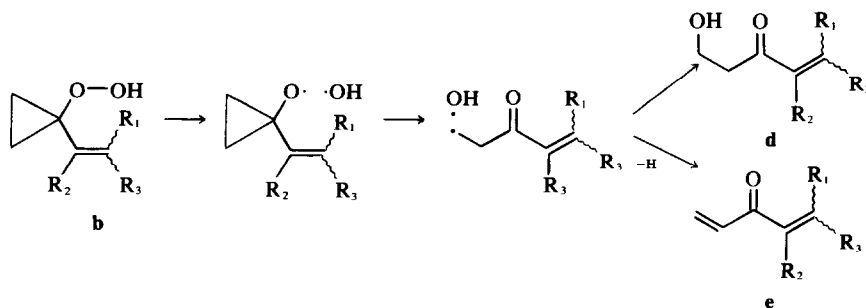


Schéma 3.

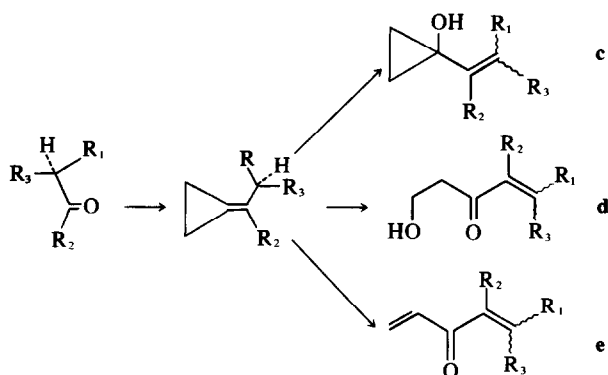


Schéma 4.

photo-oxygénation est conduite à -50° en solution dans l'acétone et suivie d'un traitement à la même température du mélange réactionnel par la triphénylphosphine; les β' -hydroxy α -énonnes **d** quand on effectue la même photo-oxygénation en solution acétone + pyridine à 3° (ou, avec un meilleur rendement, à -50°) celle-ci étant alors suivie d'un réchauffement sans traitement par la triphénylphosphine; et les α, α' -diénonnes **e** quand la photo-oxygénation conduite dans l'acétone à -50° au à $+3^{\circ}$ est suivie d'un traitement du mélange réactionnel par le dicyclohexylcarbodi-imide.

La formation ici postulée, selon les conditions opératoires, des hydroperoxydes, des dioxétannes et des époxydes, par photo-oxygénation d'oléfinés semble le premier cas signalé. On note aussi l'orientation et la sélectivité remarquables des réactions conduisant respectivement aux hydroperoxydes d'une part, aux dioxétannes, aux époxydes et aux hydroperoxydes d'autre part, par simple effet de température. Cet effet devrait aider à l'élucidation du mécanisme de fixation de 1O_2 dans la formation des hydroperoxydes: soit processus du type "ene reaction", soit intervention d'un intermédiaire de type perepoxyde (voir^{1a}); ce sera l'objet d'un prochain mémoire.

PARTIE EXPERIMENTALE

La structure de tous les composés synthétisés ou examinés a été déterminée IR, UV, RMN et SM ou par comparaison avec des échantillons authentiques. Les pourcentages des divers produits ont été déterminés, à chaque fois, par pesée des fractions de chromatographie liquide. Tous les produits nouveaux ont donné une analyse élémentaire satisfaisante.

Préparation des alkylidénecyclopropanes 1a-4a

1a-4a ont été préparés selon la méthode générale¹⁰ à partir de 0.1 mole de cétone et du bromure de bromo-3 propyltriphénylphosphonium. (a) *Diéthyl-4,4-méthylèncyclopropane 1a*: Eb $105^{\circ}/760$ torr. Rendement 70%. IR (film) (cm^{-1}): $\nu_{\text{C-H}}$ 3030 et 2950, $\nu_{\text{C-C}}$ 1765. RMN (CCL_4) δ (ppm): 2.06 (q, J = 7 Hz, 4H); 1.05 (t, J = 7 Hz, 6H); 0.92 (t, J = 0.4 Hz, 4H). Masse M^+ : 110, *m/e* 95, 81, 79, 68, 67, 57, 56, 55, 53, 41. (b) *Cyclopropylidénecyclopentane 2a*: Eb $69^{\circ}/57$ torr. Rendement 65% déjà décrit.¹¹ (c) *Cyclopropylidénecyclohexane 3a*: Eb $66^{\circ}/20$ torr. Rendement 70% déjà décrit.¹¹ (d) *Méthyl-4 cyclopropyl-4 méthylèncyclopropane 4a*: Eb $55^{\circ}/45$ torr. Rendement 70%. IR (film) (cm^{-1}): $\nu_{\text{C-H}}$ 3070, 3030, 3000 et 2950; $\nu_{\text{C-C}}$ 1770. RMN (CCL_4) δ (ppm): 1.65 (q, J = 0.4 Hz, 3H); 1.1 à 1.6 (m, 1H); 0.95 (m, 4H); 0.58 et 0.48 (s, 4H). Masse: M^+ 108; *m/e* 93, 91, 79, 65, 51.

Photo-oxygénation des alkylidénecyclopropanes 1a-4a

L'appareillage est analogue à celui décrit dans.^{1a} L'irradiation est effectuée à l'aide d'une lampe à halogène Sylvania DXX 800W alimentée sous 150 V, puissance émise 500W. Le sensibilisateur

utilisé est l'éosine; concentration 5×10^{-5} mole; concentration en oléfine: 8×10^{-3} mole pour 100 cm^3 de solution. Le réacteur est maintenu à la température désirée par circulation d'un fluide réfrigérant: éthanol à -50° (le réacteur plonge alors dans un bain lui-même maintenu à -50°); solution aqueuse de chromate de potassium (2%) à 3° . L'évolution de la réaction est suivie par mesure volumétrique de l'oxygène absorbé.

Préparation des alkenyl-1 cyclopropanols 1c-4c

La photo-oxygénation des alkenylidénecyclopropanes **1a-4a** est effectuée à -50° (8×10^{-3} mole dans 100 cm^3 d'acétone). On ajoute après absorption du volume calculé d'oxygène (190 cm^3 à 20°), 1.95 g (8×10^{-3} mole) de triphénylphosphine dissout dans 10 cm^3 d'acétone et refroidi à -50° . On maintient 10 min à cette température avant de laisser revenir à 20° . On distille alors le solvant sous vide et le résidu est chromatographié (silice 25 g—éluant éther sulfurique 10%—éther de pétrole 90%). Les alkenyl-1 cyclopropanols **1c-4c** sont ainsi isolés avec un rendement voisin de 60% (et il y a environ 90% d'oxyde de triphénylphosphine qui est formé dans chaque cas).

(a) (*Pentène-3*)yl-3 cyclopropanol **1c**. On obtient le mélange des isomères *Z-E* non séparés par chromatographie sur silice (rapport 70-30). IR (CCL_4) (cm^{-1}): bandes O-H à 3580 (OH libre), à 3440 et 3350 (OH liés). RMN (CCL_4) δ (ppm): 5.35 (q, J = 6 Hz, 1H); 2.85 (m, 1H); 2.1 (m, 2H); 1.8 (isomère *Z*) et 1.65 (isomère *E*) (d, J = 6 Hz, 3H); 0.5 à 1 (m, 4H). Masse: M^+ 126. (b) *Cyclopenténylcyclopropanol 2c* et *cyclohexénylcyclopropanol 3c*, préalablement décrits,¹⁴ sont identifiés par comparaison à des échantillons authentiques. (c) *Cyclopropyl-1' vinyl-1 cyclopropanol 4c*. IR (CCL_4) (cm^{-1}): bandes OH à 3570 (OH libre), à 3450 et 3380 (OH lié). RMN (CCL_4) δ (ppm): 4.95 (m, 1H); 4.55 (m, 1H); 3.7 (m, 1H); 0.85 (s, 4H); 0.2 à 1.3 (m, 5H). Masse: M^+ 124; *m/e* 123, 109, 95, 91, 85, 67, 57, 56, 55, 43, 41.

Préparation des β' -hydroxy- α -énonnes 1d-4d

La photo-oxygénation des alkylidénecyclopropanes **1a-4a** est conduite comme précédemment avec les mêmes quantités à -50° ; après absorption de la quantité calculée d'oxygène on ajoute 5 cm^3 de pyridine et on laisse revenir à la température ambiante. Les solvants sont distillés au rotavapor et le résidu est repris par 50 cm^3 d'éther, traité au noir animal, puis filtré, et l'éther éliminé par distillation. Le β' -hydroxy α -énone est alors purifiée par chromatographie (silice 20 g; éther-éther de pétrole 40-60). Les rendements sont voisins de 60% comme ceux observés pour les alkenyl-1 cyclopropanols. (a) *Hydroxy-1 éthyl-4 héténe-4 one-3 1d*. On obtient le mélange des isomères *Z-E* (70-30) non séparés par chromatographie sur silice. IR (CCL_4) (cm^{-1}): 3450 (OH intra), 1680 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1655 ($\nu_{\text{C=C}}$). RMN (CCL_4) (ppm): 6.7 (J = 7 Hz, isomère *E*) et 5.65 (J = 6 Hz, isomère *Z*) (q, 1H); 3.3 (m, 1H); 3.8 (t, J = 6 Hz, 2H); 2.8 (t, J = 6 Hz, 2H); 2.2 (q, J = 8 Hz, 2H); 1.9 (isomère *E*) et 1.85 (isomère *Z*) (d, J = 6 Hz, 3H); 1.03 (t, J = 8 Hz, 3H). Masse: M^+ 142. (b) *Hydroxyéthylcyclopenten-1 yl cétone 2d*. IR (CCL_4) (cm^{-1}): 3560 (OH lié), 1650 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1600 ($\nu_{\text{C=C}}$). RMN (CCL_4) δ (ppm): 6.7 (m, 1H); 5.92 (m, 1H); 3.72 (t, J = 6 Hz, 2H); 2.78 (t, J = 6 Hz, 2H); 2.50 (m, 4H); 1.87 (m, 2H). Masse: M^+ 140; *m/e* 122, 96, 95, 67, 41. UV $\lambda^{\text{éthanol}}$ = 240 nm (ϵ 6900). (c)

Hydroxyéthylcyclohexen-1 yl cétone 3d. IR (CCl₄) (cm⁻¹): 3560 (OH lié), 1650 (ν_{C=O}), 1600 (ν_{C=C}). RMN (CCl₄) δ (ppm): 6.9 (m, 1H); 3.78 (t, J = 5.5 Hz, 2H), 3.3 (m, 1H); 2.8 (t, J = 5.5 Hz, 2H); 2.25 (m, 4H); 1.65 (m, 4H). Masse: M⁺ 154; m/e 109, 81, 79, 53, 43. UV λ^{éthanol}: 233 nm (ε 6500). (d) *Hydroxyl-1 cyclopropyl-4 pentène-4 one-3 4d*. IR (CCl₄) (cm⁻¹): 3550 (OH lié), 1660 (ν_{C=O}), 1620 (ν_{C=C}). RMN (CCl₄) (ppm): 5.85 (s, 1H); 5.35 (s, 1H); 4.05 (m, 1H); 3.82 (t, J = 6 Hz, 2H); 2.88 (t, J = 6 Hz, 2H); 0.3 à 2.3 (m, 5H). Masse: M⁺ 140; m/e 96, 95, 94, 78, 73, 67, 55, 53, 43, 41.

Préparation des α,α'-diénones 1e-4e

La photo-oxygénation des oléfines 1a-4a est effectuée à -50° comme ci-dessus, puis le mélange réactionnel laissé revenir à la température ambiante sans y avoir ajouté de pyridine. Le solvant est distillé et le résidu est repris par 50 cm³ d'éther, traité au noir animal puis filtré. On ajoute une quantité stoechiométrique de dicyclohexylcarbodi-imide (1.65 g), 10 mg de CuCl et on porte à reflux 24 h.²⁴ Après filtration et élimination de l'éther par distillation on obtient les α,α'-diénones pures par distillation ou CPV (Rdt 60% en produits isolés).

(a) *Ethyl-4 hexadiène-1,4 one-3 1e*. Les deux isomères Z + E sont séparés par chromatographie en phase vapeur (colonne SE 30 de 4 m à 140°, gaz vecteur H₂, débit 60 cm³/min). On obtient: l'isomère Z au bout de 12 min de temps de rétention. IR (film) (cm⁻¹): 1650 (ν_{C=O}), 1600 (ν_{C=C}). RMN (CCl₄) δ (ppm): 5.3 à 6.7 (m, 4H); 2.15 (q, J = 6 Hz, 2H); 1.65 (d, J = 7 Hz, 3H); 0.98 (t, J = 6 Hz, 3H). Masse: M⁺ 124; m/e 109, 95, 81, 69, 55. L'isomère E au bout de 16 min de temps de rétention. IR (film) (cm⁻¹): 1650 (ν_{C=O}), 1600 (ν_{C=C}). RMN (CCl₄) δ (ppm): 5.4 à 7 (m, 4H); 2.25 (q, J = 6 Hz, 2H); 1.90 (d, J = 7 Hz, 3H); 0.98 (t, J = 6 Hz, 3H). Masse: M⁺ 124; m/e 109, 97, 95, 81, 69, 67, 55. (b) *Cyclopent-1 yl vinylcétone 2e*. IR (film) (cm⁻¹): 1650 (ν_{C=O}), 1600 (ν_{C=C}). RMN (CCl₄) δ (ppm): 4.45 à 7.05 (m, 4H); 2.6 (m, 4H); 1.92 (m, 2H). Masse: M⁺ 122; m/e 95, 79, 67, 66, 65, 55, 41. UV λ^{éthanol}: 260 nm (ε, 11,000). (c) *Cyclohexen-1 yl vinylcétone 3e*, déjà décrite.²⁵ (d) *Cyclopropyl-2 pentadiène-1,4 one-3 4e*. IR (film) (cm⁻¹): 1665 (ν_{C=O}), 1600 (ν_{C=C}). RMN (CCl₄) (ppm): 5.5 à 7.3 (m, 3H); 5.7 (s, 1H); 5.35 (s, 1H); 1.5 à 2 (m, 1H); 0.3 à 1 (m, 4H). Masse: M⁺ 122; m/e 121, 109, 97, 95, 79, 67, 55, 41.

Photo-oxygénation des alkylidèncyclopropanes 1a-4a à 3°

Les photo-oxygénations sont effectuées dans le mélange acétone-pyridine (95:5). Après absorption de la quantité calculée d'oxygène la réaction s'arrête. Le mélange réactionnel est concentré lentement sous vide et la partie volatile récupérée. Une distillation de celle-ci à la pression atmosphérique permet alors d'isoler les alkylcétones k identifiées par comparaison de leurs spectres à ceux d'échantillons témoins. Le résidu non volatil issu de la concentration sous vide est traité au noir animal après dilution dans 50 cm³ d'éther. Après filtration, l'éther est distillé sous vide et le résidu séparé par chromatographie sur 20 g de silice (éluant éther-éther de pétrole 30:70). On isole deux fractions. Rendement total 70% des cyclobutanones 1i-4i et des β'-hydroxy α-énones 1d-4d (voir Tableau 1). (a) *Diéthyl-2,2 cyclobutanone 1i*. IR (CCl₄) (cm⁻¹): 1785 (ν_{C=O}). RMN (CCl₄) δ (ppm): 0.90 (t, J = 6 Hz, 6H); 1.35 à 2.00 (m, 6H); 2.85 (t, J = 8 Hz, 2H). Masse: M⁺ 126; m/e 108, 98, 83, 69, 55. (b) *Spiro[3.4]octanone-1 2i* et *spiro[3.5]nonanone-1 3i*, déjà décrites.²⁰ (c) *Cyclopropyl-2 méthyl-2 cyclobutanone 4i*. IR (film) (cm⁻¹): 1770 (ν_{C=O}). RMN

(CCl₄) δ (ppm): 2.80 (t, J = 7 Hz, 2H); 1.70 (m, 2H); 1.20 (s, 3H); 0.2 à 1.15 (m, 5H). Masse: M⁺ 124; m/e 96, 82, 81, 68, 67.

REFERENCES

- ^{1a}R. W. Denny et A. Nickon, *Org. Reactions* **20**, 113 (1973); ^bC. S. Foote, *Accounts Chem. Res.* **1**, 104 (1968); *Pure Appl. Chem.* **27**, 635 (1971).
- ²D. R. Kearns, *Chem. Rev.* **71**, 395 (1971).
- ³C. S. Foote et J. W. P. Lin, *Tetrahedron Letters* 3267 (1968); J. Huber, *Tetrahedron Letters* 3271 (1968); G. Rio et J. Berthelot, *Bull. Soc. chim. Fr.*, **10**, 3609 (1969); R. S. Atkinson, *Chem. Comm.* 177 (1970); J. J. Basselier et J. P. Leroux, *C.R. Acad. Sci.* **270**, 1366 (1970); S. Mazur et C. S. Foote, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 3225 (1970); P. D. Bartlett et A. P. Schaap, *Ibid.* **92**, 3223 et 6055 (1970); G. Rio et J. Berthelot, *Bull. Soc. chim. Fr.* 3555 (1971); 822 (1972); W. Adam et J. C. Liu, *Chem. Comm.* 73 (1972); W. Ando, J. Suzuki, J. Arai et T. Migita, *Chem. Comm.* 477 (1972); *Tetrahedron* **29**, 1507 (1973); W. Ando, K. Watanabe, J. Suzuki et T. Migita, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 6766 (1974); C. S. Foote, A. A. Dzakpasu et J. W. P. Lin, *Tetrahedron Letters* 1247 (1975).
- ^{4a}C. W. Jefford et A. F. Boschung, *Helv. Chim. Acta* **57**, 2257 (1974); ^bA. P. Schaap et G. R. Faler, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 3381 (1973); ^cP. D. Bartlett et M. S. Ho, *Ibid.* **96**, 627 (1974).
- ⁵N. M. Hasty et D. R. Kearns, *Ibid.* **95**, 3380 (1973); W. Ando, K. Watanabe, J. Suzuki et T. Migita, *Ibid.* **96**, 6766 (1974); I. Saito et T. Matsuura, *Chem. Letters* 1169 (1972).
- ⁶R. L. Kenney et G. S. Fisher, *J. Org. Chem.* **28**, 3509 (1963).
- ⁷K. R. Kopecky et H. J. Reich, *Can. J. Chem.* **43**, 2265 (1965).
- ⁸I. R. Politzer et G. W. Griffin, *Tetrahedron Letters* 4775 (1973).
- ⁹D. W. Turner, *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, Wiley-Interscience, New York (1970).
- ¹⁰K. Utimoto, M. Tamura et K. Sisido, *Tetrahedron* **29**, 1169 (1973).
- ¹¹E. S. Schweizer, C. J. Berninger et J. G. Thompson, *J. Org. Chem.* **33**, 336 (1968).
- ¹²H. Simmons, E. P. Blanchard et H. D. Hartzler, *Ibid.* **31**, 295 (1966).
- ¹³J. A. Sousa et A. L. Bluhm, *J. Org. Chem.* **25**, 108 (1960).
- ¹⁴J. Salaun, B. Garnier et J. M. Conia, *Tetrahedron* **30**, 1413 (1974).
- ¹⁵C. Reichardt, *Effets de Solvant en Chimie Organique*, Ed. Flammarion, Paris (1971).
- ¹⁶E. S. Gould, *Mechanism and Structure in Organic Chemistry*. Holt, Rinehart & Winston, New York (1966).
- ¹⁷P. Kabasakalian et E. R. Tournley, *J. Org. Chem.* **27**, 2918 (1962).
- ¹⁸A. M. Martinez, G. E. Cushmac et J. Rocvek, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 6502 (1975).
- ¹⁹T. A. B. M. Bolsman et Th. J. de Boer, *Tetrahedron* **31**, 1019 (1975).
- ²⁰J. M. Conia et M. J. Robson, *Angew. Chem. Intern. Ed.* **14**, 473 (1975).
- ²¹W. Ando, J. Suzuki, T. Arai et T. Migita, *Tetrahedron* **29**, 1507 (1973); W. H. Richardson, F. C. Montgomery, P. Slusser et M. B. Yelvington, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 2819 (1975).
- ²²N. J. Turro, P. A. Leermakers, H. R. Wilson, D. C. Neckers, G. W. Byers et G. F. Vesley, *Ibid.* **87**, 2613 (1965).
- ²³D. A. Gibson et C. H. Depuy, *Tetrahedron Letters* 2203 (1969); B. H. Bakker, G. J. A. Schilder, T. R. Bok, H. Steinberg et T. J. de Boer, *Tetrahedron* **29**, 93 (1973).
- ²⁴C. Alexandre et F. Rouessac, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1837 (1971).
- ²⁵E. A. Braude et J. A. Coles, *J. Chem. Soc.* 1430 (1952).