

THERMOLYSE ET PHOTOLYSE DE CETONES NON SATUREES—XXVIII

DOUBLE THERMOCYCLISATION DES BIS(BUTENE-3' YL)-3,3- ET BIS(BUTYNE-3' YL)-3,3-CYCLOPENTANONES: [3.3.3]PROPELLANONES FONCTIONNALISEES EN 2,8,9^{a,b}

J. DROUIN, F. LEYENDECKER et J. M. CONIA*

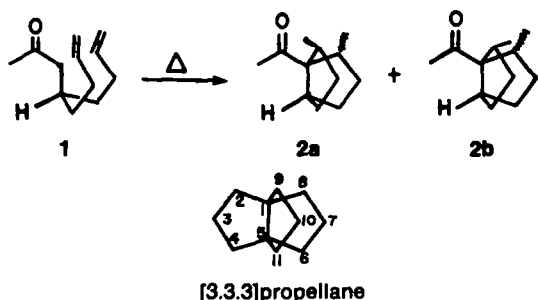
Laboratoire des Carbocycles,^c Université de Paris-Sud, Bâtiment 420, 91405 Orsay, France

(Received in France 9 April 1979)

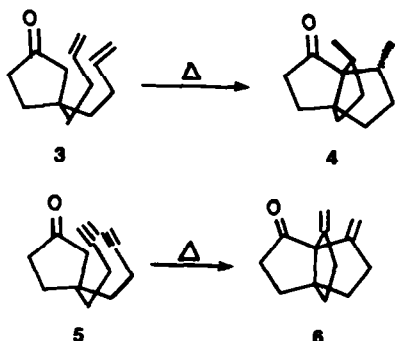
Résumé—Deux $\beta\beta$ -dialcényl- et $\beta\beta$ -dialcynyl-cyclopentanones 3 et 5 ont été synthétisées à l'aide des méthyl et *t*-butyl magnésiocuprates mixtes $R_2MeCu(MgX_2)$ et $R_2t-BuCu(MgX_2)$ où R est la chaîne hydrocarbonée non saturée; leur cyclisation thermique conduit à des [3.3.3]propellanonnes fonctionnalisées en 2, 8 et 9.

Abstract—Two $\beta\beta$ -dialkenyl- and $\beta\beta$ -dialkynyl-cyclopentanones 3 and 5 were synthesised using mixed methyl or *t*-butyl magnesiocuprates $R_2MeCu(MgX_2)$ and $R_2t-BuCu(MgX_2)$, where R is the alkenyl or alkynyl residue. Their thermal cyclisation leads to 2,8,9-functionalised [3.3.3]propellanonnes.

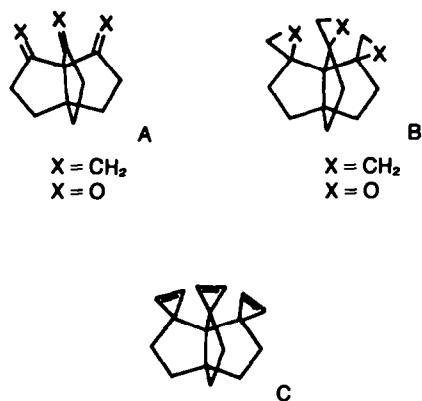
La double thermocyclisation de la (butène-3' yl)-4 octène-7 one-2 1 en les deux acétylperhydropentalènes 2a et 2b a été décrite dans le précédent mémoire;¹ elle laisse prévoir la possibilité de synthétiser par chauffage de dialcényl-3,3 cyclopentanones adéquates les propellanonnes, par exemple la [3.3.3]propellanonne 4 à partir de 3. On peut même envisager la synthèse de



propellanes plus intéressants tels que les [3.3.3]propellanes fonctionnalisés en 2, 8 et 9, tels que 6, par thermocyclisation de la diynone 5.

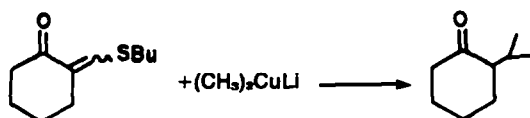


L'objet de ce mémoire est donc la préparation des deux cyclopentanones 3 et 5 et leur double thermocyclisation. La réalisation de cet objectif nous ouvre ainsi une voie d'accès aux propellanes présentant des interactions orbitales du plus haut intérêt, tels que A, B, C.



Synthèse de la bis (butène-3' yl)-3,3 cyclopentanone 3 et de la bis (butyne-3' yl)-3,3 cyclopentanone 5

Le problème est ici la fixation sur le carbone 3 de la cyclopentanone de deux chaînes butényles et butynyles respectivement. Quand ce travail a commencé, la seule dialkylation connue de ce type était la β -diméthylation de la butylthiométhylène-2 cyclohexanone par le diméthyl lithiocuprate.²



*Ce travail recouvre en partie la thèse de Doctorat d'Etat de J. Drouin, Paris 1976, No. CNRS 1767.

^bPour une communication préliminaire, voir Réf. 15.

^cEquipe de Recherche Associée au CNRS.

L'application de cette réaction à la synthèse des cétones 3 et 5 a nécessité préalablement la préparation de

la butylthio-3 cyclopentène-2 one 7 non encore décrite; on l'a obtenue selon la séquence ci-après (Schéma 1):

dement en 3 n'est alors que de 50% vu la difficulté de son isolement à cause de la présence de quantités considér-

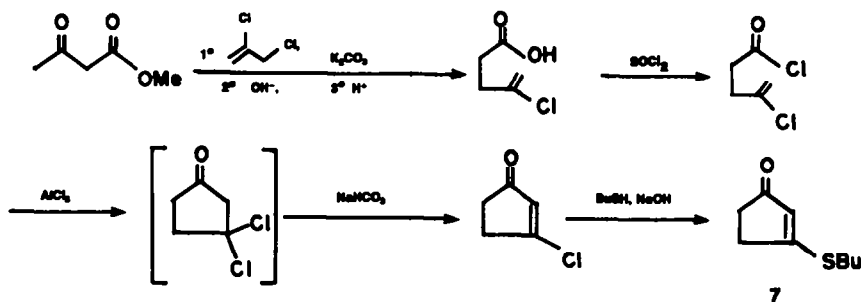
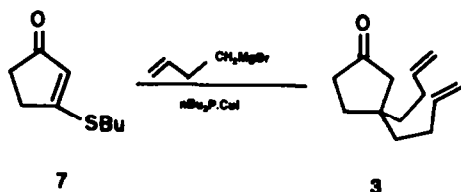


Schéma 1.

L'acétylacétate de méthyle a été alkylé par le dichloro-2,3 propène³ et le produit saponifié; l'acide obtenu a été converti en chlorure d'acide, qui par réaction de Friedel et Crafts interne, suivie de déchlorhydratation⁴ a donné le chloro-3 cyclopenténone. La substitution du chlore par le groupe butylthio a été alors obtenue par la méthode classique (BuSNa + benzène, à 60°)⁵ ou mieux dans des conditions plus douces (BuSH, soude aq. N/l, THF, à -20°) (Rdt en 7:92%).

Double buténylation de la butylthio-3 cyclopentène-2 one-1 7

Vu la difficulté de la préparation du lithien $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Li}$, on a tenté la double buténylation de l'énone 7 avec le magnésien correspondant $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{MgBr}$ en présence du complexe $n\text{Bu}_3\text{P}-\text{CuI}$.⁶



Il a été constaté qu'une telle réaction complète 7 → 3 nécessite 5.5 et 6 équivalents respectivement de magnésien et de complexe par rapport à l'énone 7; le ren-

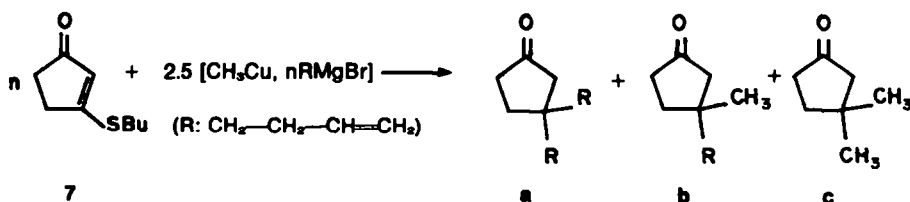
ables de phosphine. D'autre part la nécessité d'utiliser un large excès de magnésien (2.75 fois la quantité théorique) ôte aussi beaucoup d'intérêt à la méthode.

On a donc utilisé une méthode nouvelle, mise au point à cette occasion, et qui a été publiée ailleurs.⁷ Elle consiste dans l'emploi de méthyl-magnésio cuprates mixtes $\text{R}(\text{CH}_3)\text{CuMgBr}$, préparés par mélange du méthyl-cuivre et du magnésien RMgBr (ici $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{MgBr}$). Ces magnésio cuprates $\text{R}(\text{CH}_3)\text{CuMgBr}$, au contact d'autres molécules de magnésien RMgBr , donnent naissance à au moins une nouvelle espèce du type $\text{R}_n(\text{CH}_3)\text{Cu}(\text{MgBr})_n$ qui, avec les énonés, donne essentiellement l'addition-1,4, le groupe transféré étant sélectivement le groupe R.

Le Tableau 1 rassemble les résultats de la réaction de l'énone 7 avec les espèces $[(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n(\text{CH}_3)\text{Cu}(\text{MgBr})_n]$ en fonction des proportions en $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{MgBr}$ et CH_3Cu et en fonction du solvant. La formation d'aucun alcool d'addition-1,2 n'a été constatée; seules sont présentes dans le produit réactionnel les trois cétones de double addition-1,4: les diméthyl-2,2-, dibutényl-2,2- et méthyl-2 butényl-2 cyclopentanones.

Dans les essais I et II l'espèce active est le cuprate $[(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)(\text{CH}_3)\text{CuMgBr}]$ et le transfert du butényle n'est pas assez sélectif pour être intéressant. Mais quand on augmente la proportion en magnésien l'espèce active devient d'abord $[(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$

Tableau 1. Sélectivité de transfert de la chaîne butényle dans la réaction de CH_3Cu , $n\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{MgBr}$ avec la cyclopenténone 7 en fonction des proportions en méthylcuivre et en magnésien et en fonction du solvant

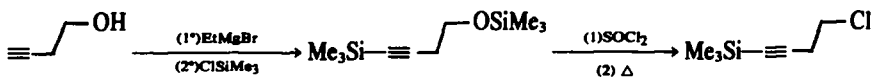


| Essais | n | Solvant | Produits (%) | | | % de transfert de | |
|--------|---|-----------------------|--------------|----|----|-------------------|---------|
| | | | a (3) | b | c | butényle | méthyle |
| I | 1 | THF/Et ₂ O | 58 | 37 | 5 | 76 | 24 |
| II | 1 | Et ₂ O | 84 | 13 | <3 | 90 | 10 |
| III | 2 | Et ₂ O | 90 | 9 | <1 | 94 | 6 |
| IV | 3 | Et ₂ O | 92 | 7 | <1 | 96 | 4 |

$\text{CH}_2)_2(\text{CH}_3)\text{Cu}(\text{MgBr})_2]$ qui présente une meilleure sélectivité de transfert du butényle. Et, dans l'essai IV, où l'espèce active est principalement $[(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2(\text{CH}_3)\text{Cu}(\text{MgBr})_2]$, on obtient 96% de transfert du butényle. La cyclopentanone **3** est ainsi préparée avec un rendement de 64% par rapport à l'énone **7**.

Double butynylation de la butylthio-3 cyclopentène-2 one

La fixation sur une énone, par des réactions magnésiennes, de deux chaînes comportant une triple liaison à leur extrémité, a nécessité préalablement la protection du groupe terminal $\equiv\text{C}-\text{H}$. Partant du butyn-3 ol-1 on est passé au dérivé disilylique correspondant, puis, de là, par réaction avec le chlorure de thionyle suivie d'un chauffage, au chlorure de butynyle à H acétylénique bloqué, aisément convertible, dans le THF, en dérivé magnésien.



Pour réaliser la double fixation de la chaîne acétylénique en position β de l'énone **7**, on a mis à profit deux remarques signalées précédemment,⁷ à savoir que si dans la réaction de l'espèce $[\text{MeCu}$, n équiv. de $\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{MgBr}]$ avec une énone telle que la méthyl-3 cyclohexène-2 one, il y a transfert de méthyle plutôt que transfert de la chaîne en position 3 (1/3-2/3 même avec $n=3$), dans la même réaction avec l'espèce $[\text{MeCu}$, n équiv. de $(\text{CH}_3)_3\text{CMgBr}]$ il y a uniquement transfert de

A partir de **5'**, la régénération des C-H acétyléniques a été obtenue par traitement avec une suspension de KF dans le DMF selon la méthode décrite⁸ (légèrement modifiée par adjonction de 8 moles d'eau par mole de KF). La diynone **5** a été isolée par chromatographie sur SiO_2 et rectification; le rendement est de 83% à partir de **5'**. C'est un liquide incolore qui jaunit rapidement à l'air.

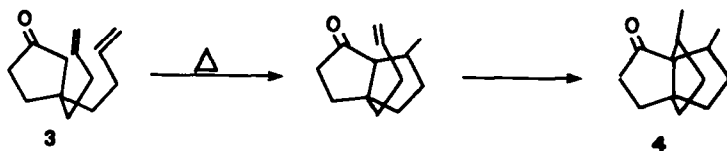
Comportement thermique des cyclopentanones **3** et **5**

Double thermocyclisation de la bis (butène-3' yl)-3,3 cyclopentanone 3. La diénone **3**, en solution à 10% dans la décaline, est chauffée, en ampoule scellée, à 335°; sa disparition est totale après environ deux heures. Le chromatogramme de vapeur du thermolysat présente alors trois nouveaux pics, d'aires relatives 8:1:1. Le produit correspondant au pic principal est seul collecté (Rendement en produit pur CPV: 50%).

C'est un solide blanc F: 73° à odeur camphrée dont les

caractéristiques spectroscopiques sont les suivantes. SM: sa masse est celle de **3** inchangée ($\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$); IR: les bandes de double liaison $-\text{CH}=\text{CH}_2$ de **3** ont disparu, mais la bande $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ d'une cyclopentanone (1730 cm^{-1}) est toujours présente; RMN: il y a disparition des protons oléfiniques de **3**, mais apparition d'un doublet de méthyle d'aire 6.

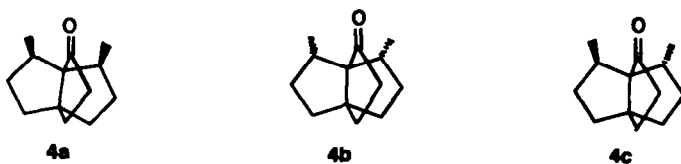
Ces données spectrales indiquent clairement qu'il s'agit du produit doublement cyclisé attendu **4**.



méthyle (100%, même avec $n=3$).

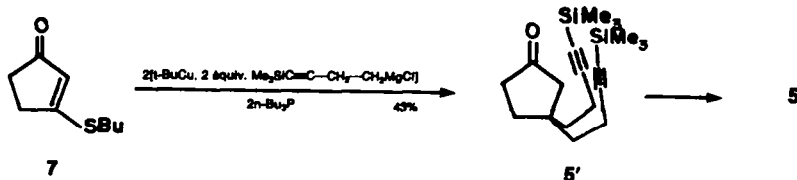
Pour réaliser un transfert sélectif du même groupe butynyle en position 3 de l'énone **7**, on a donc utilisé le magnésiocuprate mixte $t\text{-BuCu}$, n équiv. de $\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-$

Celui-ci peut se présenter sous trois formes diastéréoisomères, selon la stéréochimie des méthyles en **8** et en **9**: deux symétriques (**4a** et **4b**) et une troisième dissymétrique (**4c**). Or en RMN, aucun dédoublement du

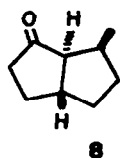


$\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{MgCl}$ obtenu en remplaçant le méthylcuivre par le t -butylcuivre dans la réaction précitée. Avec un tel magnésiocuprate et l'énone **7**, l'addition d'un équivalent de Bu_3P est nécessaire pour obtenir un rendement satisfaisant, que n soit égal à 1 ou 2.

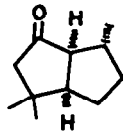
doublet de méthyles n'est observé lorsqu'on change de solvant, permettant d'exclure la structure **4c**. Quant à la forme *méso-trans* **4b**, elle est très improbable compte tenu de la stéréospécificité *cis* ($\text{C}=\text{O}$ et $\text{C}-\text{CH}_3$) constamment observée dans la formation des cycles en **C**,



par thermocyclisation des cétones ϵ -éthyléniques.⁹⁻¹¹ D'ailleurs dans le produit 4 le doublet de méthyles apparaît à 0.95 ppm, valeur proche de celle observée pour le méthyle en 6 de 8 (0.96 ppm), produit de thermocyclisation de la (butène-3' yl)-3 cyclopentanone;¹² par comparaison, dans une cétone épimère telle que 9, le doublet de méthyle apparaît à 1.11 ppm.¹³ Le produit 4 a donc la structure *méso-cis* 4a.



8



9

Ce résultat montre la possibilité de construire des squelettes propellaniques par de telles doubles thermocyclisations.

Double thermocyclisation de la bis (butyne-3' yl)-3 cyclopentanone 5. La cétone 5, en solution à 10% dans la décane, est chauffée à 290° pendant 100 min en tube scellé. L'analyse du thermolysat par CPV indique alors la disparition totale de 5 et l'apparition de trois produits A, B, C qui, séparés sur colonne de silice sont obtenus dans les proportions 9-90-1 respectivement, avec un rendement global de 70%. Le produit majeur, B, est le produit de double cyclisation attendu 6 tandis que C et A sont respectivement le produit de monocyclisation 10 et l'isomère de 6 ayant une double liaison endocyclique à savoir 11. En effet, des spectres IR des produits A, B et C, seul celui de C comporte un bande ν_{C-H} à 3300 cm^{-1} ; ils présentent tous trois les bandes à 3080, 1645 et 900 cm^{-1} caractéristiques du groupement $C=CH_2$; enfin, le spectre de A comporte un bande à 795 cm^{-1} caractéristique d'une double liaison trisubstituée. Quant à leurs spectres de RMN, ils indiquent bien respectivement pour A, B et C, 3, 4 et 2 protons oléfiniques.

une diméthylène-8,9 [3.3.3]propellane-2 6 avec un rendement global 5 \rightarrow 6 de 63%.

CONCLUSION

La double alkylation en β de la butylthio-3 cyclopentène-2 one 7 à l'aide des magnésiocuprates mixtes $CH_3R_2Cu(MgX)_2$ ou $(CH_3)_3CR_2Cu(MgX)_2$ avec $R = CH_2=CH-CH_2-CH_2$ et $R' = (CH_3)_2Si-C\equiv C-CH_2-CH_2$ est une méthode efficace de synthèse des bis (butène-3' yl)-3,3 et bis (butyne-3' yl)-3,3 cyclopentanones 3 et 5 dont l'isomérisation thermique conduit avec un bon rendement à des [3.3.3]propellanes, même fonctionnalisés en 2, 8, 9 (4, 6, 11; voir aussi Refs. 15, 16). Cette réaction constitue l'une des très rares voies d'accès au squelette [3.3.3]propellane, actuellement connues.¹⁷

PARTIE EXPERIMENTALE

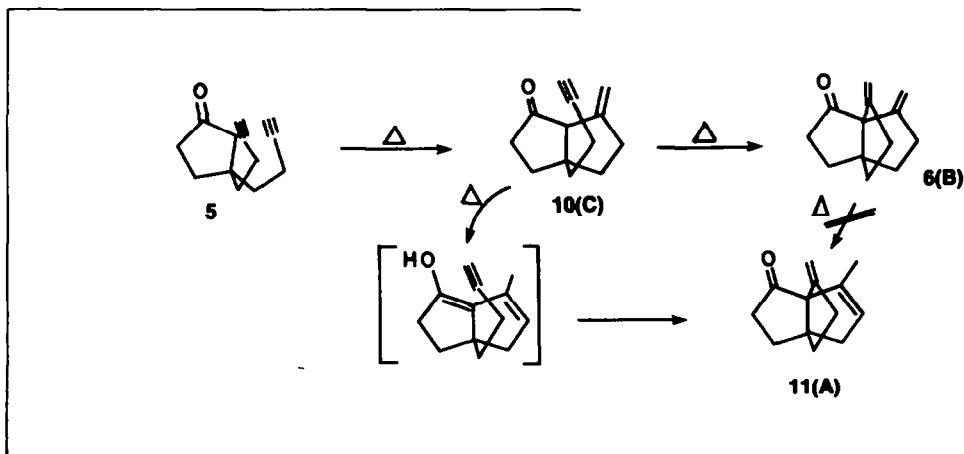
Sauf indication contraire la structure des composés synthétisés ou rencontrés dans ce travail a été confirmée ou déterminée par spectrométries IR (échantillons liquides en film entre deux lames en chlorure de sodium et échantillons solides en solution dans CCl_4), de RMN (à 60 MHz; déplacements chimiques en ppm dans l'échelle δ , le TMS étant pris comme référence interne) et de masse. Tous les nouveaux produits ont donné une analyse élémentaire satisfaisante ou une masse précise exacte.

Techniques de thermocyclisation

Les thermocyclisations étaient conduites sur des échantillons en solution à 10% dans la décane préalablement passée sur une colonne d'alumine basique (activité 1), introduits dans des ampoules de verre pyrex épais scellés sous vide (diamètre intérieur 3 mm, hauteur 18 cm). Le contenu de ces dernières était voisin de 0.8 cm^3 de solution. Elles étaient soumises au chauffage désiré pendant le temps nécessaire dans un bain métallique thermostaté.

Chloro-3 cyclopentène-2 one-1

Du chloro-4 pentène-4 oate d'éthyle préparé selon *Organic Syntheses*³ a été préalablement saponifié par une solution aqueuse de soude; l'acidification a donné l'acide chloro-4 pentène-4 oïque $E_{b,oz}$: 74°, F: 41°, lequel a été converti, par action de $SOCl_2$, en le chlorure d'acide correspondant $E_{b,18}$: 66-68°.



La formation de 10 et de 6 via les énols ne pose pas de problème. Par contre celle de 11 n'a vraisemblablement pas comme origine un isomérisation de 6 (cette dernière reste inchangée après un chauffage dans les mêmes conditions que la réaction $5 \xrightarrow{\Delta} 10 \xrightarrow{\Delta} 6$), mais plutôt une isomérisation de 10 simultanément à son énolisation.

La double thermocyclisation de la dialcynyl-3,3 cyclopentanone 5 offre donc une voie d'accès rapide à

Dans une suspension de 12 g (0.090 mole) d' $AlCl_3$ dans 450 cm^3 de CH_2Cl_2 agitée mécaniquement et maintenue entre -5 et 0°, on ajoute goutte à goutte (40 min). 15 g (0.087 mole) de chlorure de chloro-4 pentène-4 oyle et l'on maintient l'agitation pendant une heure. On verse ensuite le mélange réactionnel sur 100 g de glace pilée et, après décantation de la phase organique, réextraction de la phase aqueuse avec 50 cm^3 de CH_2Cl_2 qu'on réunit à la première, la solution organique est chauffée au reflux pendant trois heures en présence de 7.5 g (0.09 mole) de $NaHCO_3$,

puis lavée à l'eau; après décantation on distille le chlorure de méthylène puis, rapidement, le chloro-3 cyclopentène-2 one-1; on obtient 7 g (Rdt 64%) Eb₁₅: 71–73° d'un produit fragile qu'il est préférable d'utiliser aussitôt. IR: $\nu_{C=O}$ 1705 cm⁻¹, ν_{C-C} 1585 cm⁻¹; Masse M⁺: 118,000; (calc pour C₇H₁₀OCl à ³⁷Cl: 117,999); m/e (³⁷Cl): 116, 81, 60, 53.

Butylthio-3 cyclopentène-2 one-1 7

Dans une solution agitée mécaniquement et refroidie à -15° de 16.25 g (0.18 mole) de butanethiol dans 200 cm³ de THF, on ajoute en 15 min une solution de 21 g (0.18 mole) de chloro-3 cyclopentène-2 one-1 dans 150 cm³ de THF, puis, à une vitesse telle que la température du milieu ne remonte pas au dessus de -10° (~40 min), 36 cm³ d'une solution aqueuse de soude N/1 (0.22 mole). Après lavage à l'eau, la solution organique est décantée et séchée; le solvant est évaporé laissant un résidu de 25.5 g (92%) de butylthio-3 cyclopentène-2 one-1 7 pratiquement pure: Eb_{0.1}: 113°; F: 25–26° et relativement stable; IR: $\nu_{C=O}$ 1695 cm⁻¹ et 1675 cm⁻¹; ν_{C-C} 1540 cm⁻¹; RMN (CDCl₃): 1.0 (m) et 1.7 (m) (7H); 2.35 et 2.85 (m) (6H); 4.86 (t) (J = 1.5 Hz) (1H); Masse M⁺: 170.074; (calc pour C₉H₁₄OS: 170.076); m/e: 147, 138, 114, 82, 75, 58, 43.

Bis (butène-3'-yl)-3,3 cyclopentanone 3

Dans une suspension de 0.472 g (2.48 mmole) de CuI fraîchement précipité,¹⁴ dans 10 cm³ d'éther, agitée mécaniquement, protégée par un courant d'argon et refroidie entre -30 et -40°, on ajoute en 2 à 3 min, 1.8 cm³ d'une solution étherée de méthyllithium 1.25 N (2.25 mmole) et agite pendant 15 min en laissant remonter la température à 0°. On refroidit de nouveau entre -40 et -50° et ajoute en 5 à 8 min. 8.45 cm³ d'une solution étherée de bromure de butène-3 yl magnésium 0.88 N (7.43 mmole) et agite pendant 30 min. Puis, au milieu réactionnel toujours à la même température on additionne en 10 min une solution de 0.54 g (3.18 mmole) de butylthio-3 cyclopentène-2 one 7 dans 5 cm³ d'éther anhydre. Après 5 min à cette température et 15 min à 0°, on hydrolyse avec 100 cm³ d'une solution saturée de NH₄Cl contenant 8 cm³ de solution sulfurique N/1. Après décantation de la phase organique, extraction de la phase aqueuse au pentane, les phases organiques réunies sont lavées trois fois avec 25 cm³ d'une solution saturée de NH₄Cl, séchées sur Na₂SO₄ et filtrées. Les solvants sont évaporés et le résidu distillé. On isole 0.386 g (Rdt 64%) de bis (butène-3' yl)-3,3 cyclopentanone 3 Eb_{0.07}: 98–100°; IR: $\nu_{C=O}$ 1745 cm⁻¹; ν_{C-C} 1645 cm⁻¹. RMN (CCl₄): 1.30 à 1.65 et 1.75 à 2.35 deux massifs (14H); 4.80 à 6.10 (m) (6H). Masse: M⁺: 192; 137; 135; 109; 107; 96; 95; 94; 93; 81; 79; 77; 62; 55; 53; 41; 39.

Chloro-4 triméthylsilyl-1 butyne-1

Dans une solution de bromure d'éthylmagnésium obtenue à partir de 59 g (2.4 g) de Mg et de bromure d'éthyle dans 800 cm³ de THF, protégée par un courant d'azote, on ajoute 70 g (1 mole) de butyne-3 ol-1 en solution dans 220 cm³ de THF, puis on porte au reflux 30 min. Après refroidissement à 30° environ on ajoute en 1 h 305 cm³ (262 g, 2.2 moles) de triméthylchlorosilane puis on porte au reflux 15 min. On refroidit lentement en agitant très efficacement, puis on ajoute 400 cm³ de pentane anhydre et l'on refroidit à nouveau jusqu'à 0°. Après filtration sur Buchner on lave sur filtre au pentane (4 fois 500 cm³). Les solvants sont évaporés sous vide et le dérivé disilylé est distillé (208 g). Eb_{0.12}: 52–54°. A 0° on lui ajoute 0.5 cm³ de pyridine et 83 cm³ (137 g, 1.15 moles) de chlorure de thionyle bidistillé sur huile de lin. Après une nuit à température ordinaire on distille le chlorure de triméthylsilyle puis le chloro-4 triméthylsilyl-1 butyne-1: Eb₇₅: 97–99°; 148 g (Rdt 92%) d'une pureté CPV de 98%. Pour un emploi en synthèse magnésienne, il doit être lavé à l'eau, séché et redistillé. IR: ν_{C-C} 2190 cm⁻¹; Masse: 147(³⁷Cl), 145(³⁵Cl); pics principaux: 119, 117, 95, 93. RMN (CCl₄): 0.14(s) (9H); 2.63(t) (J = 8 Hz) (2H); 3.56(t) (J = 8 Hz) (2H).

Dérivé magnésien du chloro-4 triméthylsilyl-1 butyne-1

Dans une suspension de 36 g (1.5 moles) de Mg en copeaux dans 200 cm³ de THF, agitée mécaniquement et protégée par un courant d'azote, on ajoute 0.5 cm³ de dibromo-1,2 éthane, puis en

7 à 8 h 198 g (1.24 moles) de chloro-4 triméthylsilyl-1 butyne-1 et 47 g (0.25 mole) de dibromo-1,2 éthane en solution dans 3 l de THF en maintenant le reflux du solvant par chauffage. Celui-ci est prolongé 4 h après la fin de l'addition. La solution magnésienne obtenue titre ~0.35 N (Rdt: 90–95%).

Bis (triméthylsilyl-4' butyne-3' yl)-3,3 cyclopentanone 5'

Dans une suspension de 3.8 g (20 mmoles) de CuI fraîchement précipité¹⁴ dans 100 cm³ d'éther, agitée mécaniquement et protégée par un courant d'argon, on ajoute en 5 min. 4.04 g (20 mmoles) de tributylphosphine fraîchement distillée. Quand la solution est devenue homogène on refroidit à -50° et l'on ajoute en 5 min. 137 cm³ d'une solution 0.292 N (40 mmoles) du dérivé magnésien ci-dessus, puis 16 cm³ d'une solution 1.25 N (20 mmoles) de tertibutyllithium dans le pentane. On agite 10 min à -50°, puis 10 min à -20° et l'on additionne en 15 min une solution de 1.70 g (10 mmoles) de butylthio-3 cyclopentène-2 one dans 50 cm³ d'éther. On agite 10 min à -20° puis 10 min à 0° et on verse le mélange réactionnel sur 1000 cm³ d'une solution saturée glacée de NH₄Cl contenant 60 mmoles d'acide chlorhydrique N/1. Après décantation de la phase organique, extraction de la phase aqueuse au pentane (3 × 250 cm³), les phases organiques réunies sont lavées avec une solution saturée de NH₄Cl (3 × 100 cm³), filtrées et séchées sur Na₂SO₄. Par chromatographie sur colonne de silice on isole la cétone 5' (1.47 g; Rdt: 43.5%). IR: $\nu_{C=O}$ 2190 cm⁻¹, $\nu_{C=O}$ 1745 cm⁻¹. RMN (CCl₄): 0.14 (s) (18H); 1.5 à 2.3 (deux massifs) (14H). Pour la préparation de quantités plus importantes voir Refs. 18 et 19.

Bis (butyne-3' yl)-3,3 cyclopentanone 5

Dans une suspension de 60 g (1 mole) de KF anhydre dans 650 cm³ de DMF et 142 g (8 moles) d'eau, agitée mécaniquement, protégée par un courant d'azote, on additionne en 30 min une solution de 33.2 g (0.1 mole) de bis (triméthylsilyl-4' butyne-3' yl)-3,3 cyclopentanone 5' dans 200 cm³ de DMF en maintenant la température entre 20 et 25°. La réaction est achevée après 30 h à 35 h. Le mélange réactionnel est versé sur 4.25 l d'eau et extrait au pentane (7 × 0.4 l). Après séchage (Na₂SO₄) le pentane est évaporé et la cétone brute (~20 g) chromatographiée sur silice (200 g) (éluant: pentane-éther 90/10) (2 l) puis 85/15 (2 l) puis distillée. On obtient 15.4 g (Rdt: 83%) Eb_{0.06}: 108–112°. IR: ν_{C-H} 3300 cm⁻¹, ν_{C-C} : 2950 cm⁻¹, $\nu_{C=O}$: 1735 cm⁻¹. La cétone 5 est conservée à l'abri de l'air et utilisée rapidement.

Cyclisation thermique de la bis (butène-3' yl)-3,3 cyclopentanone 3: cis, cis diméthyl-8,9 [3.3.3]propellanone-2 4

Une solution de 100 mg de bis (butène-3' yl)-3,3 cyclopentanone dans 900 μ l de décaline est chauffée à 335° pendant deux heures dans deux ampoules en verre pyrex scellées sous vide. Le produit est isolé par chromatographie sur colonne de silice et les fractions contenant la cétone 4 sont réunies, concentrées et injectées en CPV (colonne de 3 m OV 210 à 20% sur Voraport 60/80; t° four 130°, d_{H2} = 60 cm³/min). Celle-ci est collectée sous forme d'un solide blanc F: 73° (50 mg) (Rdt: 50%). IR (CCl₄): $\nu_{C=O}$ 1730 cm⁻¹, δ_{CH_2} 1390 cm⁻¹; RMN (CCl₄): 0.95 (d) (J = 6 Hz) (6H); 1.15 à 2.53 (m) (14H). Masse M⁺: 192,150 (calc. pour C₁₃H₂₀O: 192,151); m/e: 164, 137, 109, 95, 81, 67, 55, 41.

Cyclisation thermique de la bis (butyne-3' yl)-3,3 cyclopentanone 5: diméthylène-8,9 [3.3.3]propellanone-2 6

12 g de bis (butyne-3' yl)-3,3 cyclopentanone sont dissous dans 110 cm³ de décaline chauffée à 45–50°. Les ampoules en verre pyrex sont remplies chacune avec environ 800 μ l de cette solution, scellées sous vide et chauffées à 290° pendant 100 min. Après refroidissement les ampoules sont ouvertes, vidées et rincées deux fois à l'éther. Après évaporation de l'éther, la solution est chromatographiée sur 770 g de silice (éluant: pentane (2 l), pentane-éther 98/2 (1 l), 96/4 (1 l), 94/6 (1 l), 92/8 (1 l), 90/10 (3 l)). Sont éluées dans cet ordre: 0.76 g (6.3%) de méthyl-8 méthylène-9 [3.3.3]propellène-7 one-2 11; 7.7 g (63%) de diméthylène-8,9 [3.3.3]propellanone-2 6 F: 56–57° et 0.080 g (1%) de (butyne-3' yl)-3a méthylène-6 cis perhydropentalène-1 10. 6 IR: (CCl₄) (cm⁻¹): 3100 (t), 1740 (FF), 1655 (m), 900 (F); RMN (CCl₄): 1.75 (m) et 2.35 (m) (6H) et (6H); 4.89 et 5.13 (t) (J = 2 Hz)

(2H) et (2H); Masse: M^+ : 188,119 (calc pour $C_{13}H_{16}O$: 188,120) m/e : 160, 146, 132, 117, 104, 91, 77. 10 IR: (CCl_4) (cm^{-1}): 3300 (F), 3090 (f), 2070 (f), 1740 (FF), 1650 (m), 900 (F); RMN (CCl_4): 1.83 (m) et 2.05 à 2.70 (m) (14H); 4.92 (m) et 5.07 (m) (2H). Masse: M^+ : 188,119 (calc pour $C_{13}H_{16}O$: 188,120); m/e 160, 145, 131, 117, 105, 93, 91. 11 IR: (CCl_4) (cm^{-1}): 3075 (f), 3030 (m), 1730 (FF), 1645 (m), 900 (F), 865 (F). RMN (CCl_4): 2 massifs culminants à 1.71 et 2.30 (13H); 4.89 (m) (1H); 5.15 (m) (2H). Masse: M^+ : 188,120 (calc pour $C_{13}H_{16}O$: 188,120); m/e : 160, 146, 131, 117, 105, 93, 91, 77.

REFERENCES

- ¹J. Drouin, F. Leyendecker et J. M. Conia, *Tetrahedron*, **36**, 1195 (1980).
- ²R. M. Coates et R. L. Sowerby, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 1027 (1971).
- ³S. Boatman et C. R. Hauser, *Org. Synth.* **47**, 87 (1967).
- ⁴N. K. Kotchekov et V. N. Vinogradova, *Zur. Obshch. Khim.* **27**, 460 (1957); *Chem. Abstr.* **51**, 15449c.
- ⁵L. Bateman et F. W. Shippley, *J. Chem. Soc.* 1996 (1955).
- ⁶G. B. Kaufman et L. A. Teter, *Inorg. Synth.* **7**, 9 (1963).
- ⁷J. Drouin, F. Leyendecker et J. M. Conia, *Nouv. J. Chim.* **2**, 267 (1978).
- ⁸E. J. Corey, G. W. Fleet et M. Kato, *Tetrahedron Letters* 3963 (1973).
- ⁹F. Rouessac, P. Le Perchec et J. M. Conia, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 818 (1967).
- ¹⁰P. Le Perchec, F. Rouessac et J. M. Conia, *Ibid.* 826 (1967).
- ¹¹J. M. Conia et P. Le Perchec, *Synthesis* 1 (1975).
- ¹²P. Beslin, R. Bloch, G. Moinet et J. M. Conia, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 508 (1969).
- ¹³F. Walls, J. Padilla, P. Joseph-Nathan, F. Giral, M. Escobar et J. Romo, *Tetrahedron* **22**, 2387 (1966).
- ¹⁴G. B. Kaufman et R. P. Pinnell, *Inorg. Synth.* **6**, 3 (1960).
- ¹⁵J. Drouin, F. Leyendecker et J. M. Conia, *Tetrahedron Letters* 4053 (1975).
- ¹⁶T. Pranger, J. Drouin, F. Leyendecker et J. M. Conia, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 430 (1977).
- ¹⁷D. Ginsburg, *Propellanes*, Monographs in Modern Chemistry, Vol. 7, Verlag Chemie GmbH, D-6940, Weinheim 1975; R. W. Weber et J. M. Cook, *Can. J. Chem.* **56**, 189 (1978); R. L. Cargill, J. R. Dalton, S. O'Connor et D. G. Michels, *Tetrahedron Letters*, 4465 (1978).
- ¹⁸J. Drouin, Thèse de doctorat d'Etat, Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay (1976).
- ¹⁹J. Drouin et J. M. Conia, à paraître.