

IDENTIFICATION DES CONFIGURATIONS Z ET E EN SÉRIE CYCLOPROPYLIDÉNIQUE. STÉRÉOSÉLECTIVITÉ DE LA MIGRATION EXOCYCLIQUE DE LA DOUBLE LIAISON CYCLOPROPÉNIQUE EN MILIEU BASIQUE

M. VINCENS, C. DUMONT et M. VIDAL*

Laboratoire de Chimie Organique, Université Scientifique et Médicale de Grenoble, B.P. 53 X, 38041 Grenoble Cedex, France

(Received in France 18 February 1980)

Résumé—L'identification des configurations Z et E des alkyl-2 éthylidène-3 cyclopropanes portant, en position 1 sur le cycle, un groupement fonctionnel (cétone, ester, alcool) est réalisée par voie chimique d'une part et par l'étude en RMN des glissements induits par un chélate d'euporium, Eu(dpm)₃, d'autre part. Les attributions de structure permettent d'affirmer que la migration de la double liaison des esters, cétones, alcools cyclopropéniques en milieu basique, conduit préférentiellement aux dérivés cyclopropéniques de configuration E; la stéréosélectivité peut atteindre 90%. La prototropie est, par ailleurs, régiospécifique et stéréospécifique par rapport au cycle.

Abstract—The identification of E- and Z-2-alkyl-3-ethylidenecyclopropane having a functional group (ketone, ester, alcohol) at C-1 of the ring, is realized by chemical means and by NMR induced shifts using Eu(dpm)₃. These structure assignments show that the cyclopropene ester, ketone, alcohol double bond migration in basic media leads preferentially to the E-configuration; the stereoselectivity may reach 90%. Moreover, the prototropy is regiospecific and stereospecific compared to the ring.

Dans un travail précédent^{1,2} nous avons démontré, par voie chimique, que la migration exocyclique de la double liaison de l'éthyl-2 cyclopropène-2 carboxylate d'éthyle, en milieu basique, conduit à deux acides cyclopropylidéniques Z et E et que l'isomère obtenu préférentiellement présente la configuration E.

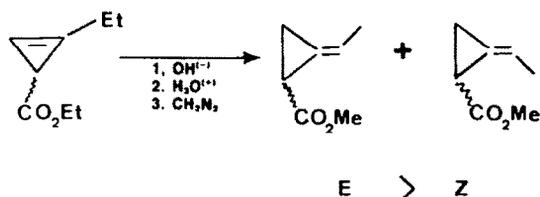


Illustration I.

Si la migration exocyclique de la double liaison est en accord avec la réactivité du cycle propénique en milieu basique,^{3,4} par contre, la stéréosélectivité de la prototropie observée est en contradiction avec les résultats obtenus par l'un d'entre nous dans le cas des dialkyl-2,3 cyclopropénecarboxylates d'éthyle^{6a} et par Herriott et coll. en série aromatique.⁵ Dans ces deux cas en effet, selon les auteurs, le traitement en milieu basique des dérivés cyclopropéniques conduit à un mélange d'acides cyclopropylidénecarboxyliques Z et E dans lequel l'isomère de configuration Z est prépondérant. Les attributions de structures sont fondées sur des données RMN; en particulier, la règle du plan de Connolly et Mac Crindle^{6b} est utilisée pour distinguer les alkyl-2 éthylidène-3 cyclopropanecarboxylates de méthyle Z et E. Notons cependant que, selon les auteurs, ces attributions ne devaient être considérées que comme une présomption de structure.

Ces résultats discordants soulèvent deux problèmes fondamentaux. La recherche d'une méthode analytique sûre permettant de distinguer les configurations Z et E en série cyclopropylidénique: l'identification par voie chimique que nous avons réalisée dans le cas des éthylidène-2 cyclopropanecarboxylates de méthyle Z et E,¹ si elle ne laisse subsister aucune ambiguïté quant aux attributions de structure, ne peut être considérée comme une méthode d'identification générale. La recherche d'un modèle permettant d'interpréter la stéréosélectivité de la migration exocyclique de la double liaison cyclopropénique en milieu basique.

Dans une première partie nous exposerons l'ensemble des résultats obtenus au cours du traitement en milieu basique d'alkyl-2 éthyl-3 cyclopropènes portant un groupement fonctionnel en position 3.

Dans une deuxième partie, nous justifierons les attributions de structures Z et E à l'aide d'une méthode analytique en RMN fondée sur l'étude des éthylidène-2 cyclopropaneméthanols identifiés par voie chimique.

Dans une troisième partie, nous discuterons des méthodes analytiques d'identification des configurations Z et E en série cyclopropylidénique d'une part et de la prototropie cyclopropène → cyclopropylidène d'autre part en nous limitant cependant à l'étude de la migration exocyclique de la double liaison en milieu aprotique.

Migration exocyclique de la double liaison des alkyl-2 éthyl-3 cyclopropènes fonctionnalisés.

Résultats. Les nombreux essais d'isomérisation en milieu basique effectués sur les esters, alcools, cétones cyclopropéniques aliphatiques permettent d'affirmer que la migration exocyclique de la double liaison est une réaction très générale. Les dérivés cyclopropylidéniques sont isolés, avec un rendement élevé (50 à 90% selon les termes).

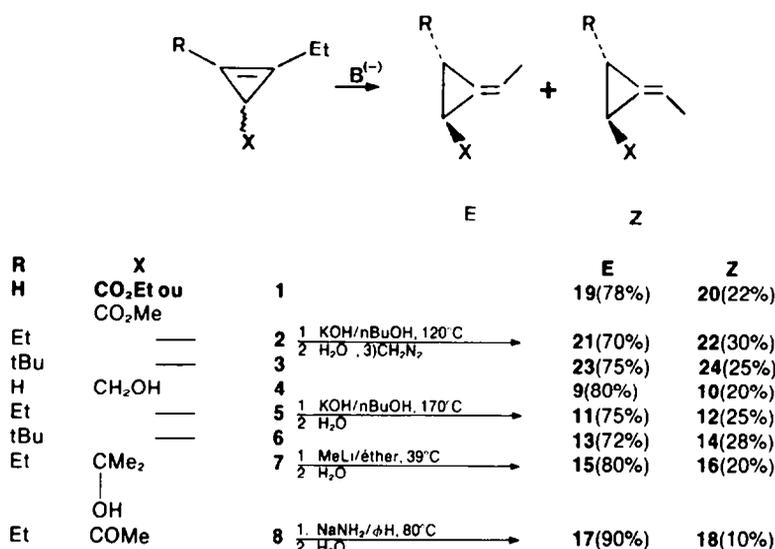


Illustration II.

L'étude de la réaction en CPV démontre que l'alcool tertiaire 7, traité par le méthyllithium (1 mole d'alcool/2 moles de MeLi) réagit totalement. Par contre les alcools primaires 4 à 6 placés dans les mêmes conditions s'isomérisent incomplètement. Dans des conditions plus rigoureuses (tBuLi 2M dans un mélange 50% pentane, 50% éther maintenu au reflux - n-BuOK 4M dans le n-butanol à 150° - KOH 4 à 8M en solution-suspension dans le n-butanol à 170°). La réaction est totale et le seul composé détecté dans le mélange réactionnel est alors le dérivé cyclopropylidénique.

Migration exocyclique de la double liaison du phényl-2 benzyl-3 cyclopropène-2 carboxylate d'éthyle 27. L'ester 25 est obtenu par transfert de l'éthoxycarbonylcarbène d'origine thermocatalytique sur le benzylphénylacétylène; le mélange réactionnel brut de pontage est traité par la potasse 3N dans le méthanol au reflux.

Dans ces conditions expérimentales, la migration exocyclique conduit préférentiellement au produit de configuration E; ce résultat est en accord avec ceux que nous avons obtenus en série aliphatique mais en opposition avec celui de Herriott *et al.* qui obtiennent 66% de l'isomère Z. Cette divergence est probablement due à l'instabilité de 26 qui se décompose au cours de la purification sur colonne de silice. Pour cette raison, la stéréosélectivité de la migration a été évaluée sur le mélange réactionnel brut de saponification en comparant en RMN l'intensité des pics des protons H₁ des deux isomères (δ = 2,25 ppm pour 26 et δ = 2,43 ppm pour 27). Notons par ailleurs que l'analyse en fonction du temps de ce mélange réactionnel révèle une évolution du rap-

port 26/27 qui peut s'inverser. Bien que nous n'ayons pas identifié le produit d'isomérisation de 26, nous pouvons affirmer que l'évolution de ce rapport n'est pas due à une transposition de 26 en 27.

Identification des dérivés cyclopropylidéniques, 9 à 24 et 26, 27, par étude des glissements induits par un chélate de l'euporium: Le tris (dipivalométhano) europium (Eu(dpm)₃) et par filiation chimique

Infrarouge. Le spectre des alkyl-2 éthylidène-3 cyclopropanes peut présenter une bande d'absorption de faible intensité localisée vers 1760 cm⁻¹ et attribuée à la vibration ν(C=C); dans le cas des esters et des cétones la vibration ν(C=O) conjuguée avec le cycle en C₃, subit un léger effet bathochrome de 15 à 20 cm⁻¹ comparable à celui observé en série cyclopropanique.⁷ Notons enfin que la vibration ν(C-H) des esters et des cétones, de faible intensité, est en général localisée vers 3080 cm⁻¹.

Résonance magnétique nucléaire. Dans tous les cas étudiés, le groupe alkyle et le groupement fonctionnel présentent une relation trans par rapport au cycle. Cette relation est établie à partir de la valeur de la constante de couplage des protons cyclopropaniques ³J_{H₁H₂} ≈ 5 Hz.⁸

Le proton et le méthyle vinyliques résonnent respectivement vers 5,75 ppm et 1,80 ppm (³J_{-H, C-H} ≈ 7 Hz).

Comme nous le verrons, les constantes de couplage ⁴J_{H₁ ou H₁ ou H₂} comprise entre 1,5 Hz et 2,5 Hz ne sont pas caractéristiques de la configuration Z ou E.

Identification des alcools cyclopropylidéniques primaires. La méthode d'identification des configurations Z et E est fondée sur une étude préalable des glisse-

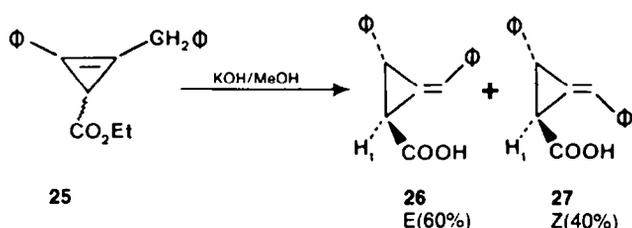


Illustration III.

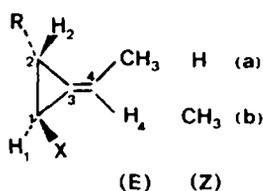
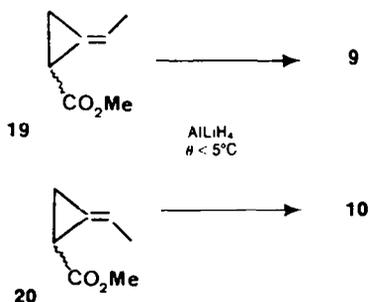


Illustration IV.



ments induits par $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ sur les alcools **9** et **10** obtenus par réduction des esters **19** et **20** de configurations connues¹; à basse température, on ne constate pas d'interconversion $Z \rightleftharpoons E$, l'ester **19** fournit uniquement l'alcool **9** et l'ester **20**, conduit de manière spécifique à l'isomère **10**.

Les pentes (Δ) de la partie linéaire des courbes $\delta_i = f\text{C}_{\text{Eu}}/\text{CoS}^2$ où δ_i est le glissement induit du proton *i*, C_{Eu} la concentration en $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ et CoS la concentration en alcool cyclopropylidénique *Z* ou *E*, sont résumées dans le Tableau 1.

L'étude des résultats obtenus pour ce couple d'alcools isomères démontrent clairement que les pentes des

courbes des protons et des méthyles vinyliques sont des critères de configuration:

$$\Delta(=\text{CH}_3)Z > \Delta(=\text{CH}_3)E$$

$$\Delta(=\text{H})Z < \Delta(=\text{H})E.$$

Les différences observées pour les protons sont dues évidemment au fait que les distances qui les séparent de la position moyenne occupée par l'hétéroatome complexant sont elles-mêmes très différentes dans les configurations *Z* et *E*.

Il est a priori possible d'appliquer ce critère de configuration aux alkyl-2 éthylidène-3 cyclopropaneméthanol dans lesquels le groupement fonctionnel et le groupe alkyle présentent une relation trans. On peut en effet admettre que, compte tenu de l'éloignement du groupe complexant et du radical alkyle, les constantes de complexation et les populations conformationnelles du chélate ne subiront pas de modifications sensibles par rapport aux termes non alkylés en position **9** et **10**. Les résultats observés pour les couples **11**, **12** et **13**, **14** sont en effet cohérents avec ceux observés précédemment et du même ordre de grandeur, la différenciation des glissements induits des protons et des méthyles vinyliques dans les configurations *Z* et *E* ne laissent subsister aucune ambiguïté quant aux attributions de ces structures.

L'ensemble des résultats observés pour les alcools cyclopropylidéniques **9** à **14** appelle par ailleurs, la remarque qui suit: les déplacements chimiques induits par $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ des protons H_2 , H_1 et CH_2OH conduisent à des pentes voisines qu'il s'agisse de la configuration *E* ou *Z*; ce résultat indique que les interactions de contact et de pseudocontact varient peu pour un site donné d'un terme à l'autre.

Identification des esters **21**, **22**, **23**, **24** et des cétones **17** et **18**. Les composés **21** et **22** peuvent être identifiés par voie chimique: la réduction par AlLiH_4 de chacun d'eux,

Tableau 1. Pentes Δ de $\delta_i = f \frac{\text{C}_{\text{Eu}}}{\text{CoS}}$ (en Hz) des alcools cyclopropylidéniques *Z* et *E*

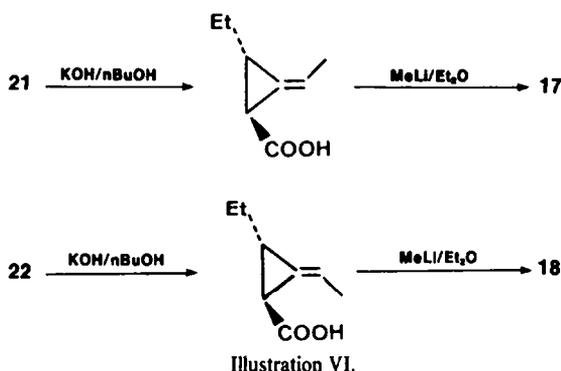
Proton <i>i</i> Alcools	H_a	H_b	CH_{3a}	CH_{3b}	H_2	$\text{H}_{2'}$	H_1	CH_2OH
<u>9</u> (E)	-	290	115	-	565	355	795	1600
<u>10</u> (Z)	215	-	-	240	565	345	795	1600
<u>11</u> (E)	-	312	128	-	*	-	*	1030
<u>12</u> (Z)	191	-	-	200	*	-	*	1130
<u>13</u> (E)	-	300	153	-	580	-	775	1580
<u>14</u> (Z)	220	-	-	240	590	-	775	1580

* Pente Δ non déterminée.

Les mesures sont réalisées pour une concentration initiale en alcool : $\text{CoS} = 3,2 \cdot 10^{-1}$ mole l^{-1} .

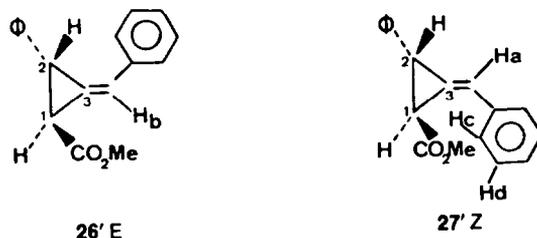
Dans le cas de 9 et 10, $\text{H}_{2'}$ est le proton cyclopropanique qui présente avec le groupement fonctionnel une relation trans.

à basse température, conduit respectivement aux alcools primaires *E* (11) et *Z* (12) dont la configuration a été déterminée précédemment. La réaction des esters 21 et 22, avec le méthyllithium, conduit respectivement aux alcools 15 et 16 ce qui permet d'attribuer leur configuration. De même les configurations *Z* ou *E* des composés carbonylés 17 et 18 sont facilement attribuées en effectuant la synthèse de ces dérivés à partir des esters 21 ou 22 par saponification puis réduction par le méthyllithium de l'acide ainsi obtenu. Dans les conditions de réaction utilisées ces deux étapes ne modifient pas, en effet, la configuration *Z* ou *E* du squelette cyclopropylidénique.



26' et 27' obtenus par réaction du diazométhane sur les acides. Si on admet une conformation double liaison-cycle benzénique coplanaire, on peut prévoir que, dans le cas de la configuration *E*, les protons aromatiques présenteront un déplacement induit faible alors que dans le cas de la configuration *Z*, les protons H_c et H_d seront fortement déblindés par $\text{Eu}(\text{dpm})_3$.

Les pentes Δ résumées dans le Tableau 3 permettent d'attribuer la configuration *E* à 26' et 26 et la configuration *Z* à 27' et 27.



Ces attributions de configuration sont en accord avec celles d'Herriott *et al.* réalisées sur les acides carboxyliques. On peut noter, par ailleurs, que l'effet à longue distance de l'anisotropie du cycle benzénique est cohérent avec ces attributions puisqu'il se traduit en RMN par un déblindage de H_2 dans la configuration *E* et un déblindage de H_1 dans la configuration *Z*:

δ (ppm. CCl_4 , TMS)	H_1	H_2	H_a	H_b
26(<i>E</i>)	2,25	3,52	-	6,90
27(<i>Z</i>)	2,43	3,33	6,90	-

DISCUSSION

Nous envisagerons successivement les critères de configuration *Z* et *E* en série cyclopropylidénique et le mécanisme de la migration exocyclique de la double liaison cyclopropénique en milieu aprotique.

L'étude des glissements induits par $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ (Tableau 2) sur le couple 21, 22 démontre que le glissement induit d'un méthyle de la configuration *Z* est très nettement supérieur à celui du méthyle vinylique de la configuration *E*; l'application de ce critère nous a permis d'attribuer les configurations des esters substitués en 2 par un radical tertiobutyle: 23 et 24. Par contre il est clair que les glissements induits observés sur les H vinyliques ne constituent plus, contrairement au cas des alcools, un critère de configuration. Cet effet est, pour les deux couples étudiés, très voisin et inversé par rapport à celui observé pour les alcools 9 à 14.

Identification des acides phényl-2 benzylidène-3 cyclopropane-carboxyliques *Z* et *E*. Comme précédemment, l'identification de 26 et 27 est fondée sur l'étude des glissements induits par $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ sur les esters méthylés

Tableau 2. Pentas Δ de $\delta_i = f \frac{C_{\text{Eu}}}{C_{\text{CoS}}}$ (en Hz) des cétones et esters cyclopropylidéniques 17, 18, 21, 22, 23, 24

Dérivés	Protons						
	H_a	H_b	CH_3_a	CH_3_b	H_2	H_1	$\frac{\text{CO}_2\text{Me}}{\text{COMe}}$
21 (<i>E</i>)	-	190	56	-	700	710	800
22 (<i>Z</i>)	220	-	-	200	670	690	780
23 (<i>E</i>)	-	160	46	-	650	650	600
24 (<i>Z</i>)	190	-	-	195	635	650	625
17 (<i>E</i>)	-	285	142	-	640	790	810
18 (<i>Z</i>)	240	-	-	235	605	784	815

Tableau 3. Pentes Δ de $\delta_i = f \frac{C_{Eu}}{CoS}$ (en Hz) des esters 26' et 27'

Protons Dérivés	H _a	H _b	H ₁	H ₂	H _c	H _d	autres protons aromatiques	CO ₂ Me
26' (<i>E</i>)	-	400	1200	1000	← 183 →			1133
27' (<i>Z</i>)	50	-	1275	1030	500	600	< 300	1200

Critères de configuration *Z* et *E* des éthylidèncyclopropanes

Effet Overhauser.¹⁷ L'effet Overhauser intramoléculaire constituait, a priori, une méthode analytique attrayante. Cette technique testée sur l'éthyl-2 éthylidène-3 carboxylate d'éthyle 1*R*, 2*R*. *Z* (22) et *E* (21) s'est révélée inadaptée pour la détermination de ces configurations: l'irradiation sélective, en RMN, du méthyle ou de l'hydrogène vinylique dans des conditions appropriées⁷ réalisée sur un appareil fonctionnant à 250 MHz ne provoque pas de modification notable de l'intensité des pics. Cet échec est probablement dû au fait que la distance proton irradié-proton observé, est supérieure à 2,5 Å, valeur considérée comme maximale pour l'observation de l'effet Overhauser.

Constantes de couplage allyliques et homoallyliques. Les constantes des couplages allyliques $^4J_{H_a \text{ ou } b, H_1 \text{ ou } 2}$ pouvaient également constituer un critère d'identification des configurations *Z*, *E*. En série cyclopropylidénique le couplage cisoïde implique un angle dièdre de 72° environ alors que le couplage transoïde met en jeu un angle dièdre de 108°. On doit donc s'attendre à 4J transoïde > 4J cisoïde.¹⁰ L'examen des données de la littérature semble confirmer cette hypothèse^{6,11,12} il faut cependant noter que l'écart entre les deux constantes est souvent très faible et que, par ailleurs, les plages de valeurs se recouvrent ($^4J_{\text{cisoïde}}$ de 1,6 à 2,6 Hz et $^4J_{\text{transoïde}}$ de 2,2 à 3,5 Hz).

Le Tableau 4 qui résume les valeurs que nous avons obtenues, démontre clairement que, dans cette série, les constantes allyliques 4J ne peuvent constituer un critère d'identification de ce type de configuration; une remarque identique peut être faite pour les constantes de couplage homoallyliques.

Glissements induits par Eu(dpm)₃. L'attribution de configuration *Z* ou *E* fondée sur les valeurs comparées des glissements induits des méthyles vinyliques de ces deux configurations n'est évidemment réalisable que si l'on dispose des deux isomères. Par ailleurs, il est nécessaire de connaître Co₃ avec précision ce qui rend cette méthode difficilement applicable lorsque l'un des composés étudiés est isolé à l'état de traces.

L'examen des valeurs de Δ reportées dans les Tableaux 1 et 2 démontre cependant l'existence de critères simples permettant d'attribuer ces structures lorsque l'on ne dispose que d'un seul isomère. La méthode est également applicable si seul l'ordre de grandeur de la concentration initiale (Co₃) en substrat cyclopropylidénique est connu.

Pour les alcools, les esters et les cétones cyclopropylidéniques, qui ne possèdent pas de groupe alkyle présentant avec le groupement fonctionnel une relation *cis*, le rapport $\alpha = \Delta(=H)/\Delta(=CH_3)$, est inférieur à 1,2 pour une configuration *Z* et supérieur ou égal à 2 pour

une configuration *E*. Ces valeurs de α sont suffisamment différenciées pour permettre d'attribuer la structure lorsqu'on ne dispose que d'un seul isomère (Tableau 5).

De même le rapport $\beta = \Delta(CH_3-C)/\Delta(=CH_3)$, dans lequel le groupe CH₃-C désigne le méthyle substitué en position 2 sur la chaîne hydrocarbonée fixée sur le cycle propanique, constitue également un critère simple de configuration: β reste inférieur à 1 pour une structure *E* et supérieur à 1 pour une structure *Z*. Notons cependant que dans le cas des alcools la différenciation est relativement faible.

Résonance magnétique nucléaire ¹³C. Bien que les attributions de structures fondées sur les glissements induits par Eu(dpm)₃ et sur les filiations chimiques soient clairement établies, il nous a paru intéressant de les confirmer par spectroscopie ¹³C. Les déplacements chimiques et les constantes de couplage du tertibutyl-2 éthylidène-3 cyclopropanecarboxylate de méthyle 23 sont reportés dans le Tableau 6.

La multiplicité des pics des spectres non découplés ne laisse subsister aucune ambiguïté quant à l'attribution des déplacements chimiques. Les couplages $^3J_{C-C-C-H}$ déterminés sur C₁ et C₂ valent respectivement 3 Hz (± 1 Hz) et 11 Hz (± 1 Hz). Ces valeurs permettent, en utilisant les courbes de Karplus établies en RMN ¹³C pour les couplages $^3J^{18}$ de préciser la stéréochimie. Les angles de l'isomère de configuration *E* C₁-C=C₄-H et C₂-C=C₄-H mesurant respectivement 0 et 180°, on peut en effet prévoir que $^3J_{C_1-C-C_4-H} \ll ^3J_{C_2-C-C_4-H}$. Par contre pour l'isomère *Z*, on doit observer $^3J_{C_1-C-C_4-H} \geq ^3J_{C_2-C-C_4-H}$. Les constantes de couplage de 23 impliquent donc une configuration *E*.

L'analyse des spectres d'un couple d'alcools isomères 13 et 14 permet de la même manière de déterminer leur stéréochimie. Les déplacements chimiques sont portés dans le Tableau 7.

Les constantes de couplage $^3J_{C_1-C-C_4-H}$ de 13 et 14 valent respectivement 3 Hz et 14 Hz (± 2 Hz). Elles permettent, selon les courbes de Karplus, d'affecter à 13 et 14 les configurations *E* et *Z*. Ainsi, la stéréochimie déterminée par RMN ¹³C confirme les attributions de configuration réalisées à partir des glissements induits par Eu(dpm)₃.

Notons que la stéréochimie n'affecte pas les déplacements chimiques des carbones C₁ et C₂ qui, dans les deux isomères 13 et 14, sont équivalents. Ceci est vraisemblablement dû à la géométrie de la molécule.

La structure cyclopropylidénique 23, permet d'accéder à la constante de couplage $^3J_{CH}$ dans un enchaînement allylique pour une angle dièdre de 72° (angle dièdre calculé à partir des paramètres du méthylèncyclopropane.¹⁹ $^3J_{H-C-C} = ^3J_{2^2} = 7$ et 9 Hz. Une ambiguïté demeure cependant quant à l'affectation des deux couplages 3J (Tableau 6).

Tableau 4. Constantes de couplage allyliques et homoallyliques

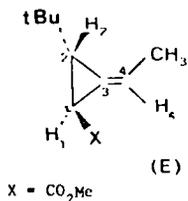
R	X	n°	$^4J_{H_n H_1}$ transoïde	$^4J_{H_n H_2}$ cisoido	$^4J_{H_n H_1}$ cisoido	$^5J_{CH_2 H_2}$ transoïde	$^5J_{CH_3 H_1}$ transoïde	$CH_2 H_1$ cisoido	$CH_3 H_2$ cisoido
Et	CO ₂ Me	<u>21</u> (E)	-	2,1	-	-	1,8	-	2,1
Et	*CO ₂ Me	<u>22</u> (Z)	2,2	-	2,2	1,8	-	2,2	-
tBu	CO ₂ Me	<u>23</u> (E)	-	2,2	-	-	1,9	-	2,1
tBu	CO ₂ Me	<u>24</u> (Z)	2,2	-	2,2	1,8	-	2,3	-
Et	COMe	<u>17</u> (E)	-	2,0	-	-	1,9	-	1,9
Et	COMe	<u>18</u> (Z)	2,1	-	2,1	1,7	-	1,7	-
Et	CHMe ₂ OH	<u>15</u> (E)	-	1,8	-	-	-	-	-
Et	CHMe ₂ OH	<u>16</u> (Z)	1,8	-	1,8	-	-	-	-

* Constantes de couplage déterminées avec découplage de spin.

Tableau 5.

Composés E	Z	$\Delta \text{CH}_3\text{-C}$	$\alpha = \frac{\Delta (\text{H}=\text{=})}{\Delta (\text{CH}_3\text{-=})}$	$\beta = \frac{\Delta (\text{CH}_3\text{-C})}{\Delta (\text{CH}_3\text{-=})}$
<u>9</u>		-	2,52	-
	<u>10</u>	-	-	0,89
<u>11</u>		156	2,43	1,22
	<u>12</u>	186	0,95	0,93
<u>13</u>		229	1,96	1,50
	<u>14</u>	225	0,92	0,94
<u>17</u>		215	2,00	1,51
	<u>18</u>	200	1,02	0,85
<u>21</u>		152	3,39	2,71
	<u>22</u>	160	1,10	0,80
<u>23</u>		116	3,48	2,52
	<u>24</u>	96	0,97	0,49

Tableau 6. Déplacements chimiques en ppm et constantes de couplage en Hz déterminés par RMN ¹³C dans 23



	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	CO ₂ Me	=-CH ₃	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃
δ	21,2	37,7	126,6	115,8	52,1	17,8	31,3	28,9
¹³ C-H								
H ₁	166	5	-	7*	-	-	-	-
H ₂	2*	162,5	-	9*	-	-	-	-
H ₄	3*	11(±1)	-	160	-	4,5	-	-
=-CH ₃	0	**	-	3	-	126,2	-	-
(C(CH ₃) ₃)	-	5	-	-	-	-	-	125

* Les deux valeurs peuvent être interverties

** Très faible

Tableau 7. Déplacements chimiques en RMN ^{13}C des alcools cyclopropylidéniques 13 et 14 (CDCl_3/TMS en ppm)

$X = \text{CH}_2\text{OH}$

n°	C_1	C_2	C_3	C_4	CH_2OH	$-\text{CH}_3$	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$
13 (E)	20,4	33,6	128,7	114,1	65,5	17,6	30,4	28,9
14 (Z)	20,4	33,6	128,1	114,2	65,5	17,4	30,3	28,3

Isomérisation des alcools cyclopropéniques par le méthyllithium dans l'éther

L'intramolécularité et la stéréosélectivité par rapport au cycle de la prototropie ont été étudiées sur les dérivés cyclopropéniques substitués en position 3 par un groupe méthyle. Dans ce cas, en effet, l'isomérisation conduit à un seul alcool cyclopropylidénique, ce qui facilite l'analyse des résultats expérimentaux.

La prototropie est intermoléculaire. L'hydrolyse par l'eau lourde du mélange réactionnel provenant du traitement d'un ester cyclopropénique (1 mole de 28) par le méthyllithium en excès (3,2 moles), ne provoque pas une deutériation importante de l'alcool cyclopropylidénique (6% de dérivé d-1 dans 33).

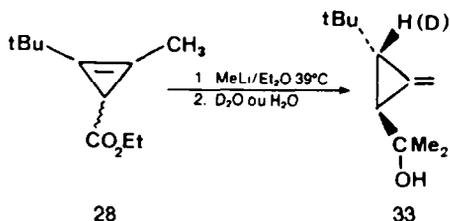


Illustration VIII.

Ce résultat peut s'interpréter par une prototropie qui est soit intramoléculaire soit intermoléculaire; dans cette dernière hypothèse le carbanion allylique, formé dans une étape primaire par réaction du méthyllithium, s'échangerait ensuite avec le méthyle α -cyclopropénique.

Afin d'approfondir ces deux hypothèses, nous avons traité un alcool cyclopropénique en solution dans l'éther au reflux par des quantités croissantes de méthyllithium: l'alcool 35 (1 mole), traité par 0,8 mole de méthyllithium est retrouvé inchangé au bout de deux heures. Ce résultat démontre que la basicité de l'alcoolate de lithium est insuffisante pour provoquer la prototropie allylique.

Par contre lorsque l'on traite 35 (1 mole) par 1,2 mole de méthyllithium, seul l'alcool cyclopropylidénique 36 est détecté dans le mélange réactionnel au bout de 30 minutes de réaction. La prototropie initiée par le méthyllithium (0,2 mole) est donc autocatalytique. Ce résultat ne peut s'interpréter que par la formation primaire du carbanion allylique qui s'échange ensuite intermoléculairement avec le méthyle α -cyclopropénique.

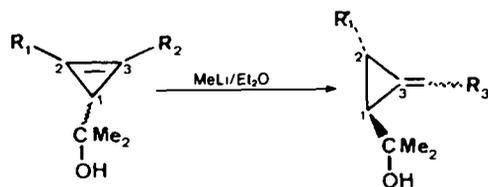
La vitesse de migration dépend de la nature des substituants portés par la double liaison. Traités pendant

cinq heures par MeLi au reflux, les composés 29, 30, 31, quand ils s'isomérisent, conduisent uniquement à l'alcool cyclopropylidénique. L'influence de la substitution sur la vitesse d'isomérisation est en accord avec la formation intermédiaire d'un carbanion allylique.

La réaction est stéréospécifique; le composé obtenu est thermodynamiquement le plus stable. Dans tous les cas étudiés, seul le dérivé dans lequel le groupe alkyle et le groupement fonctionnel présentent une relation trans est détecté dans le mélange réactionnel. Ainsi l'alcool 35 conduit uniquement à l'alcool trans 36. Cependant la formation de l'alcool cyclopropylidénique 36 est très vraisemblablement irréversible car son diastéréoisomère 37 placé dans les conditions de la réaction de migration reste inchangé.

Le groupement fonctionnel assiste la prototropie. Afin de mettre en évidence le rôle du groupement fonctionnel en position 1, nous avons comparé la vitesse de la migration de la double liaison en fonction de la classe de l'alcool isomérisé. Les résultats obtenus après 5 heures de réaction de MeLi dans l'éther au reflux sur les alcools éthyl-2 méthyl-3 cyclopropéniques primaire 38, secondaire 39a, 39b et tertiaire 29, sont indiqués dans le Tableau 8.

L'illustration XI résume l'ensemble de ces résultats qui appellent les remarques qui suivent. La formation d'un intermédiaire anionique, généralement admise lors des prototropies allyliques en milieu basique^{13,15} est confirmée par l'acidité des hydrogènes allyliques des radicaux alkyles portés par la double liaison cyclopropénique; la migration exocyclique de la double liaison se produit toujours vers le carbone en α du cycle le moins substitué. Nous n'avons



R_1	R_2	R_3	Rdt
Et	Me	H	32 100%
tBu	Me	H	33 70%
tBu	Et	Me	34 0%

Illustration IX.

Tableau 8. Vitesses comparées d'isomérisation des alcools cyclopropéniques en fonction de leur classe

	R	H	Me	Me
	R'	H	H	Me
	n°	<u>38</u>	39a + 39b **	<u>29</u>
Cyclopropène restant *	3	0,75	0	
Cyclopropylidène formé				

* Les résultats ont été obtenus par comparaison des aires des pics en CPV.

** L'isomérisation a été réalisée sur le mélange des deux diastéréoisomères.

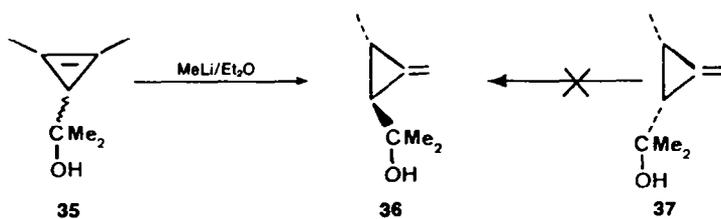


Illustration X.

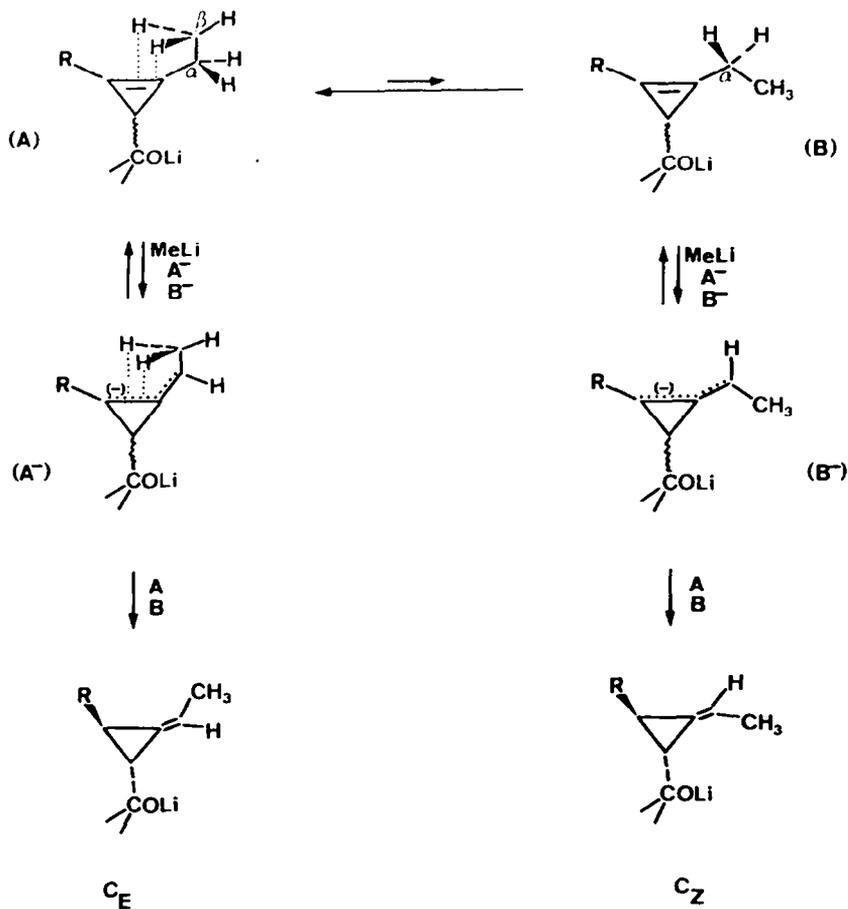


Illustration XI.

jamais mis en évidence la migration intracyclique de la double liaison en milieu basique. Notons que ce résultat ne peut s'expliquer par l'énergie de contrainte élevée du cycle propénique car nous avons, par ailleurs, observé la transposition cyclopropylidène-cyclopropène en milieu acide.¹⁶ En série éthylénique la stéréochimie des produits d'isomérisation dépend du degré de substitution de la double liaison d'une part et de sa configuration d'autre part.¹⁵ Lorsque la double liaison est terminale, la prototropie conduit préférentiellement à l'isomère thermodynamiquement le moins stable dans lequel les deux groupes alkyles présentent une relation *cis*.¹³ Lorsque la double liaison est disubstituée, le produit de configuration *Z* conduit à l'alcène isomérisé *E* alors que le substrat éthylénique *E* s'isomérisé préférentiellement en alcène *Z*.¹⁴ Les auteurs admettent en général que la stéréochimie de la migration allylique est déterminée soit par la plus grande stabilité du carbanion allylique cisoïde^{13a} soit par les populations conformationnelles du substrat isomérisé.^{13c,15} Dans cette dernière hypothèse, lorsque les effets stériques ne sont pas prédominants, l'interaction des hydrogènes en β de la double liaison et des électrons π favorise la conformation cisoïde qui, compte tenu de la stabilité géométrique du carbanion allylique intermédiaire, conduira à l'alcène isomérisé *E*.

La formation préférentielle de la configuration cyclopropylidénique C_E peut paraître surprenante car elle correspond au conformère (A) du substrat cyclopropénique et au carbanion (A^-) qui sont stériquement les plus défavorisés. La stéréosélectivité observée, qui est donc en opposition avec les résultats obtenus en série éthylénique, est probablement due à l'angle de valence $C-C=C$ cyclopropénique très ouvert (de l'ordre de 150°): l'effet stérique est donc beaucoup moins sensible qu'en série éthylénique et l'interaction des hydrogènes β et du système π doit favoriser très nettement le conformère (A) par rapport au conformère (B).

CONCLUSION

En milieu basique, la migration exocyclique de la double liaison des alkyl-2 éthyl-3 cyclopropènes fonctionnalisés conduit préférentiellement à l'isomère cyclopropylidénique de configuration *E* et non au dérivé de configuration *Z* comme le laissent supposer des travaux antérieurs. Les attributions des configurations *Z* et *E* sont fondées sur les glissements induits par $\text{Eu}(\text{dpm})_3$. Pour certains termes, ces attributions ont été confirmées par voie chimique ou par RMN du ¹³C.

L'étude de la réaction a permis de démontrer que la prototropie est stéréospécifique: le groupe alkyle et le groupement fonctionnel présentent toujours une relation *trans* par rapport au cycle propylidénique. Par ailleurs, la prototropie allylique est essentiellement intermoléculaire, l'anion allylique formé dans une étape primaire s'échange ensuite avec la structure cyclopropénique.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les spectres I.R. ont été enregistrés sur appareil Perkin-Elmer 521 avec une vitesse de 0,5 $\text{cm}^{-1} \text{s}^{-1}$. Les spectres RMN ont été tracés sur Perkin Elmer R10 fonctionnant à 60 MHz. Les solutions de tris(dipivalométhanato) europium dans CCl_4 ont été obtenues par adjonction de fractions de 10 mg du complexe dans 500 μl de solution de dérivé cyclopropylidénique dans CCl_4 . La dissolution du complexe est accélérée par chauffage de la solution contenue dans un tube scellé.

Isomérisation des cyclopropène-2 carboxylates d'alkyle 1 à 3

Conditions identiques à celles décrites dans refs 1 et 3. Éthylidène-2 cyclopropanecarboxylates de méthyle *E* et *Z* (19 et 20): constantes physiques décrites dans Ref. 1. Alkyl-2 éthylidène-3 cyclopropanecarboxylates de méthyle 21 à 24: les constantes physiques des isomères *Z* et *E* indiquées dans Ref. 6a doivent être interverties: les isomères *E* 21 et 23 ont les caractéristiques physiques respectivement de V_{1-c} et IV_{1-c} décrites dans Ref. 6a; de même les isomères *Z* 22 et 24 correspondent à V_{1-c} et IV_{1-c} de Ref. 6a.

Réarrangement prototropique du diéthyl-2,3 cyclopropène-2 yl-2 propanol-2 (7)

On ajoute à 3,2.10⁻² moles d'alcool 7 en solution dans 180 ml d'éther anhydre, 10⁻¹ mole de méthyllithium en solution (~1 M) dans l'éther. Le mélange réactionnel est porté au reflux pendant 2 hr. Après hydrolyse à 0° et extraction à l'éther, puis séchage de la phase organique sur sulfate de sodium, la distillation fournit le mélange d'alcools 15 et 16. Leur séparation en CPV est réalisée sur colonne Carbowax 20% de 6,6 mètres avec $\text{tr}_{16}(\text{Z}) < \text{tr}_{15}(\text{E})$, $\theta_{\text{col}} = 140^\circ$, gaz vecteur He—Rendement 70%. {Éthyl-2 éthylidène-3 cyclopropyl (1R*,2R*)-2 propanol-2 *E*, 15}, IR(film): $\nu_{C-C} = 1770 \text{ cm}^{-1}$, zone des δ_{C-H} : 790–820–900–950 cm^{-1} . RMN, CCl_4/TMS : $\delta_{C(CH_3)_2OH} = 1,12 \text{ ppm}$, s, 6p; δ_{H_b} 5,70 ppm, m, 1p; δ_{Me} 1,78 ppm, d, 3p; δ_{Et} entre 0,9 et 1,5 ppm. $^3J_{H_b-Me}$ 6,8 Hz; $^4J_{H_1-H_2}$ 1,8 Hz. {Éthyl-2 éthylidène-3 cyclopropyl (1R*, 2R*)-2 propanol-2 *Z*, 16}, IR(film): $\nu_{C-C} = 1765 \text{ cm}^{-1}$, zone des δ_{C-H} : 790–895–940 cm^{-1} . RMN, CCl_4/TMS : $\delta_{C(CH_3)_2OH} = 1,17 \text{ ppm}$, s, 6p; δ_{H_a} 5,77 ppm, m, 1p; δ_{Me} 1,78 ppm, d, 3p; δ_{Et} entre 0,9 et 1,5 ppm. $^3J_{H_b-Me}$ 6,8 Hz, $^4J_{H_1-H_2}$ 1,8 Hz.

Ce mode opératoire permet une isomérisation partielle de 4.

Réarrangement prototropique de l'éthyl-2 tertio-butyl-3 cyclopropène-2 yl méthanol (6) par tBuLi en solution dans un mélange pentane-éther

Le tertio-butyllithium dans le pentane étant inflammable à l'air et hydrophile, son addition a été réalisée sous courant d'azote purifié par passage sur H_2SO_4 , P_2O_5 , KOH en pastilles, les orifices du réacteur étant munis d'un tube desséchant (silicagel). A 4,5.10⁻³ mole de 6 en solution dans 2 ml de pentane, on ajoute à l'aide d'une seringue 9.10⁻³ mole de tertio-butyllithium en solution dans le pentane (~2N). L'introduction de 4,5 ml d'éther anhydre 20 min après la fin de l'addition de tBuLi, permet à 39°, l'isomérisation du cycle propénique; après hydrolyse à froid, extraction au pentane puis séchage sur Na_2SO_4 , les alcools 13 et 14 sont séparés en CPV sur colonne Carbowax 20% de 6,6 mètres, gaz vecteur: He: θ_{col} : 140°C: $\text{tr}_{14}(\text{Z}) < \text{tr}_{13}(\text{E})$. Rendement 90%. {Éthylidène-3 tertio-butyl-2 cyclopropyl (1R*, 2S*) méthanol *E*, 13}, IR(film): $\nu_{C-C} = 1760 \text{ cm}^{-1}$ (t.f.), zone des δ_{C-H} : 810, 864(f), 915(f) cm^{-1} . RMN CCl_4/TMS : δ_{CH_2OH} 3,40 ppm, m, 2p; δ_{H_b} 5,82 ppm, m, 1p; δ_{Me} 1,80 ppm, d, 3p; δ_{tBu} 0,92, s, 9p; δ_{H_1} 1,45 ppm, m, 1p; δ_{H_2} 1,22 ppm, m, 1p— $^3J_{H-Me}$ 6,5 Hz; $^4J_{H_1-H_2}$ 1,9 Hz; $^5J_{H_1-Me}$ $^3J_{H_2-Me}$ 1,9 Hz. {Éthylidène-3 tertio-butyl-2 cyclopropyl (1R*, 2S*)} méthanol *Z*, 14}, IR(film): zone pratique transparente, zone des δ_{C-H} : 812, 868, 910 (t.f.) cm^{-1} . RMN CCl_4/TMS : δ_{CH_2OH} 3,48 ppm, m, 2p; δ_{H_1} 5,5 ppm, m, 1p; δ_{Me} 1,80 ppm, d, 3p; δ_{tBu} 0,88 ppm, s, 9p; δ_{H_1} 1,50 ppm, m, 1p; δ_{H_2} 1,15 ppm, m, 1p— $^3J_{H-Me}$ 6,3 Hz; $^4J_{H_1-H_2}$ $^4J_{H_2-H_1}$ 2,0 Hz; $^5J_{H_1-Me}$ $^5J_{H_2-Me}$ 1,8 Hz.

Réarrangement prototropique des cyclopropène-2 yl méthanol 4 à 6 par la potasse

A une solution 6M de potasse dans le n-butanol, on ajoute goutte à goutte l'alcool cyclopropénique dans les proportions de 1 mole d'alcool pour 2,5 moles de potasse. Le mélange réactionnel est maintenu pendant 15 hr à 170°. Après évaporation du butanol, hydrolyse (HCl)—2N ~ pH 2–3) du résidu, la phase organique est extraite à l'éther et séchée sur Na_2SO_4 . Les dérivés cyclopropylidéniques sont distillés sous pression réduite puis purifiés en CPV sur colonne Carbowax 20% de 6,6 mètre $\theta_{\text{col}} = 140^\circ$, gaz vecteur: He. On a $\text{tr}_{14}(\text{Z}) < \text{tr}_{13}(\text{E})$. Dans tous les cas l'isomérisation est totale et l'on n'observe pas de formation d'alcool vinylocyclopropanique. Rendement 75 à 80%. Éthylidène-

2 cyclopropyl méthanol E(9). IR(film) ν_{C-C} : zone pratiquement transparente, zone de δ_{-H} : 800, 865, 910(f). RMN CCl₄/TMS: δ_{CH_2OH} 3,45 ppm, m, 2p; δ_H 5,86 ppm, m, 1p; δ_{Me} 1,80 ppm, d, 3p; δ_H 1,20 ppm, m, 1p; δ_H 1,65 ppm, m, 1p; δ_H 0,90 ppm, m, 1p - $^3J_{H_2-Me}$ 6,2 Hz; $^4J_{H_1-H_2}$ $^4J_{H_2-H_3}$ 2 Hz; $^3J_{H_1-Me}$ $^3J_{H_2-Me}$ 1,9 Hz. Ethylidène-2 cyclopropyl méthanol Z(10) IR(film); ν_{C-C} : zone pratiquement transparente, zone de $\delta' = H$: 790, 859, 910 (t.f.). RMN CCl₄/TMS: δ_{CH_2OH} 3,50 ppm, m, 2p; δ_H 5,76 ppm, m, 1p; δ_{Me} 1,78 ppm, d, 3p; δ_H 1,24 ppm, m, 1p; δ_H 1,65 ppm, m, 1p; δ_H 0,95 ppm, m, 1p - $^3J_{H_2-Me}$ = 6,2 Hz; $^4J_{H_1-H_2}$ = $^4J_{H_2-H_3}$ 2 Hz; $^3J_{H_1-Me}$ $^3J_{H_2-Me}$ 2 Hz. {Ethyl-2 éthylidène-3 cyclopropyl (1R*, 2R*)} méthanol E(11) IR(film); ν_{C-C} : zone pratiquement transparente, zone des δ_{C-H} : 820, 862, 915(f) cm⁻¹. RMN CCl₄/TMS: δ_{CH_2OH} 3,40 ppm, m, 2p; δ_H 5,77 ppm, m, 1p; δ_{Me} 1,77 ppm, d, 3p; δ_{Et} 0,99 ppm, t, 3p et 1,30 ppm, m, 2p; $^3J_{H_2-Me}$ 6,5 Hz; $^4J_{H_1-H_2}$ $^4J_{H_2-H_3}$ 1,6 Hz; $^3J_{H_1-H_2}$ $^3J_{H_2-H_3}$ 1,7 Hz. {Ethyl-2 éthylidène-3 cyclopropyl (1R*, 2R*)} méthanol Z(12), IR(film); ν_{C-C} : zone pratiquement transparente, zone δ_{C-H} : 790, 858, 859(t.f.) cm⁻¹. RMN CCl₄/TMS: δ_{CH_2OH} 3,45 ppm, m, 2p; δ_H 5,75 ppm, m, 1p; δ_{Me} 1,77 ppm, d, 3p; δ_{Et} 0,95 ppm, t, 3p et 1,25 ppm, m, 2p; $^3J_{H_2-Me}$ 6,5 Hz; $^4J_{H_1-H_2}$ $^4J_{H_2-H_3}$ 1,9 Hz; $^3J_{H_1-H_2}$ $^3J_{H_2-H_3}$ 1,8 Hz. La migration exocyclique de la double liaison de 1,3.10⁻² mole de 5 a également été réalisée par une solution-suspension de tBuOK obtenue par action de 2,74.10⁻² mole de K dans 7 ml de tBuOH. La température est maintenue à 150° pendant 7 hr. Fin de manipulation identique à la précédente.

Isomérisation de la {diéthyl-2,3 cyclopropène-2 yl} méthyl cétone 8

On verse très lentement 10⁻² mole de cétone cyclopropénique dans 20 ml de benzène contenant 1 g d'amidure de sodium, en solution-suspension, à 80°. Une coloration rouille apparaît rapidement et le contact est maintenu pendant 30 min. Le mélange réactionnel est hydrolysé à froid, neutralisé, extrait à l'éther puis séché sur sulfate de sodium. Les cétones 17 et 18 sont séparées en CPV sur colonne Carbowax 20% de 3 mètres: θ_{col} , 120°, gaz vecteur He. Rendement 60%. {Ethyl-2 éthylidène-3 cyclopropyl (1R*, 2R*)} méthyl cétone E(17), IR(film); $\nu_{C=O}$ 1695 cm⁻¹; ν_{C-C} 1760 cm⁻¹(f). RMN CCl₄/TMS: δ_H et δ_{H_2} entre 1,90 et 2,70 ppm; δ_{H_3} 5,76 ppm, m, 1p; δ_{Me} 1,84 ppm, d, 3p; δ_{Et} 1,01 ppm, t, 3p et 1,47 ppm, m, 2p; $^3J_{H_2-Me}$ 6,4 Hz; $^4J_{H_2-H_3}$ 2,0 Hz $^3J_{CH_2-H_2}$ 5,6 Hz; $^3J_{CH_2-CH_3}$ 6,5 Hz; $^3J_{H_1-Me}$ $^3J_{H_2-Me}$ 1,9 Hz. {Ethyl-2 éthylidène-3 cyclopropyl (1R*, 2R*)} méthyl cétone Z(18), IR(film); $\nu_{C=O}$ 1690 cm⁻¹; ν_{C-C} 1750 cm⁻¹(f). RMN CCl₄/TMS: δ_H et δ_{H_2} entre 1,90 et 2,70 ppm; δ_H 5,78 ppm, m, 1p; δ_{Me} 1,76 ppm, d, 3p; δ_{Et} 0,98 ppm, t, 3p et 1,39 ppm, m, 2p; $^3J_{H_2-Me}$ 6,3 Hz; $^4J_{H_2-H_3}$ $^4J_{H_1-H_2}$ 2,1 Hz; $^3J_{CH_2-H_2}$ 5,3 Hz; $^3J_{CH_2-CH_3}$ 6,6 Hz; $^3J_{H_1-Me}$ $^3J_{H_2-Me}$ 1,7 Hz.

Synthèse des {ethyl-2 éthylidène-3 cyclopropyl (1R*, 2R*)} méthyl cétones E et Z(17 et 18)

A 60 ml d'une solution 3 N de potasse dans le méthanol, on ajoute lentement 15 g d'ester 21 ou 22. Le mélange réactionnel est maintenu pendant 5 heures à l'ébullition. L'alcool est évaporé sous pression réduite; le résidu solide dissous dans l'eau est acidifié (HCl, 2 N). Le mélange d'acides cyclopropylidéniques est extrait à l'éther puis purifié par distillation sous pression réduite (Eb_{0,15} = 52 à 60°, Rendement 65%).

On ajoute à 0,2 mole d'acide, en solution dans 200 ml d'éther anhydre, 0,4 mole de méthyllithium dans l'éther (~1 M) en 30 min en maintenant le mélange réactionnel au reflux. Ce reflux est ensuite maintenu pendant 1 heure. La solution est versée dans un mélange eau-glace-chlorure d'ammonium, puis la phase organique est extraite à l'éther, neutralisée, séchée puis distillée. Rendement 65%. Eb_{3 mm} = 50°C. Les cétones Z et E ont été séparées ensuite par CPV sur colonne Carbowax 20% de 3 mètres θ_{col} = 140°, gaz vecteur H₂, 200 ml/min.

Réduction des éthylidène-2 cyclopropanecarboxylates d'alkyle (19 à 24)

A une solution de 0,3 mole d'ester dans 200 ml d'éther anhydre, on ajoute une solution-suspension de 18 g d'aluminohydrure de

lithium dans 200 ml d'éther anhydre. La vitesse d'addition est réglée de façon que la température demeure inférieure à 5°. L'agitation est poursuivie ($\theta < 5^\circ$) pendant 1 hr. Après hydrolyse à 0°, la phase organique est extraite à l'éther puis séchée. La distillation fournit l'alcool cyclopropylidénique. Rendement 90%. On obtient les alcools 9 à 14 dont les constantes physiques ont été mentionnées précédemment.

Synthèse du benzyl-2 phényl-3 cyclopropène-2 carboxylate d'éthyle (25)

Conditions identiques à celles de Ref. 5.

Isomérisation de 25 par la potasse dans le méthanol

L'ester cyclopropénique 25 n'est pas isolé. Le mélange réactionnel provenant du pontage thermocatalytique de 20 g de benzylphénylacétylène par 12 g de diazoacétate d'éthyle à 85°C en présence de 1 g de cuivre est filtré puis traité par 100 ml d'une solution 3 M de potasse dans le méthanol au reflux pendant 10 h. Le méthanol et l'alcyne sont évaporés sous vide, le résidu est hydrolysé à froid et la phase organique est extraite à l'éther. La phase aqueuse est alors acidifiée (HCl 2N) et le mélange d'acides récupéré par extraction à l'éther. Les acides Z et E 26 et 27 sont séparés sur colonne de silice en éluant avec l'hexane puis par des solutions hexane-éther (5 à 25% d'éther). L'acide Z très stable passe en tête de colonne alors que l'acide E présente un temps de rétention plus élevé.

Les acides isolés sont ensuite estérifiés par une solution de diazométhane dans l'éther. Acide benzylidène-3 phényl-2 cyclopropanecarboxylique (1R*, 2R*) E(26), IR(film); $\nu_{C=O}$ 1695 cm⁻¹; ν_{C-C} masquée par la bande $\nu_{C=O}$ RMN CCl₄/TMS: δ_H 2,25 ppm, m, 1p; δ_{H_2} 3,52 ppm, m, 1p; δ_{H_3} 6,90 ppm, m, 1p; δ ϕ entre 7 et 7,30 ppm; $^3J_{H_1-H_2}$ 3,5 Hz; $^4J_{H_1-H_2}$ $^4J_{H_2-H_3}$ 2,3 Hz. Acide benzylidène-3 phényl-2 cyclopropanecarboxylique (1R*, 2R*) Z(27), IR(film); $\nu_{C=O}$ 1695 cm⁻¹; ν_{C-C} masquée par la bande $\nu_{C=O}$ RMN CCl₄/TMS: δ_H 2,43 ppm, m, 1p; δ_{H_2} 3,33 ppm, m, 1p; δ_{H_3} 6,90 ppm, m, 1p; δ ϕ entre 7 et 7,30 ppm; $^3J_{H_1-H_2}$ 3,5 Hz; $^4J_{H_1-H_2}$ 1,6 Hz; $^4J_{H_2-H_3}$ 2,4 Hz.

Les esters des acides 26 et 27 présentent des spectres RMN sensiblement identiques à ceux de ces acides.

Synthèse du méthyl-2 tertio-butyl-3 cyclopropène-2 carboxylate d'éthyle (28) des dialkyl-2,3 cyclopropène-2 yl -2 propanol-2 (29 à 31 et 35) et des alkyl-2 alkylidène-3 cyclopropyl-2 propanol-2 (32 à 34 et 36) et constantes physiques décrites dans les Ref. 12 et 13

Le mode opératoire de la réduction des esters 21, 22 en alcool 15 et 16 et du méthyl-2 méthylène-3 cyclopropanecarboxylate d'éthyle cis³ en alcool 37 par le méthyllithium est identique à celui décrit pour les termes 29 à 31. Rdt 70%. {Méthyl-2 méthylène-3 cyclopropyl (1R*, 2S*)}-2 propanol-2 (37), IR(film); ν_{C-H} 3060 cm⁻¹; ν_{C-C} 1750 cm⁻¹; δ_{C-H_2} 887 cm⁻¹ RMN CCl₄/TMS: δ_{CH_2} 5,35 ppm, m, 2p; de 1 à 1,7 ppm, m, 12p avec δ_{CMe_2OH} 1,28 ppm, s, 6p.

BIBLIOGRAPHIE

- M. Vincens, C. Dumont et M. Vidal, *Bull. Soc. Chim.* 2811 (1974).
- C. Dumont, M. Vincens et M. Vidal, *Ibid.* 2819 (1974).
- M. Vidal, M. Vincens et P. Arnaud, *Ibid.* 665 (1972).
- G. L. Closs, *Advances in Alicyclic Chemistry*. Academic Press, New York (1966).
- A. W. Herriot et W. M. Jones, *Tetrahedron Letters* 2387 (1967).
- J. L. Pierre, M. Vidal et P. Arnaud, *Bull. Soc. Chim.* 1544 (1970); J. D. Connolly et R. Mac Crindle, *Chem. & Ind.* 379 (1965).
- R. Morin et M. Bertrand, *Bull. Soc. Chim.* 2261 (1970).
- R. Barlet et M. Vincens, *Tetrahedron* 33, 1291 (1977).
- R. A. Bell et J. K. Saunders, *Can. J. Chem.* 46, 3421 (1968).
- C. P. Newsroff et S. Sternhell, *Tetrahedron Letters* 6117 (1968).
- W. Von E. Doering et H. D. Roth, *Tetrahedron* 26, 2825 (1970).

- ¹²M. Vidal, M. Vincens et P. Arnaud, *Bull. Soc. Chim.* 657 (1972).
- ¹³a S. Bank, A. Schriesheim et C. A. Rowe, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 3244 (1965); b B. Blouri, J. Arbabzadeh et P. Rumpf, *C. R. Acad. Sc.* **267**, 170 (1968). c C. Cerceau, M. Laroche, A. Pazderski et B. Blouri, *Bull. Soc. Chim.* 921 (1969).
- ¹⁴M. D. Can, J. R. P. Clark et M. C. Whiting, *Proc. Chem. Soc.* 333 (1963).
- ¹⁵D. J. Cram, *Fundamentals of Carbanion Chemistry*. Academic Press, London (1965).
- ¹⁶M. Vidal, A. Dussauge et M. Vincens, *Tetrahedron Letters* 313 (1977).
- ¹⁷Les mesures de l'effet Overhauser ont été réalisées plusieurs fois dans les conditions expérimentales citées dans la Ref. 9: solution d'ester (21 ou 22) 0,17 M dans CDCl₃; dégazage soigné sous rampe à vide.
- ¹⁸F. W. Wehrli et T. Wirthlin, *Interpretation of Carbon-13 NMR Spectra* p. 56. Heyden, London, (1976).
- ¹⁹W. J. Hehre et J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 6941 (1975).