

REACTIVITE DES β -CYCLOPROPYL α -ENONES—I

ETUDE DES TRANSFERTS ELECTRONIQUES PAR VOLTAMETRIE CYCLIQUE ET DE LA REDUCTION PAR L'ELECTRON SOLVATE DANS L'AMMONIAC LIQUIDE

R. JULLIEN*, H. STAHL-LARIVIERE et D. ZANN

Laboratoire de Chimie Structurale Organique, Université Paris XI, Centre Scientifique d'Orsay, 91405 Orsay
Cédex, France

et

L. NADJO

Laboratoire d'Electrochimie de l'Université Paris VII, 2 Place Jussieu, 75221 Paris Cédex, France

(Received in France 19 December 1980)

Résumé—En vue de préciser l'origine des produits d'addition 1-6 parfois observés par action des diorganocuprates de lithium sur les β -cyclopropyl α -énones, nous avons étudié les propriétés des espèces formées par transfert électronique sur des bicyclo[3.1.0]hex-3-ones-2 diversément substituées. L'examen de 8 de ces dérivés en voltamétrie cyclique a montré que les temps de demi-vie des anions radicalux correspondants sont très courts ($t_{1/2} \leq 10^{-4}$ s) sauf lorsque la molécule étudiée est substituée en position 4 par un groupe phényle. Dans ce cas, l'anion radical est très stable ($t_{1/2} \geq 6$ s) par suite de la plus grande délocalisation de la charge et on observe une deuxième vague correspondant à la formation du dianion.

Cette même différence de comportement apparaît lorsqu'on étudie les produits obtenus par réduction par l'électron solvate dans l'ammoniac liquide. Les substrats conduisant à des anions radicalux très réactifs donnent le produit de réduction 1-4 normalement attendu, tandis que les dérivés phénylés en 4 donnent compétitivement un produit de transposition. Cette corrélation suggère que ce produit résulte de la transposition du dianion.

Abstract—Species produced by electron transfer to variously substituted bicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-ones provide a better insight into the origin of 1,6-addition products sometimes observed by reaction of lithium diorganocuprates with β -cyclopropyl α -enones. Cyclic voltammetry of eight such bicyclohexenones show that the half-lives of the corresponding anion radicals are very short ($t_{1/2} \leq 10^{-4}$ s) except when the initial molecule is phenyl substituted at C-4. In such cases the anion radicals are very stable ($t_{1/2} \geq 6$ s) owing to the greater charge delocalization and we observe a second wave corresponding to the formation of the dianion. The reduction of the same substrates by the solvated electron in liquid ammonia exhibits the same difference of behaviour. The molecules giving strongly reactive anion radicals only lead to the straight-forward product expected by conjugate reduction; while the 4-phenyl substituted substrates yield a mixture of products from normal conjugate reduction and rearrangement. This correlation strongly suggest that these last products arise from the rearrangement of the dianion.

Il est connu depuis le travail de l'un d'entre nous¹ que par réaction des diorganocuprates de lithium sur les β -cyclopropyl α -énones, on obtient parfois en plus des produits d'addition 1-4 attendus, des produits d'addition 1-6. Cette observation a d'ailleurs été confirmée par d'autres auteurs.^{2,3} L'obtention de ces produits est généralement considérée²⁻⁵ comme un argument supplémentaire en faveur du mécanisme par transfert électronique que House a proposé;⁶ il a en effet été postulé que ces produits résultaient d'une transposition de l'anion radical formé par transfert monoélectronique du cuivre sur le substrat et House a même indiqué que ces produits étaient susceptibles de se former lorsque le temps de demi-vie de l'anion radical était inférieur à 10^{-3} s.⁴ En vue de préciser les conditions de la formation des produits d'addition 1-6, nous avons étudié et comparé les propriétés des anions radicalux formés à partir de quelques dérivés des bicyclo[3.1.0]hex-3-ones-2 par voie électrochimique et par voie chimique. Cette série de molécules rigides introduit le minimum de possibilités conformationnelles et fournit ainsi une bonne base d'étude.

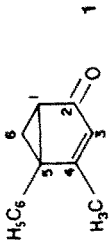
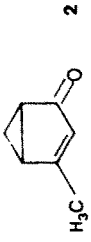
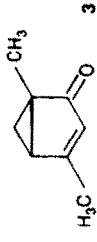
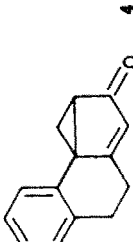
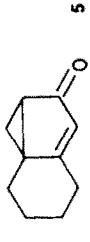
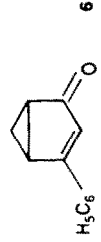
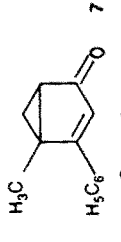
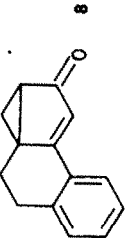
Etude par voie électrochimique

La réduction des cétones du Tableau 1 a été étudiée en voltamétrie cyclique dans le DMF anhydre contenant

(C₂H₅)₄NCIO₄ 0.1 M avec un balayage triangulaire du potentiel, la vitesse de balayage variant entre 10^{-2} V.s⁻¹ et 10^4 V.s⁻¹.⁷ Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 1. Comme on le voit immédiatement, ces produits se séparent très nettement en deux groupes.

Pour les composés 1-5 une seule vague est observée. Même aux grandes vitesses de balayage, on n'observe aucun courant retour: le processus global de réduction est donc irréversible sauf pour le composé 5 où l'on commence à voir apparaître le courant retour pour $v = 9.10^3$ V.s⁻¹. On peut en déduire que le temps de demi-vie des anions radicalux formés à partir de ces composés est inférieur ou égal à 10^{-4} s. Le potentiel de pic est variable avec la structure et la vitesse de balayage: pour $v = 300$ V.s⁻¹ il est compris entre 2100 et 2450 mV. Dans le cas du composé 1, le nombre d'électrons n déterminé par coulométrie est très voisin de 2 ($n = 2.0 \pm 0.2$). Pour le composé 5 il est voisin de 1 ($n = 1.1 \pm 0.2$). Les réactions chimiques qui suivent la fixation du premier électron ne sont donc pas toujours les mêmes. Il est cependant probable que ces réactions débutent toujours par la protonation de l'anion radical qui peut ensuite, soit fixer un deuxième électron (ce qui est généralement plus facile que la fixation du premier électron), soit se dimériser. On peut donc déduire de ces observations que les anions

Tableau I. Résultats obtenus par voltamétrie cyclique

Molécule étudiée	Nbre de vagues	Réversibilité du processus global*		Nombre d'électrons		(Ep) ₁ mV. ECS v = 300 V.s ⁻¹	(Ep) ₂ mV. ECS v = 1 V.s ⁻¹	$\frac{d(Ep)}{d(\log v)}$ mV.	t _{1/2} s
		1° vague	2° vague	1° vague	2° vague				
	1	I	I	2		-2130		-36 ± 3	<10 ⁻⁴
	1	I	I			-2390		-32 ± 3	<10 ⁻⁴
	1	I	I			-2470		-31 ± 3	<10 ⁻⁴
	1	I	I			-2163		-39 ± 3	<10 ⁻⁴
	1	I	I	1		-2405		-36 ± 3	≈ 10 ⁻⁴
	2	R	I	1	1	-1745	-2250	-29 ± 2	6 ± 2
	2	R	I	1	1	-1840	-2380		>6 ± 2
	2	R	I	1	1	-1845	-2380		>6 ± 2

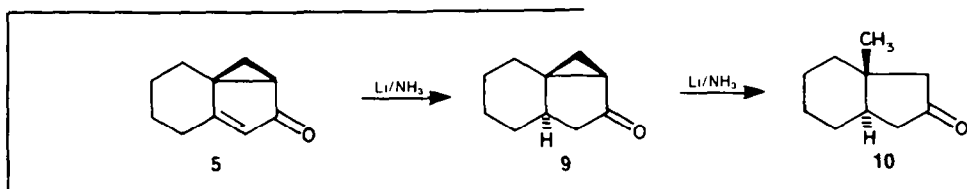
radicaux formés à partir des composés 1-5 réagissent très rapidement après leur formation sans passer par le dianion.

Les composés 6-8, phénylés en position 4, se comportent de manière tout à fait différente: ils présentent deux vagues monoélectroniques. Pour la première vague correspondant à la formation de l'anion radical on observe toujours un courant retour même pour les vitesses de balayage les plus faibles. Pour le composé 6 il faut atteindre des vitesses de balayage de l'ordre de 10^{-2} V.s^{-1} pour voir diminuer le courant retour: il est donc difficile de déterminer avec précision l'ordre de la

Etude par voie chimique

La réduction des cétones α,β -éthyléniques par l'électron solvaté dans l'ammoniac liquide (réduction de Birch) procède par transfert successif d'électrons^{10,11} sur le substrat. On peut donc par cette voie obtenir des indications sur la réactivité des espèces chargées formées à partir d'un substrat donné.

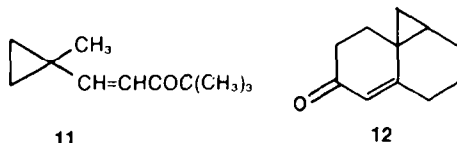
La réduction du produit 5 a déjà été étudiée par l'une d'entre nous:⁹ elle fournit le produit de réduction-1,4 9 (tricyclo[4.4.0.0.1.3]décanone-4 *trans*) ainsi que son produit de réduction ultérieure 10 (méthyl-8 hydrindanone-2 *trans*).



réaction chimique qui suit le transfert électronique en utilisant la variation du potentiel de pic avec la vitesse de balayage.⁸ Nous avons cependant obtenu une pente voisine de -30 mV : la réaction chimique qui suit est donc vraisemblablement du premier ordre par rapport à l'anion radical. On peut utiliser la méthode approchée proposée par Nicholson et Shain⁸ pour donner un ordre de grandeur du temps de demi-vie de l'anion radical du composé 6: nous avons trouvé $6 \pm 2 \text{ s}$. Les composés 7 et 8 conduisent à des anions radicaux encore moins réactifs. La seconde vague qui correspond donc à la formation du dianion est par contre irréversible.

Nous avons vérifié par des calculs d'orbitales moléculaires effectués par la méthode INDO⁷ que cette différence de comportement observée provenait d'une plus grande délocalisation de la charge dans les produits phénylés en 4, qui rend plus difficile la protonation de l'anion radical et favorise la formation du dianion (voir Tableau 2).

La première réduction se fait donc sans ouverture du cyclopropane. Hoose a observé qu'il en est de même pour les cétones 11 et 12.¹²



Les trois substances 5, 11, 12 ont en commun la propriété de fournir des anions radicaux à temps de demi-vie court: 5: $t_{1/2} \approx 10^{-4} \text{ s}$; 11: $t_{1/2} \approx 10^{-2} \text{ s}$; 12: $t_{1/2} < 10^{-3} \text{ s}$.¹² Il nous a donc semblé intéressant d'étudier la réduction par l'électron solvaté dans NH_3 liquide pour les dérivés donnant des anions radicaux à temps de vie long.

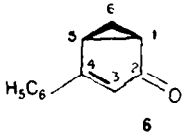
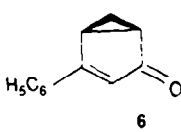
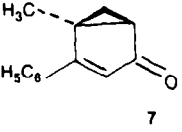
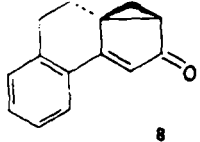
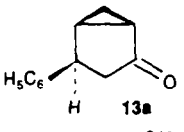
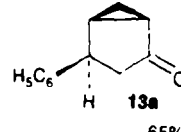
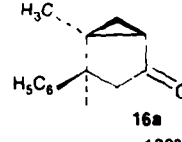
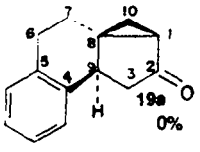
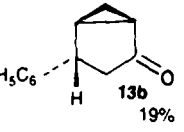
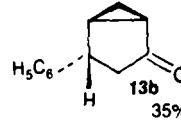
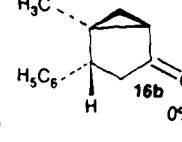
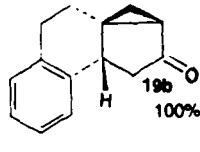
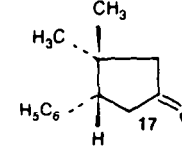
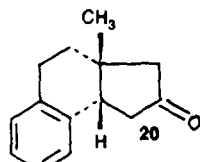
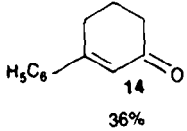
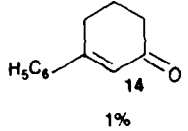
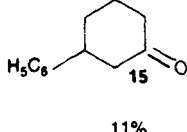
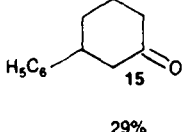
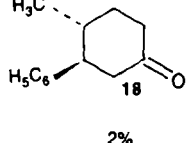
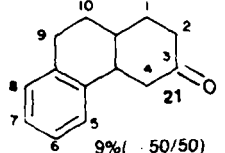
Les résultats obtenus pour les dérivés 6, 7, 8 sont rassemblés dans le Tableau 3 (l'identification des

Tableau 2. Coefficients des orbitales atomiques* dans l'orbitale moléculaire la plus basse vacante des produits de départ et comparaison des énergies des produits initiaux et des dianions correspondants

O.M.B.V.	E mol. initiale u.a.	E dianion u.a.	ΔE u.a.
<p>Diagram for compound 5: Coefficients are 0,13 x 2p_x, 0,29 x 2p_z, 0,13, 0,53, -0,11, -0,4, -0,38, 0,44, -0,18.</p>	-71.611	-71.201	0.410
<p>Diagram for compound 12: Coefficients are 0,10 x 2p_x, 0,24 x 2p_z, -0,24, 0,46, 0,25, -0,40, 0,33, 0,38, 0,30, -0,10, -0,24.</p>	-107.328	-107.002	0.326

*sauf indication contraire, le coefficient indiqué est celui de l'orbitale 2p_y du carbone correspondant. Les coefficients inférieurs à 0.1 ont été négligés.

Tableau 3. Résultats obtenus par réduction Li/NH₃.*

PRODUIT DE DEPART	SANS DONNEUR DE PROTONS		EN PRESENCE DE DONNEUR DE PROTONS	EN PRESENCE DE DONNEUR DE PROTONS	EN PRESENCE DE DONNEUR DE PROTONS
 6	 6	 7		 8	
CONDITIONS EXPERIMENTALES	SANS DONNEUR DE PROTONS		EN PRESENCE DE DONNEUR DE PROTONS	EN PRESENCE DE DONNEUR DE PROTONS	EN PRESENCE DE DONNEUR DE PROTONS
PRODUIT DE REDUCTION	 13a 81%	 13a 65%	 16a 100%	 19a 0%	
SIMPLE	 13b 19% 53%	 13b 35% 68%	 16b 0% 95%	 19b 100% 74%	
PRODUIT DE REDUCTION ULTERIEURE	0%		 17 3%	 20 14%	
PRODUIT TRANSPOSE	 14 36%	 14 1%	0%		
PRODUIT TRANSPOSE REDUIT	 15 11%	 15 29%	 18 2%	 21 9% (50/50)	

*Voir partie expérimentale pour la détermination de la stéréochimie des produits formés.

produits est précisée dans la partie expérimentale, les pourcentages sont ceux des surfaces des pics du chromatogramme). Ces trois produits donnent compétitivement, en plus des produits de réduction habituels (bicyclohexanones et méthylcyclopentanones résultant d'une réduction ultérieure¹³) des produits cyclohexèn-ou cyclohexanoniques. L'augmentation de la concentration en électron solvaté et en donneur de protons augmente le pourcentage des dérivés cyclohexanoniques au détriment des produits cyclohexéniques: les cyclohexanones résultent donc de la réduction ultérieure des cyclohexénones, réduction vraisemblablement plus facile que celle du produit de départ.

La variation de la proportion de produits d'ouverture du cyclopropane en présence et en absence d'agent protonant (alcool tertiobutylique) montre qu'il y a compétition entre la réaction de formation de ces produits et une réaction de protonation. Ces produits résultent donc de la transposition d'un intermédiaire réactionnel avant protonation, anion radical ou dianion.

Interprétation et discussion des résultats obtenus

La mise en parallèle des résultats obtenus dans les deux études précédentes montre que, pour les β -cyclopropyl α -étones étudiées, il apparaît une corrélation entre l'existence en voltamétrie cyclique d'un anion radical à temps de demi-vie long permettant la formation du dianion et l'obtention du produit de transposition lors de la réduction par l'électron solvaté dans l'ammoniac liquide. Nous pensons donc pouvoir suggérer que la transposition se fait au stade dianion. Dans cette hypothèse le mécanisme de réduction des β -cyclopropyl α -étones par l'électron solvaté dans l'ammoniac liquide serait celui indiqué sur le Schéma 1: (a) si l'anion radical est très stable (temps de demi-vie long) il peut emprunter soit la voie a soit la voie b, la voie b étant vraisemblablement prédominante en absence d'agent

protonant plus acide que l'ammoniac; (b) si l'anion radical est très réactif (temps de demi-vie court) seule la voie a est suivie.

Il est possible que dans le cas où il y a transposition, c'est-à-dire passage par le dianion, le produit de réduction 1-4 résulte à la fois de la protonation de l'anion radical et du dianion. La discussion des pourcentages d'isomères *cis* et *trans* observés est donc délicate, la stéréochimie de la protonation de l'anion radical et du dianion n'étant pas forcément la même. L'inversion de la stéréochimie du produit réduit constatée entre 5, 6 et 7 d'une part (protonation préférentielle ou exclusive en *trans* du petit cycle), 8 d'autre part (protonation exclusive en *cis*), reste donc un problème non résolu. Notons cependant l'intérêt synthétique de la réduction du produit 8 qui permet d'atteindre stéréospécifiquement des molécules possédant les trois cycles B C D des stéroïdes avec une jonction C D *cis*.

CONCLUSION

Cette étude nous a permis de montrer que les temps de demi-vie des anions radicalux formés à partir des bicyclo[3.1.0]hexèn-3 ones-2 diversement substituées étaient très variables avec les substituants. Lorsque le temps de demi-vie est très court, c'est à dire lorsque l'anion radical formé est très réactif on n'observe par réduction par l'électron solvaté dans l'ammoniac liquide que les produits de réduction 1-4 normalement attendus. Lorsque le temps de demi-vie est long, c'est à dire lorsque l'anion radical formé est peu réactif et susceptible de conduire au dianion, on observe par réduction non seulement des produits de réduction 1-4 mais aussi des dérivés cyclohexéniques résultant vraisemblablement de la transposition du dianion.

En raison des temps de demi-vie très variables des anions radicalux correspondants, les bicyclo[3.1.0]hexèn-3 ones-2 diversement substitués nous ont paru être des

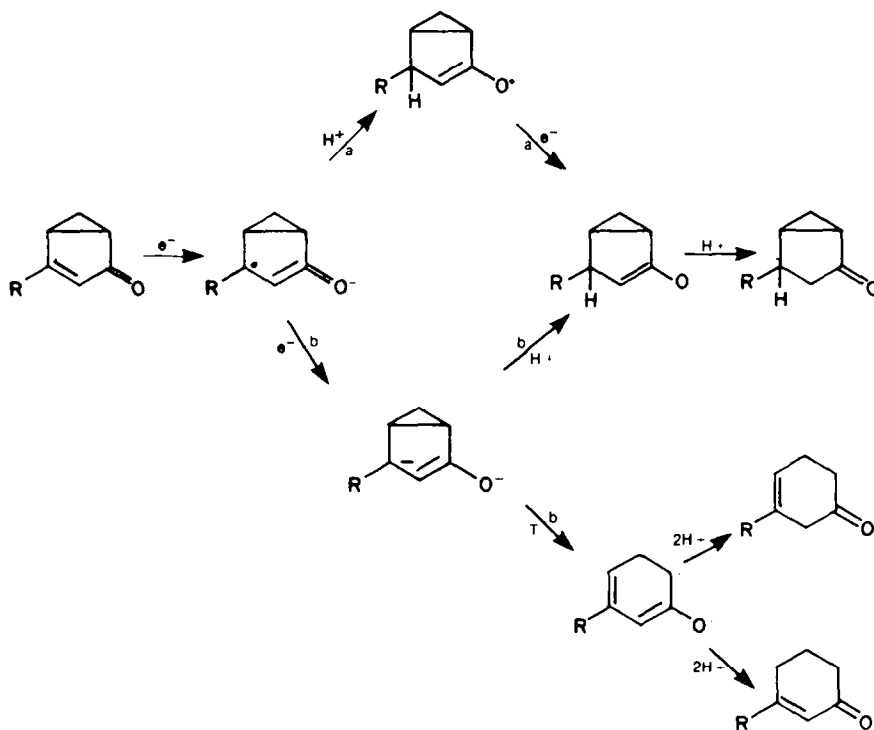


Schéma 1

substrats particulièrement bien adaptés à l'étude du mécanisme de l'addition des diorganocuprates de lithium. Les résultats que nous avons obtenus et les conclusions qui s'en dégagent sont présentés dans l'article qui suit.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres RMN-¹H ont été enregistrés sur spectromètre Perkin-Elmer R 32 à 90 MHz ou A 60 Varian et dans quelques cas sur le spectromètre du Laboratoire d'électronique d'Orsay à 400 MHz. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm après dilution infinie dans CCl₄ comme solvant (sauf autre mention spéciale), en utilisant le TMS comme référence interne. Les spectres RMN-¹³C ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker MTC 120 à 15.08 MHz en utilisant CDCl₃ (δCDCl₃ = 77.2 ppm) comme référence interne. Les spectres infra-rouges ont été effectués en solution dans CCl₄ (sauf mention spéciale) sur un spectromètre Leitz Wetzlar. Ils ont été étalonnés avec un film polystyrène. Certaines déterminations ont été effectuées au réseau 150 l/mm avec référence aux pics d'absorption de l'eau pour déterminer avec précision les fréquences des carbonyles (± 1 cm⁻¹). Les points de fusion non corrigés ont été repérés au microscope à platine chauffante Reichert. La chromatographie d'absorption sur couche mince a été réalisée sur silice HF 254 Merck. La chromatographie en phase gazeuse a été réalisée sur appareil Varian 3700 avec l'hydrogène comme gaz vecteur (colonne 3% FFAP sur chromosorb-G DMCS Varian 100/120 mesch, longueur 3 m). Les spectres de masse ont été enregistrés sur un spectromètre Atlas MAT CH 4. Les spectres UV ont été enregistrés sur appareil Beckman DK 2 A. Le solvant est l'éthanol 95°.

Obtention des bicyclo[3.1.0]hexèn-3 ones-2 utilisées

Pour toutes ces cétones, on prépare d'abord les diacétyl-1,2 cyclopropanes correspondants qui, par réaction de crotonisation intramoléculaire, conduisent aux cétones bicycliques désirées. L'obtention des diacétylcyclopropanes est assurée par une méthode générale décrite par l'un de nous:²¹ condensation d' α -chlorocétones sur la méthylvinylcétone en présence de base.

Méthyl - 4 phényl - 5 bicyclo[3.1.0]hexèn - 3 one - 2 (1)²¹. A partir de 16.8 g d' α -phényl α -chloracétone (0.1 mole) et de 8.4 g de méthylvinylcétone (0.12 mole) en solution dans 50 cm³ de benzène et addition du mélange à 2.4 g d'hydrure de sodium (0.1 mole) en suspension dans 50 cm³ d'HMPT à la température de 15° à 0° (la réaction s'accélère et nécessite un léger refroidissement à la fin). On laisse ensuite revenir à température ambiante 2 h, verse sur la glace pilée, décante, extrait les eaux mères avec deux fois 20 cm³ de benzène, réunit les phases organiques, lave à l'eau saturée de C1Na (élimination de HMPT), sèche et distille. Le mélange de phényl-1 diacétyl-1,2 cyclopropane *cis* et *trans* (Eb₂ = 120-132°, 25/75) est obtenu avec un rendement de 70%. RMN-¹H: des signaux appartenant à la dicétone prédominante *trans* δ = massif centré à 7.20 (5H), 3.0 (dd, 1H), 1.44 (dd, 1H), 2.03 (s, 3H), 1.92 (s, 3H); deux signaux méthyles appartenant à la dicétone minoritaire *cis* 2.23 (s, 3H), 1.97 (s, 3H).

Ce mélange de dicétone *cis* et *trans* (0.07 mole) est chauffé avec 200 cm³ de soude aqueuse à 5% et 30 cm³ d'alcool éthylique à reflux sous atmosphère d'azote, 1 h 15 mn et conduit après traitement habituel à un mélange dans les proportions 80/20 de méthyl-4 phényl-5 et méthyl-4 phényl-1 bicyclo[3.1.0]hexèn-3 one-2 (dosage effectué par les rapports d'intégration des surfaces des signaux méthyles-4 en RMN et par chromatographie en phase gazeuse). Le produit 1 prédominant est obtenu par cristallisation fractionnée dans un mélange benzène-éther de pétrole. Par chromatographie en couche mince de silice du résidu de cristallisation, on peut également séparer la méthyl-4 phényl-1 bicyclo[3.1.0]hexèn-3 one-2 dont nous donnons les caractéristiques spectroscopiques afin de les différencier. Méthyl-4 phényl-5 bicyclo[3.1.0]hexèn-3 one-2 (1): RMN-¹H: δ : 7.26 5H aromatiques), 5.35 (s large, 1H), 2.15 (dd, 1H), 1.9 (d, 3H) 1.83 (dd, 1H), 1.63 (t, 1H); IR: $\nu_{\text{C=O}}^{\text{C=O}}$ = 1709 cm⁻¹; F = 90-91°C. Méthyl-4 phényl-1 bicyclo[3.1.0]hexèn-3 one-2: RMN-¹H: δ : 7.28 (massif centré à 5H aromatiques), 5.38 (s large, 1H), 2.47 (dd, 1H), 2.18 (d, CH₃), 1.63 (massif centré à 2H); IR: $\nu_{\text{C=O}}^{\text{C=O}}$ = 1707 cm⁻¹; F = 69-70°.

Méthyl - 4 bicyclo[3.1.0]hexèn - 3 one - 2 (2). La méthode générale à partir de l' α -chloracétone et de la méthylvinylcétone²¹ conduit à des rendements de l'ordre de 10%. Une technique améliorée a été proposée²² que nous avons retenue car elle permet l'obtention du diacétyl-1,2 cyclopropane pur bien qu'avec un rendement guère supérieur à 35%. A partir de 20 g de diacétylcyclopropane que l'on porte à reflux avec 400 cm³ de soude aqueuse à 2.5% et 6 cm³ d'éthanol, 1 hr 15 sous atmosphère d'azote, on extrait à l'éther, sèche et distille 6 g (Eb₂₀ = 90-92°) d'un mélange séparé en chromatographie phase gazeuse préparative (colonne 2.30 m de longueur, phase stationnaire Ucon Polar HB 2000, température du four 155°). On sépare deux pics dans les proportions 40/60, le premier étant la dicétone de départ, le deuxième la cétone 2 attendue: RMN-¹H: δ : 5.72 (s large, 1H), 2.12 (d, 3H), de 1.9 à 2.3 (système complexe 2H), de 1.05 à 1.5 (système complexe 2H); IR: $\nu_{\text{C=O}}^{\text{C=O}}$ = 1712 cm⁻¹; UV: 208 nm (ϵ = 5500) 258 nm (ϵ = 3440).²³

Diméthyl - 1,4 bicyclo[3.1.0]hexèn - 3 - one - 2 (3). Le méthyl-1 diacétyl-1,2 cyclopropane est préparé par action de la chloro-3 butanone-2 sur la méthylvinylcétone à une température de 45° en présence d'HNa. On obtient la dicétone pratiquement exclusivement *trans* (90%) avec un rendement de 40%. RMN-¹H: δ_{trans} : 1.45 (s, 3H) (solvant C₆H₆: 1.15), 2.20 et 2.22 (2s-CH₃)C₆H₆: 1.71-1.75). 2.7 g du méthyl-1 diacétyl-1,2 cyclopropane ci-dessus traité par 40 cm³ de soude aqueuse à 5% à reflux 1 h 30 sous azote conduit avec 90% de rendement brut à un mélange contenant des traces de dicétone de départ et dans les proportions 40/60 la diméthyl-1,4 (minoritaire) et la diméthyl-4,5 bicyclo[3.1.0]hexèn-3 one-2, séparées aisément en chromatographie phase gazeuse préparative dans les conditions de 2.

Diméthyl-1,4 bicyclo[3.1.0]hexèn-3 one-2 (3) est la (3) moins retenue sur la colonne et minoritaire: RMN-¹H: δ : 5.22 (s large, 1H), 2.1 (d mal résolu, 3H), 1.9 à 2.2 (1H), 1.3 (s, 3H), 1.1 à 1.4 (multiplet complexe 2H). Masse: *m/e* 122, 107, 94, 93, 91, 79, 77, 65, 53. IR: $\nu_{\text{C=O}}^{\text{C=O}}$ = 1709 cm⁻¹; UV: 215 nm (ϵ = 5850), 262 nm (ϵ = 2700).²³

Diméthyl-4,5 bicyclo[3.1.0]hexèn-3 one-2 est la plus retenue sur la colonne polaire et prédominante dans la cyclisation de la dicétone: RMN-¹H: δ : 5.16 (s, large 1H), 2.07 (d, 3H), 1.82 (dd large, 1H), 1.43 (s, 3H), 1.27 (massif centré à 2H); IR: $\nu_{\text{C=O}}^{\text{C=O}}$ = 1709 cm⁻¹; UV: 211 nm (ϵ = 6700), 261 nm (ϵ = 2900).²³

Benzo - 9,10 tricyclo[4.4.0.0.1³]décèn - 5 one - 4 (4). Elle est obtenue à partir des étapes suivantes. (a) α -chloro β -tétralone: On ajoute 0.103 mole de chlorure de sulfury rapidement à 12 g (0.082 mole) de tétralone-2 dans 40 cm³ de toluène en maintenant la température à -20° en un quart d'heure. On verse aussitôt sur de la glace pilée en présence de 100 cm³ d'éther. On sépare la phase organique, lave à l'eau carbonatée à 5% glacée jusqu'à neutralité et sèche rapidement sur Cl₂Ca, puis évapore l'éther sous pression réduite en maintenant la solution à 0°. (L' α -chlorocétone obtenue est instable en milieu acide et à température plus élevée, c'est pourquoi on utilise directement l' α -chlorotétralone brut (=10% de β -tétralone) en solution toluénique pour la réaction suivante. (b) acétyl-1 benzo-7,8 spiro[2.5]octanone-4: On ajoute 7 g (0.105 mole) de méthylvinylcétone à l' α -chlorotétralone précédente en solution dans le toluène de départ froid. Cette solution refroidie est ajoutée goutte à goutte, sous agitation en un quart d'heure environ à une suspension de 1.92 g d'HNa (0.080 mole) dans 40 cm³ d'HMPT maintenue à 10° au début (démarrage de la réaction) puis rapidement baissée à 0° puis -5°. On laisse agiter un quart d'heure à 0° puis verse sur de la glace pilée et traite de la manière habituelle. Eb₂₅ = 125-135°. Rdt: 12 g (70%). RMN-¹H: δ : 6.5 à 7.16 (massif 4H), 1.70 à 3.33 (massif 7H), 1.83 et 2.13 (C₆H₅ 1.37 et 1.87) (2 singulets méthyle de cétone *cis* et *trans*: rapport d'intégration des surfaces 45/55); IR: $\nu_{\text{C=O}}^{\text{C=O}}$ = 1704 cm⁻¹. (c) benzo-9,10 ol-6 bicyclo[4.4.0.0.1³]décane-4: On agite 5 g (0.023 mole) de la dicétone précédente pendant 7 hr sous atmosphère d'azote avec une solution de 2 g (0.035 mole) de potasse dans 125 cm³ d'éthanol. On reprend le mélange par l'eau, extrait à l'éther, lave à l'eau la solution étherée. On obtient après avoir séché et évaporé le solvant, un mélange séparé sur colonne d'alumine (gradient d'élution éther de pétrole-acétate d'éthyle). On obtient d'abord 0.6 g d'un mélange de benzo-9,10

tricyclo[4.4.0.0^{1,3}]décèn-5 one-4 et de dicétone de départ, puis (éther de pétrole/acétate d'éthyle 50/50) 2.8 g (0.013 mole) de benzo-9,10 ol-6 tricyclo[4.4.0.0^{1,3}]decanone-4 ($F = 95-96^\circ$, benzène/éther de pétrole) stéréochimie de jonction non précisée, qui est ensuite deshydraté; $\nu_{\text{C=O}}^{\text{C}} = 1723 \text{ cm}^{-1}$. (d) benzo-9,10 tricyclo[4.4.0.0^{1,3}]décèn-5 one-4(4): On ajoute à une solution de 1.2 g du cétole précédent (0.056 mole) dans 6 cm³ d'éther 1.7 cm³ de pyridine, 0.5 cm³ de chlorure de thionyle à 0° pendant 5 min, laisse en contact pendant 30 min à 0° puis verse rapidement sur de la glace avec 50 cm³ d'éther. On décante, extrait deux fois avec 20 cm³ d'éther, lave les solutions étherées jusqu'à pH neutre puis agite 5 min la solution étherée dans une ampoule à décantation en présence de 10 cm³ de solution éthanolique de potasse à 10%. On décante à nouveau, lave jusqu'à neutralité et distille le solvant. On recueille 800 mg de produit qui, après purification par chromatographie sur couche mince sur plaque de silice et cristallisation (éther-éther de pétrole) donne 400 mg de cétone 4: $F = 104-105^\circ$; IR: $\nu_{\text{C=O}}^{\text{C}} = 1710 \text{ cm}^{-1}$; RMN-¹H: δ : 6.5 à 7.08 (4H dont 1H centré à 6.6 déplacé vers les champs forts par rapport aux trois autres par le cône d'anisotropie positif du petit cycle), 5.33 (s large, 1H), 1.58 à 3.25 (massif 7H); $M^+ = 196$.

Tricyclo[4.4.0.0^{1,3}]decèn - 5 one - 4 (5)²¹. Par la technique utilisée pour 4, on condense en présence d'hydruure de sodium, la méthylvinylcétone 8.4 g (0.12 mole) et l' α -chlorocyclohexanone 13.24 g (0.1 mole) qui réagissent à la température de 40°C, 12 hr en donnant l'acétyl-1 spiro[2.5]octanone-4 avec un rendement de 50%. $E_{\text{b},4} = 70-85^\circ$ (8.2 g) de structure *trans* prédominante (90%). RMN-¹H: δ : 2.22 (1.82 dans le benzène) (3H, -CH₃), 1.1 à 2.6 (massif complexe 11H) (de 1.1 à 2.57 dans C₆H₆). Cette dicétone est utilisée directement pour l'obtention de la cétone 5. On ajoute à 180 cm³ de soude aqueuse à 5%, les 8.2 g de dicétone obtenue ci-dessus et chauffe sous atmosphère d'azote à reflux 1 hr 30, puis extraction à l'éther et distillation. On recueille avec un rendement de 35% une fraction de 2.3 g ($E_{\text{b},3} = 70-72^\circ$) dont on contrôle la pureté en chromatographie phase gazeuse (absence de dicétone de départ). IR: $\nu_{\text{C=O}}^{\text{C}} = 1704 \text{ cm}^{-1}$; UV: 216 nm ($\epsilon = 6500$), 260 nm ($\epsilon = 2700$);²³ RMN-¹H: δ : 5.15 (s large, 1H), 1.2 à 2.9 (système complexe 11H). On isole également 30% de tricyclo[4.4.0.0]hydroxy-6 décanone-3; $E_{\text{b},3} = 105^\circ$.

Les synthèses des bicyclo[3.1.0]hexèn-3 ones-2 6, 7 et 8 ont été précédemment décrites.¹⁵

Voltamétrie cyclique

Solvant et électrolyte support. Le DMF utilisé est d'origine Merck; il est préalablement distillé sur P₂O₅. (C₂H₅)₄NClO₄ est séché préalablement à chaud sous pression réduite.

Cellule électrochimique. On utilise un montage à trois électrodes; électrode indicatrice: goutte de Hg fixée à l'extrémité d'un fil d'or. Contre électrode: surface de Hg. Électrode de référence: électrode au calomel saturée isolée de la solution par un pont.

10 cm³ d'une solution 10⁻³ mole en produit à étudier et 10⁻¹ mole en électrolyte support sont nécessaires. La solution est maintenue sous atmosphère d'azote pendant la mesure.

Montage électronique. Il comprend un générateur fournissant le signal triangulaire, un potentiostat mis au point au Laboratoire du Pr. Saveant¹⁴ disposant d'une compensation de résistance, et un millivoltmètre électronique pour mesurer les potentiels avec précision. Deux types d'enregistreur sont employés: un enregistreur sur papier et un oscilloscope à mémoire.

Coulométrie

Cellule électrochimique. Electrode de travail: surface de Hg. Contre électrode: fil de platine séparé du compartiment par un fritté de porosité 4. Electrode de référence: électrode au calomel saturée séparée par un pont. 50 cm³ d'une solution 2 × 10⁻⁴ mole en produit à étudier et 10⁻¹ mole en électrolyte support sont nécessaires. La solution est agitée et on fait passer un courant d'azote pendant toute la durée de la manipulation.

Montage électronique. Il comprend un potentiostat Tacussel (type ASA 100-1C), un milliampèremètre et un intégrateur Tacussel (type IG 4) placé dans le circuit de la contre électrode. Les courants maxima que l'on peut atteindre sont de l'ordre de 100 mA. La précision obtenue est de 5 à 10%.

Réductions Li/NH₃

Méthode générale de réduction. Dans 250 cm³ d'ammoniac distillé sur sodium et maintenu sous atmosphère d'azote, on ajoute du lithium. La solution bleue ainsi obtenue est agitée, puis on y introduit une solution d'éther anhydre (30 cm³) contenant 500 mg de la cétone à réduire et l'alcool tertio-butyle (proportions: 2.4 moles de Li, 1 mole de cétone, 0 ou 1 mole de (CH₃)₃COH). Après la fin de l'addition on ajoute du chlorure d'ammonium. On laisse évaporer l'ammoniac, on reprend par l'eau et on extrait à l'éther. La phase organique est alors séchée sur sulfate de magnésium puis le solvant est distillé. Les produits obtenus sont analysés par chromatographie en phase gazeuse et séparés par chromatographie d'absorption sur plaque de silice.

Réduction de la phényl-4 bicyclo[3.1.0]hexèn-3 one-2 (6). Le résidu obtenu présente en CPV (200°) 4 pics principaux (en plus de celui correspondant au produit de départ). Il y a également, surtout en absence de donneurs de protons, formation de produits de condensation que nous n'avons pas tenté d'identifier. Le premier pic ($t = 36 \text{ min } 50 \text{ s}$) correspond à la phényl-3 cyclohexèn-2 one 14 dont les données spectrales ont été décrites par Farnum.¹⁶ RMN-¹H (90 MHz): δ_{ppm} : 7.25-7.55 (5 H, m, H aromatiques), 6.25 (1 H, t: 1.5 Hz, 1 H éthylénique) 2-2.8 (6 H, m). Le deuxième pic ($t = 28 \text{ min}$) est attribué à la *cis* phényl-4 bicyclohexanone 13a déjà synthétisée par Cueille et Jullien.¹³ $\nu_{\text{C=O}}^{\text{C}} = 1737 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$. RMN-¹H (90 MHz): δ_{ppm} : 7.1-7.4 (5 H, m, H aromatiques), 3.75 (1 H, m: 8 raies, 5 Hz, 9 Hz, 10.5 Hz, 1 H benzylique), 1-2.7 ppm (6 H, m). La stéréochimie a été attribuée après étude des constantes de couplage du proton benzylique selon Karplus.¹⁷ Le troisième pic ($t = 22 \text{ min } 25 \text{ s}$) correspond à la *trans* phényl-4 bicyclohexanone 13b. Ses spectres IR et RMN-¹H sont très voisins de ceux du produit précédent excepté le déplacement chimique et les constantes de couplage du proton benzylique: $\delta = 3.40$, d large: $J = 2 \text{ Hz}$, 9 Hz. La stéréochimie a été précisée d'après Karplus.¹⁷ Le quatrième pic ($t = 15 \text{ min } 40 \text{ s}$) est attribué à la phényl-3 cyclohexanone 15 déjà décrite dans la littérature.¹⁸ $\nu_{\text{C=O}}^{\text{C}} = 1715 \text{ cm}^{-1}$. RMN-¹H (90 MHz): δ_{ppm} : 7.1-7.4 (5 H, m, H aromatiques) 2.8-3.1 (1 H, m, H benzylique) 2.5-1.2 ppm (8 H, m). Masse: 50 eV, m/e : 174 (82), 131 (59), 117 (80), 104 (100), 91 (28), 77 (23), 42 (37), 27 (25). En présence de donneur de protons nous avons vu apparaître deux pics correspondants chacun à environ 1%, dus très probablement aux produits de réduction ultérieure de 13a et 13b.

Réduction de la phényl-4 méthyl-5 bicyclo[3.1.0]hexèn-3 one-2 (7). La réduction a été conduite uniquement en présence d'agent protonant et on a observé très peu de produit de condensation. Le résidu obtenu présente en CPV (190°) 3 pics. Le premier pic ($t = 28 \text{ min } 50 \text{ s}$, surface 95%) est attribué à la phényl-4 méthyl-5 bicyclo[3.1.0]hexanone-2 16a d'après l'identité de ses propriétés spectrales avec celles du produit obtenu par Cueille et Jullien.¹³ $\nu_{\text{C=O}}^{\text{C}} = 1735 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$. RMN-¹H (90 MHz): δ_{ppm} : 7.25 (5 H, s large, H aromatiques) 3.35-3.55 (1 H, t large: 9 et 10 Hz, H benzylique) 2.25-2.4 (2 H, m, H en α de C=O), 0.8-1.75 (3 H, m, H cyclopropaniques), 1.3 (3 H, s, -CH₃). La stéréochimie a été précisée d'après Karplus. Pour vérifier sans ambiguïté l'absence de l'autre isomère nous avons effectué le spectre de RMN-¹³C.

No. du pic	1	2	3	4	5	6
δ_{ppm}	19.4	20.15	33.5	35.0	41.0	46.1
multiplicité	t	q	s	d	t	d
attribution	6	-CH ₃	5	1	3	4

No. du pic	7	8	9	10	11
δ_{ppm}	127.1	127.7	128.8	140.6	212.1
multiplicité	d	d	d	s	s
attribution	C aromatiques				2

Le deuxième pic ($t = 22 \text{ min } 25 \text{ s}$, surface 2%) a été attribué par comparaison avec un échantillon authentique¹⁹ à la *trans* phényl-3 méthyl-4 cyclohexanone 18. Spectre RMN-¹H complexe: $\delta_{\text{CH}_3}^{\text{C}} = 0.87 \text{ ppm}$, $J = 9 \text{ Hz}$ (doublet); $\delta_{\text{CH}_3}^{\text{D}} = 0.58 \text{ ppm}$.

Le troisième pic ($t = 14 \text{ min } 26 \text{ s}$, surface 3%) correspond à la phényl-3 diméthyl-4,4 cyclopentanone 17.¹³ RMN-¹H (90 MHz)

δ_{ppm} : 3.20 (1 H, t: 9 Hz, 1 H benzylique) 1.14 (3 H, s, $-\text{CH}_3$ en *trans* de C_6H_5), 0.75 (3 H, s, $-\text{CH}_3$ en *cis* de C_6H_5).

Réduction de la méthylène-1,8 benzo-4,5 hydrindèn-3 one-2 (8).

La réduction a été conduite uniquement en présence d'agent protonant. L'analyse du produit brut en CPV (200°) montre la présence de 3 produits principaux. Le premier pic (1 hr 6 min 25 s, surface 74%) est identifié à la méthylène-1,8-benzo-4,5 hydrindanone-2 19b.¹³ $F = 105^\circ$. $\nu_{\text{CO}}^{\text{C}=\text{O}} = 1734 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$. RMN-¹H (400 MHz) δ_{ppm} : 7.0 (4 H, m, H aromatiques), 3.55 (1 H, d large: 1 et 9 Hz, H₉); 2.85 (1 H, m: 6 raies: 4.5, 13, 13.5 Hz, H₆); 2.75 (1 H, m: 8 raies: 2.5, 4.5, 13 Hz, H₈); 2.71, (1 H, m: 4 raies: 9 et 18 Hz, H₃); 2.25 (1 H, m: 6 raies: 4.5, 13.5, 13.5 Hz, H₇); 2.13 (1 H, d large, 1 et 18 Hz, H₃); 1.65 (1 H, partie X d'un système ABX, H₁); 1.41 (1 H, m: 8 raies: 2.5, 4.5, 13.5 Hz, H₇); 1.25 (2 H, partie AB d'un système ABX, H₁₀). La présence d'un seul isomère a été vérifiée en effectuant le spectre RMN-¹³C.

No. du pic	1	2	3	4	5	6	7
δ_{ppm}	21.3	28.1	29.0	34.1	35.9	38.85	43.5
multiplicité	t	t	t	d	s	d	t
attribution	10	7	3	1	8	9	6
No. du pic	8	9	10	11	12	13	14
δ_{ppm}	126.2	126.8	129.2	129.3	136.6	139.45	213.5
multiplicité	d	d	d	d	s	s	s
attribution	C aromatiques						2

Le deuxième pic (55 min 35 s, surface 9%) large et présentant un épaulement est dû au mélange des deux hexahydro-1,4,4a,9,10,10a 2H-phénanthrénon-3 21; les deux produits, environ 50/50, sont mieux séparés sur colonne capillaire (longueur 50 m, diamètre 0.3 mm, Carbowax 20 M, température isotherme 210°). Les spectres IR et de RMN sont en bon accord avec ceux des produits préparés par Gesson, Jacquesy et Jacquesy²⁰ que nous avons eu pour comparaison. Le troisième pic (28 min 25 s, surface 14%) a été attribué à la méthyl-8 benzo-4,5 hydrindanone-2 20.¹³ RMN-¹H (400 MHz) δ_{ppm} : 7.0 (4 H, m, H aromatiques), 3.10 (1 H, t: 10 Hz, H₉); 2.89 (1 H, m: 7 raies: 18, 11.5, 6 Hz, H₆); 2.78 (1 H, m: 8 raies: 18, 6, 3.5 Hz, H₆); 2.69 (1 H, m: 4 raies: 19, 10 Hz, H₃); 2.20 (2 H, s, H₁); 2.18 (1 H, m: 4 raies: 10, 19 Hz, H₃); 1.75 (1 H, m: 8 raies: 6, 11.5, 13.5 Hz, H₇); 1.57 (1 H, m: 6 raies: 13.5, 6, 3.5 Hz, H₇); 1.20 (3 H, s, $-\text{CH}_3$). RMN-¹³C:

No. du pic	1	2	3	4	5	6	7
δ_{ppm}	24.95	26.0	30.5	37.45	45.6	47.05	54.0
multiplicité	q	t	t	s	d	t	t
attribution	$-\text{CH}_3$	7	3	8	9	1	6
No. du pic	8	9	10	11	12	13	
δ_{ppm}	126.4	129.5	130.2	134.35	137.7	218.0	
multiplicité	d	d	d	s	s	s	
attribution	C aromatiques						2

Le chromatogramme présente de plus trois petits pics correspondants environ chacun à 1% que nous n'avons pas cherché à identifier. La réduction de 8 a été également étudiée en présence de deux fois la quantité stœchiométrique de Li et

d'agent protonant. Elle fournit seulement 51% du produit 19b, 47% de 20 et 1% des produits 21. Ceci confirme l'origine du produit 20 et par voie de conséquence la stéréochimie de 19b.

Remerciements—Les auteurs remercient très vivement les D. H. Rivière et J. Tostain d'une part, J. P. Gesson, J. C. Jacquesy et R. Jacquesy d'autre part pour le don d'échantillons de phényl-3 méthyl-4 cyclohexanone *trans* et de phénanthrénon-3, le D. J. Courtieu pour les déterminations de RMN-¹H à 400 MHz, J. Cabaret pour l'obtention des spectres RMN-¹³C, le Docteur J-P Bayle pour le programme INDO étendu à 155 orbitales atomiques, le professeur J. Jullien pour d'utiles discussions relatives à ce travail et l'Ecole Normale Supérieure de Fontenay-aux-Roses pour l'attribution d'une année d'étude à l'un d'entre eux (D.Z.).

BIBLIOGRAPHIE

- Fréjaville et R. Jullien, *Tetrahedron Letters* 2039 (1971).
- J. A. Marshall et R. A. Ruden, *Ibid.* 2875 (1971); *J. Org. Chem.* 37, 659 (1972).
- G. Daviaud et Ph. Miginiac, *Tetrahedron Letters* 997 (1972).
- H. O. House, W. C. McDaniel, R. F. Sieloff et D. Vanderveer, *J. Org. Chem.* 43, 4316 (1978).
- H. O. House, *Accounts Chem. Res.* 9, 59 (1976).
- H. O. House, W. L. Respass et G. M. Whitesides, *J. Org. Chem.* 31, 3128 (1966).
- Pour plus de détail, voir: D. Zann, Thèse de 3ème Cycle, Orsay, No. 2849 (1980). En ce qui concerne les calculs d'orbitales moléculaires, ils ont été faits en utilisant la géométrie du squelette bicyclique déterminée par W. J. Seifert, T. Debaerdemaeker et U. Muller, *Acta Cryst.* B31, 537 (1975).
- R. S. Nicholson et I. Shain, *Analytt. Chem.* 36, 706 (1964).
- R. Fraisse-Jullien et C. Fréjaville, *Bull. Soc. Chim. France* 4449 (1968).
- A. J. Birch et G. Subba Rao, *Adv. Org. Chem.* 8, 1 (1972).
- M. N. Paddon-Row et R. Hartcher, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 662 (1980).
- H. O. House et P. D. Weeks, *Ibid.* 97, 2778 (1975).
- G. Cueille et R. Fraisse-Jullien, *Tetrahedron Letters* 749 (1969) et refs citées.
- D. Garreau et J. M. Saveant, *J. Electroanalyt. Chem.* 35, 309 (1972).
- G. Cueille et R. Jullien, *Bull. Soc. Chim. France* 306 (1972).
- D. G. Farnum, A. Mostashari et A. A. Hagedorn, *J. Org. Chem.* 36, 698 (1971).
- M. L. Martin et G. J. Martin, *Manuel de Résonance Magnétique Nucléaire* (Édité par Azoulay), p. 77. Paris (1971).
- C. Arnaud, R. Barret, J. P. Nallet et J. Huet, *Bull. Soc. Chim. France* 2771 (1975); ^bR. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 5526 (1968).
- H. Rivière et J. Tostain, *Bull. Soc. Chim. France* 568 (1969).
- J. P. Gesson, J. C. Jacquesy et R. Jacquesy, *Nouv. J. Chim.* 1 511 (1977).
- M. Causse-Zoller et R. Fraisse-Jullien, *Bull. Soc. Chim. France* 430 (1966).
- M. B. d'Amore et R. G. Bergman, *Organic Syntheses* (Édité par H. O. House) Vol. 52, Unchecked Procedures 1819. Wiley, New York (1972).
- R. Fraisse-Jullien et C. Fréjaville, *Bull. Soc. Chim. France* 2095 (1969).