

SOLVOLYSES DE DERIVES DE SPIRO[2.3]HEXYLE-4

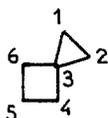
R. MAURIN,* M. CHORRO et J. L. GILLES

Laboratoire de Chimie, Faculté de Médecine, 19 rue Tarik Ibnou Ziad, Casablanca, Morocco

(Received in France 11 May 1981)

Abstract—Solvolysis and acid catalysed isomerisation of spiro[2.3]hexyl derivatives are versatile synthetic routes to 2-(Δ^1 -cyclobutenyl)ethyl alcohols and methylenecyclopentanols. The course of the reactions is discussed.

Les dérivés du spiro[2.3]hexane constituent des substrats de choix pour l'étude des intermédiaires impliqués dans la solvolysse des dérivés du cyclobutane et du cyclopropane.¹⁻⁴ Ainsi Applequist et al d'une part,^{3,4} Wiberg et Hiatt d'autre part^{1,2} ont montré que la solvolysse de spiro[2.3]hexanes portant un groupement partant en position 4 conduisait essentiellement à un mélange de méthylène-2 et -3 cyclopentanols, les produits mineurs étant constitués de l'alcool non transposé, de cyclopentenylcarbinol et de cycloheptène-3 ol.



Ces expériences, antérieures aux nôtres, ont toutes été effectuées sur des dérivés non substitués du spiro[2.3]hexanol-4, or la présence de substituants alkyle sur le cyclopropane pourrait apporter deux types d'informations. Lorsque le cycle est substitué en position 1 les liaisons C₁-C₃ et C₂-C₃ du cyclopropane ne sont plus équivalentes, la présence de substituants, en privilégiant la migration de certaines liaisons est susceptible d'apporter des renseignements supplémentaires sur la nature des intermédiaires, elle devrait notamment souligner

l'influence des groupements alkyle sur la participation et confirmer les conclusions tirées de l'étude des dérivés de spiro[2.3]hexane.⁵ La présence de substituants en position 1 permet de disposer de spirohexanols-4 à deux faces diastéréotopiques, leur étude doit apporter des renseignements très précis sur la stéréochimie des réactions de solvolyses et démontrer de façon non ambiguë l'assistance des liaisons du cycle à trois carbones à l'expulsion du groupe partant.

Les dérivés du spirohexane étudiés ici ont été préparés par réduction des spirohexanones **3**^{6,7} ces dernières ont été obtenues par une réaction de transfert de méthylène sur les alkylidène-cyclobutanones **1** résultant d'une cycloaddition $\pi 2s + \pi 2a$ entre le diméthylcétène et les diènes-1,2.⁸

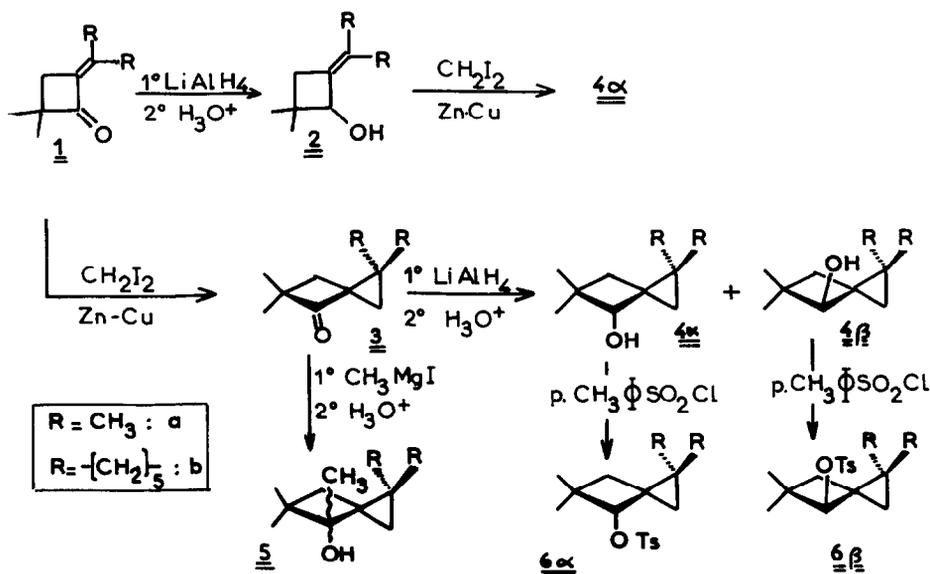
Cette séquence de réactions conduit à deux alcools stéréoisomères **4 α** et **4 β** difficilement séparables en quantités préparatives, mais dont les proportions peuvent être précisées, par RMN notamment.^{6,7}

Si la réaction de transfert de méthylène est réalisée sur les alkylidèncyclobutanols **2**, on obtient un seul des alcools stéréoisomères **4 α** .^{6,7}

En effet la réaction de transfert de méthylène est stéréospécifique, l'approche de ce dernier se fait exclusivement du côté du groupement hydroxyle.^{9,10}

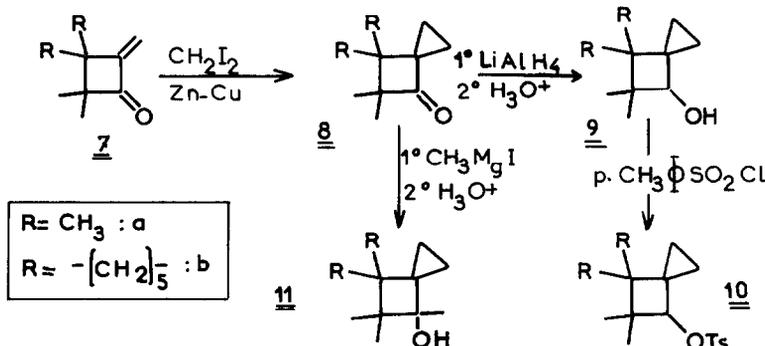
Les différentes étapes de ces synthèses sont décrites dans les Réfs. 6-8 elles sont succinctement résumées ci-dessous.

*Adresse actuelle: Laboratoire de Chimie Organique de Synthèse, Rue Henri Poincaré, 13397 Marseille Cédex 13, France.



Les méthylèncyclobutanones **7** et leurs dérivés **8**, **9**, **10** et **11** ont été préparés au moyen de séquences analogues.

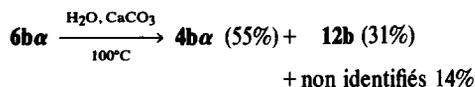
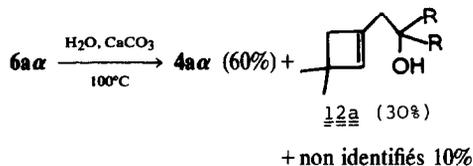
des mélanges de proportions différentes **6a/6b** ont été étudiés. Tous les résultats concernant les tosylates **6b** obtenus par cette méthode sont cohérents.



DERIVES DE TETRAALKYL-1,1,5,5-SPIRO(2,3)HEXYLE-4

Hydrolyse des tosylates **6aα** et **6bα**

Les résultats obtenus sont les suivants:



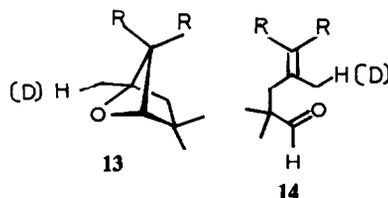
(Plusieurs produits dont l'importance de chacun n'excède pas 1,5 à 2%)

On note que les alcools **4aα** sont obtenus avec rétion de configuration (l'absence, dans les produits, de l'alcool **4bβ** a été contrôlée par RMN).

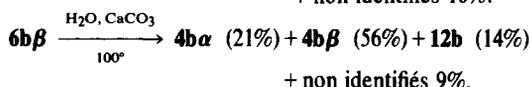
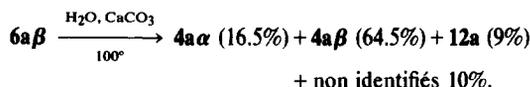
Contrairement aux tosylates **6a**, leurs isomères **6b** n'ont pu être étudiés purs, les alcools **4a** et **4b** étant difficilement séparables en quantités préparatives (voir ci-dessus et Réfs. 6, 7); c'est donc le mélange des tosylates correspondants **6a + 6b** qui a été étudié: connaissant les quantités de produits issus des tosylates **6a** il est possible, à partir d'un mélange **6a + 6b** de déduire la part qui provient de **6b** (le principe du calcul est exposé dans la partie expérimentale).

De façon à contrôler la reproductibilité des résultats,

$4a\alpha$ ou $4a\alpha + 4a\beta$	$\left. \begin{array}{l} \xrightarrow[56\text{ h}]{\text{H}_3\text{O}^+} \\ \xrightarrow[200\text{ h}]{\text{D}_3\text{O}^+} \end{array} \right\}$	4a	12	13	14	non identifiés
		20%	33%	20%	22%	5%
		26%	38%	14%	12%	10%
$4b\alpha$ ou $4b\alpha + 4b\beta$	$\left. \begin{array}{l} \xrightarrow[72\text{ h}]{\text{H}_3\text{O}^+} \end{array} \right\}$	20%	20%	non isolé	30%	30%*



* parmi lesquels vraisemblablement **13b**.



Isomérisation acido-catalysée des spirohexanols secondaires **4** et tertiaires **5**

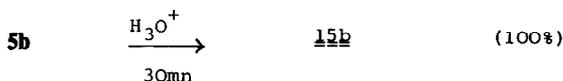
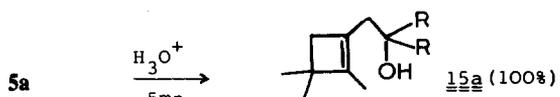
Lors de ces réactions d'isomérisation, la réaction est arrêtée dans tous les cas lorsque les taux relatifs des spirohexanols et des alcools cyclobuténiques ne varient plus, ces taux résultent donc d'un équilibre thermodynamique.

L'alcool **4aα** seul, ou le mélange des alcools diastéréoisomères **4aα** et **4aβ**, soumis à l'action de l'acide perchlorique N (t 40°) conduisent à l'alcool cyclobuténique **12a**, à l'isomère thermodynamique **4aα**^{6,7} et à deux produits nouveaux, un éther bicyclique **13a** et un aldéhyde **14a**.

Afin de préciser le mécanisme de leur formation la même expérience a été conduite dans l'eau lourde. L'étude du spectre de RMN des produits montre que seuls **13a** et **14a** ont incorporé un atome de Deutérium, le spectre de RMN de l'oxétane **13a** obtenu par isomérisation de **4** est particulièrement significatif, il met en évidence un couplage J H-D de 1.8 Hz entre les hydrogènes et le deutérium du groupement -CH₂-D porté par le carbone en tête de pont.

Les produits homologues sont obtenus à partir de **4b** mais dans ce cas l'éther **13b**, vraisemblablement trop fragile n'a pu être isolé bien que sa présence soit détectable dans le chromatogramme et le spectre de RMN des produits.

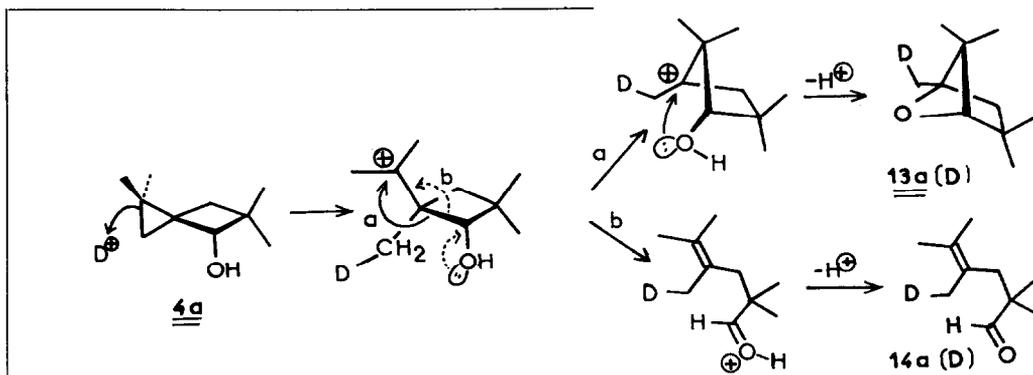
Les alcools tertiaires s'isomérisent rapidement en milieu acide (HClO_4 , N, 40°) en donnant exclusivement le produit résultant de la transposition homoallylique.



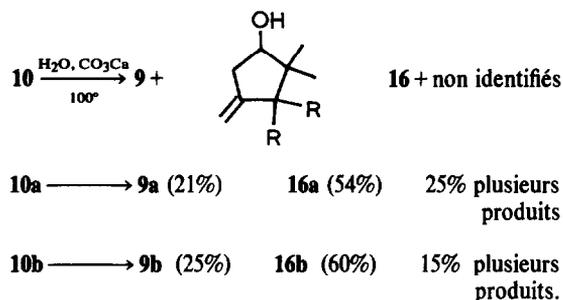
DERIVES DE TETRAALKYL-5,5,6,6, SPIRO
[2.3]HEXYLE-4

Hydrolyse des tosylates

La réaction évolue de façon radicalement différente



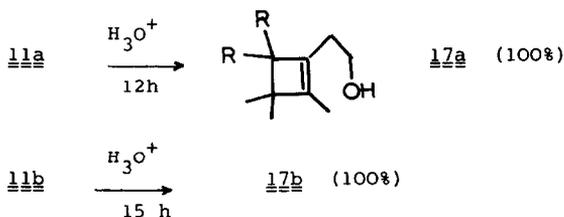
par rapport à ce qui avait été constaté lorsque le cycle à trois carbones était substitué. L'hydrolyse du tosylate 10 donne essentiellement un méthylencyclopentanol 16



Isomérisation acido-catalysée des spirohexanols

Les spirohexanols secondaires 9a et 9b demeurent inchangés, même après plus de 50 h de traitement en milieu acide (HClO_4 , N, 40°).

Les spirohexanols tertiaires 11 conduisent exclusivement à des Δ^1 cyclobutényl-2 éthanols produits résultant de la transposition homoallylique. Si ces résultats sont analogues à ceux qui avaient été obtenus lorsque le cyclopropane était substitué, il est à remarquer que la réaction est ici beaucoup plus lente.



DISCUSSION

Parmi les réactions observées il convient tout d'abord de dissocier les réactions induites par la libération d'un groupe partant (hydrolyses des tosylates, isomérisations en catalyse acide) de celles qui procèdent d'un autre mécanisme.

Ainsi, dans la réaction d'isomérisation acido-catalysée des alcools 4aα et 4aβ, il apparaît que les alcools 4aα et 12a d'une part et les composés 13 et 14 d'autre part ont des précurseurs différents ainsi que le montre l'isomérisation dans l'eau lourde. Le précurseur de 13a et de 14a deutériés est un cation formé par addition de D^+ sur le cyclopropane du spirohexanol 4a, addition suivie d'ouverture du cycle. Ce cation peut évoluer ensuite dans deux directions conduisant respectivement à 13a et 14a deutériés.

Cette conclusion peut être étendue à la formation de 14b à partir de 4b (l'oxétane correspondant 13b n'a pu être isolé).

En ce qui concerne les résultats donnés par les réactions de solvolyses, s'ils confirment des faits déjà connus concernant la solvolyses des dérivés du spiro[2.3]hexanol-4¹⁻⁴ ils montrent que le cours de la réaction peut être profondément modifié par le degré de substitution du carbone fonctionnel (position 4) et la présence de substituants sur le cyclopropane (position 1).

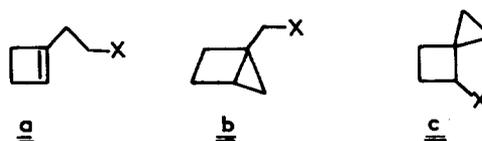
On voit alors apparaître dans les produits, ou même se former exclusivement, des alcools apparentés au Δ^1 -cyclobutényl-2 éthanol.

Ces observations sont résumées dans le Tableau 1.

Ces résultats peuvent être rapprochés des observations faites par Wiberg et Hiatt² qui, par solvolyses de dérivés cyclobuténiques, obtiennent des méthylencyclopentanol et de Dauben et Wiseman¹¹ qui obtiennent des résultats analogues par solvolyses du paranitrobenzoate de l'hydroxyméthyl-1 bicyclo[2.1.0]pentane.

On doit se rappeler enfin que les expériences antérieures aux nôtres concernant des dérivés du spiro[2.3]hexane ont toutes été effectuées sur des dérivés non substitués en 1 ou 4 et n'ont jamais permis de mettre en évidence la formation de dérivés du Δ^1 cyclobutényl-2 éthanol.¹

Cet ensemble d'observations concernant des dérivés aussi divers que



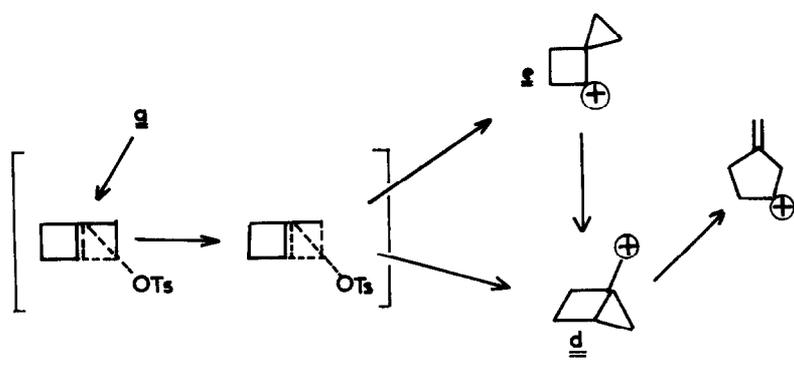
et qui donnent des produits d'hydrolyse où prédominent

Tableau 1.

Spiro [2.3] hexanols-4	Hydrolyse du tosylate	isomérisation des alcools
Tétraalkyl-1,1,5,5	Spirohexanols-rétention de configuration cyclobuténylcarbinols	cyclobuténylcarbinols
Tétraalkyl-5,5,6,6	méthylèncyclopentanols	aucune réaction
Pentaalkyl-1,1,4,5,5		cyclobuténylcarbinols
Pentaalkyl-4,5,5,6,6		cyclobuténylcarbinols

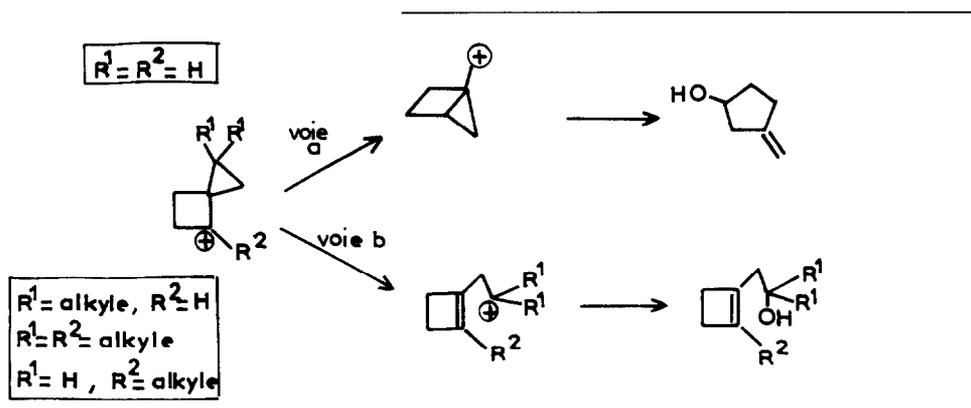
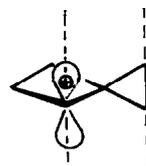
des méthylèncyclopentanols ont conduit Wiberg et Hiatt² à envisager l'intervention d'intermédiaires comme le cation *d* ayant pour précurseur possible le cation spiro[2.3]hexyle *e* :

le carbocation formel formé par le départ du groupement libérable est un cation cyclopropylcarbinyle bissecté, c'est à dire dans une conformation particulièrement favorable à la conjugaison avec le cyclopropane,¹²⁻¹⁴ son évolution



En ce qui concerne ce travail, il semble que le cation spiro[2.3]hexyle-4 puisse évoluer par deux voies radicalement différentes suivant le degré de substitution du squelette fondamental, et que la présence de substituants alkyle sur les carbones 1 ou 4 joue un rôle prépondérant. En l'absence de substituants, l'évolution se fait suivant la voie *a* et aboutit à la formation de méthylèncyclopentanols; en présence de substituants la réaction suit la voie *b* qui conduit à des Δ^1 cyclobutényl-2 éthanols.

en cation bicyclobutonium est donc particulièrement favorisée.



De fait on peut envisager l'intervention d'un intermédiaire unique pour expliquer la formation des cyclobutényléthanols et des spirohexanols; on remarque que

Un argument capital en faveur de l'intervention d'un ion bicyclobutonium est apporté par la stéréochimie de la réaction d'hydrolyse des tosylates **6a** et **6b**.

On observe en effet dans le cas des tosylates **6a α** et **6b α** un taux de rétention de configuration de 100%. Dans le cas des tosylates **6a β** et **6b β** le taux de rétention est également élevé, de l'ordre de 70-80%.

On sait que ces phénomènes de rétention sont caractéristiques des réactions de participation¹⁵ la face arrière du carbone fonctionnel étant protégée par la liaison qui participe (pour revue voir Réfs. 16 et 17).

Dans ces conditions le carbocation A le plus directement formé par voie σ à partir du tosylate α conduit au spirohexanol de stéréochimie α et au cyclobutényléthanol correspondant: cet ion bicyclobutonium est particulièrement bien stabilisé par la présence des groupements alkyle en position 1.

Dans le cas du cation B, issu de **6 β** , cette stabilisation est moins évidente, cela explique en particulier que l'on n'observe pas la formation de cyclobutényléthanol directement à partir de B: puisqu'il n'existe pas dans ce cas de facteur stabilisant le cation homoallylique susceptible de se former par la suite, la formation de cyclobutényléthanol reviendrait alors formellement à localiser une charge positive sur un carbone primaire.

La formation des cyclobutényléthanol **12** à partir des tosylates **6 β** implique donc un certain taux de conversion B \rightarrow A; cette conversion explique la formation de l'épimère **4 α** à partir du tosylate **6 β** , elle est à l'origine du taux moins élevé de rétention de configuration des spirohexanol observé lors de la solvolyse des tosylates β .

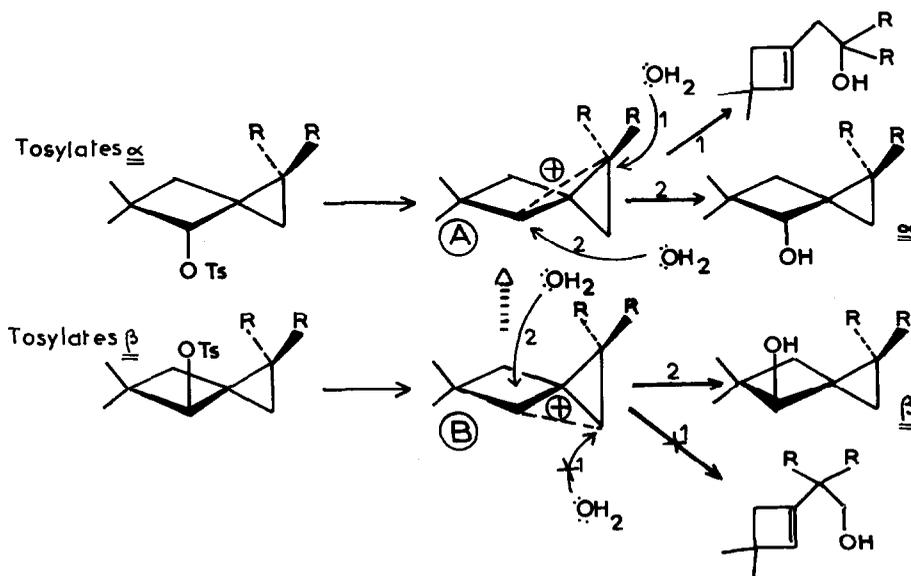
On remarque que les spirohexanol **4 α** et les alcools cyclobuténiques **12** se forment toujours sensiblement dans les mêmes proportions relatives, que ce soit à partir de **6 α** ou de **6 β** .

Cette observation confirme que leur formation fait intervenir le même carbocation intermédiaire A.

spirohexanol, la réaction est poursuivie jusqu'à ce que les taux relatifs des produits ne varient plus, on note, dans le cas où il demeure des spirohexanol, la formation exclusive de la forme thermodynamique de ces derniers,^{6,7} mais surtout il faut noter un accroissement important du taux relatif des cyclobutényléthanol qui, dans le cas de l'isomérisation des spirohexanol tertiaires constituent même le produit exclusif de la réaction.

Dans le cas des dérivés alkylés sur le cyclopropane on peut, comme c'était le cas lors de l'hydrolyse des tosylates, envisager l'intervention d'un cation de type bicyclobutonium, en effet, les isomérisations acidocatalysées des alcools sont ici considérablement plus rapides qu'en l'absence de substituant. Ceci est en accord avec les résultats observés sur des cations de type cyclopropylcarbinyne, il est en effet bien connu que la présence de substituants alkyle sur un cyclopropane accélère fortement ce type de réactions.¹⁸

Lorsqu'il n'y a pas de substituant en position 1 et 4 (cas des alcools secondaires **9a** et **9b**) le spirohexanol demeure inchangé, après plus de 50 h en milieu acide, ceci confirme qu'en absence de substituant sur le cyclopropane il est illusoire d'envisager une assistance à la libération du groupe partant; par contre, la présence de substituants en position 1 entraîne un taux élevé de participation (cas des alcools secondaires **4a** et **4b**). Mais l'effet le plus spectaculaire est apporté par la présence d'un groupement en position 4, dans ce cas la réaction d'isomérisation consécutive au départ de la molécule d'eau est particulièrement rapide, il faut noter qu'à la labilité du groupement OH des alcools tertiaires (spirohexanol **5** et **11**) vient s'ajouter la stabilisation du bicyclobutonium formé par participation du cyclopropane, participation de la liaison 1-3 quand le cyclopropane est substitué en position 1, et indifféremment



Nous avons souligné ci-dessus qu'en l'absence de substituants sur le cyclopropane (cas des tétraalkyl-5,5,6,6, spirohexanol-4) il n'y a pas de possibilité de formation de cyclobutényléthanol. Dans ce cas le cation formé évolue vers un cycle à 5 carbones, nettement plus stable suivant le processus décrit par Wiberg et Hiatt.²

Dans le cas des isomérisations acidocatalysées des

des liaisons 1-3 et 2-3 en absence du substituants; dans les deux cas le taux de transposition est de 100%.



PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres IR des composés décrits dans ce travail ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer modèle 257. Les positions des principales bandes d'absorption sont données en nombres d'onde (cm^{-1}), les lettres FF, F, m, f signifiant de très forte, forte, moyenne et faible intensité. Les spectres ont été enregistrés en film liquide (ep. 0.025 mm) entre deux lames de NaCl. Les spectres de RMN ont été enregistrés sur des appareils Varian, (modèles A 60 A et EM 360 L). Les déplacements chimiques δ des signaux caractéristiques sont donnés en ppm (référence interne TMS), les lettres s, d, t, q, m et M signifiant respectivement singulet, doublet, triplet, quadruplet, multiplet et massif. L'intensité intégrée de l'aire des signaux est indiquée dans quelques cas ainsi que certaines constantes de couplages.

Les spirohexanols étudiés ici ont été préparés par des méthodes résumées dans la partie théorique; les détails expérimentaux et la description de ces alcools sont développés dans le mémoire de Réf. 5.

Les séparations des différents composés obtenus ont été réalisées par chromatographie en phase gazeuse (chromatographe-Varian aerograph, modèles 1400 analytique et 920 préparatif) support carbowax 20 M déposé sur chromosorb P, les conditions particulières à chaque cas d'espèce seront précisées ci-dessous.

Toluène-p-sulfonates des spiro[2.3]hexanols-4 6a, 6b, 10a, 10b

54 Millimoles de spirohexanol sont introduites dans 35 cm^3 de pyridine contenant 12 g de chlorure de toluène-p-sulfonyle, la température étant maintenue au voisinage de -15° .

Après 10 min d'agitation le mélange est conservé 12 h au réfrigérateur puis hydrolysé sur glace pilée. On extrait à l'éther que l'on lave ensuite à l'eau glacée. On sèche sur sulfate de magnésium, le solvant est ensuite chassé sous pression réduite, la température étant portée à 25° maximum. Lorsqu'un trouble commence à apparaître, le résidu est maintenu au réfrigérateur (0 à 5°). Si le tosylate cristallise on le sépare par filtration. Dans le cas contraire on chasse le solvant sous un vide poussé et on vérifie que le résidu obtenu est parfaitement exempt d'alcool (notamment en IR absence de la bande d'absorption correspondant à la vibration νOH dans la région des 3300-3450 cm^{-1}).

En infrarouge les tosylates obtenus présentent tous, les bandes larges caractéristiques des tosylates à 1180 et 1368 cm^{-1} ($\delta(\text{C}-\text{O})$ ou $\delta(\text{S}-\text{O}-\text{C})$) ainsi que la vibration $\nu(\text{C}=\text{C})$ des liaisons du cycle aromatique à 1600 cm^{-1} . En RMN on note le singulet du méthyle du groupement tosylé à 2.4-2.5 ppm alors que les protons benzéniques donnent un système AB à $\delta = 7.3$ et 7.7 ppm.

Hydrolyse des toluène-p-sulfonates 6a, 6b, 10a, 10b

30 millimoles de tosylate sont ajoutées dans 250 cm^3 d'eau contenant 4 g de carbonate de calcium. Le chauffage est maintenu pendant 1 h au voisinage de 100° , les produits d'hydrolyse sont ensuite entraînés à la vapeur, la fraction aqueuse est extraite à l'éther et les extraits organiques séchés sur sulfate de magnésium. Le solvant est chassé et les produits séparés par chromatographie en phase gazeuse.

Conditions analytiques: gaz vecteur hélium, longueur 4.5 mètres, température: 120° pour les produits provenant de 6a et 10a, 150° pour les produits provenant de 6b et 10b.

Conditions préparatives: gaz vecteur hydrogène, longueur 4 mètres, température: 150° pour les produits provenant de 6a et 10a, 165° pour les produits provenant de 6b et 10b.

L'hydrolyse de mélanges de diverses proportions $\alpha + \beta$ a donné les résultats suivants:

$6a\alpha$	$6a\beta$	Produits non identifiés			
64%	36%	43.5%	24.5%	21.5%	10.0%
53%	47%	41.0%	27.5%	21.0%	10.5%
20%	80%	25.0%	53.5%	13.0%	8.5%

Connaissant les taux de produits donnés par $6a\alpha$, on peut à partir de ces expériences déduire les taux de produits donnés par $6a\beta$. La moyenne de ces résultats, arrondie à la demi-unité figure dans la partie théorique.

De même de l'expérience

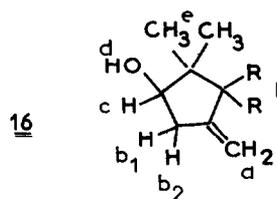
$6b\alpha$	$6b\beta$	Produits non identifiés			
59%	41%	41%	23%	24%	12%

on peut déduire les taux de produits donnés par $6b\beta$.

Le principe de la méthode de calcul est le suivant: exemple de la détermination du taux de 12b obtenu à partir de $6b\beta$ dans le cas du mélange $6b\alpha + 6b\beta$ étudié ci-dessus.

On sait (voir partie théorique) que $6b\alpha$ donne 31% de 12b 59% de $6b\alpha$ ont donné $0.31 \times 0.59 = 18.29\%$ de 12b on en déduit que les 41% de $6b\beta$ ont apporté $0.24 - 0.1829 = 5.71\%$ de 12b.

Le tosylate $6b\beta$ seul aurait donc donné un mélange de produits contenant $0.0571/0.41 = 13.9\%$ de 12b (compte tenu de la précision de la méthode, les résultats ainsi obtenus sont arrondis à la demi unité soit ici 14%).



16a (obtenu à partir du tosylate 10a) R = CH_3 ; $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$. IR: 3360 FF, 1068 FF, 3075 f, 880 F, 1650 m. RMN: Ha 4, 78 t; Hb spectre AB 2.24 et 2.76 ($\text{JHb}_1 - \text{Hb}_2 = 18 \text{ Hz}$), Hb couplés avec Hc ($\text{JHb} - \text{Hc} = 8.5 \text{ Hz}$) et Ha ($\text{JHa} - \text{Hb} = 2.25 \text{ Hz}$) soit une figure formée de 8 triplets, centrée sur 2.5 ppm; Hc 3.97 t; Hd 1.91 s, He et Hf 0.76 s (3), 0.85 s (3), 0.9 s (3), 1s (3). Calc. C 77.92, H 11.68; tr. C 77.73, H 11.31%.

16b (obtenu à partir du tosylate 10b) R-R = $-(\text{CH}_2)_5-$ $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}$ IR: 3450 FF, 1060 FF, 3050 f, 1670 m, 890 FF. RMN: Ha 4.95 t ($\text{JHa} - \text{Hb} = 2 \text{ Hz}$), Hb spectre AB 2.3 et 2.85 ($\text{JHb}_1, \text{Hb}_2 = 17 \text{ Hz}$); Hc 3.9 t ($\text{JHb} - \text{Hc} = 8 \text{ Hz}$); Hd 2.1 s, He 0.9 s (3), 1.05 s (3); Hf 1.5 M (10). Calc. C 80.4, H 11.34; tr. C 80.18, H 10.96%.

Les alcools cyclobuténiques sont tous décrits de façon systématique à la fin de la Partie Expérimentale.

Isomérisation des spirohexanols

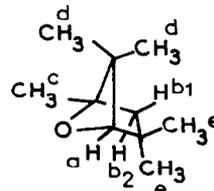
2 cm^3 de spiro[2.3]hexanol-4 sont introduits sous agitation dans 400 cm^3 d'acide perchlorique normal porté à 40° et maintenu à cette température pendant toute la durée de la réaction.

Des prises d'essais, effectuées à intervalles de temps réguliers sont neutralisées, extraites à l'éther et analysées par chromatographie en phase gazeuse. Colonne 4.5 m, gaz vecteur hélium, température. 120° pour 11a et 5a; 130° pour 4a et 9a; 145° pour 11b et 5b; 150° pour 4b et 9b.

Lorsqu'il n'y a plus de spirohexanol dans le milieu, ou que l'état d'avancement de la réaction est jugé suffisant (c'est à dire que le taux de spirohexanol ne varie plus) le milieu réactionnel est neutralisé au moyen d'une solution de carbonate de potassium et extrait à l'éther. L'éther est chassé et les produits d'isomérisation séparés par chromatographie préparative en phase gazeuse. (Pour les cyclobutènes obtenus au taux de 100% à partir des alcools tertiaires ce passage ne sert qu'à purifier parfaitement le produit en éliminant les dernières traces de solvant avant l'enregistrement des spectres.)

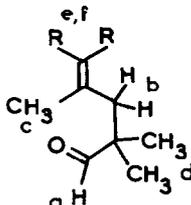
Colonne de Carbowax 20M sur Chromosorb P, gaz vecteur hydrogène, longueur 4 m, température: 140° pour 5a et 11a, 150 pour 4a, 160° pour 5b, 11b et 4b.

Oxo-6 pentaméthyl-1,3,3,5,5 bicyclo[2.1.1]hexane 13a; $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$.



IR: $\nu_{\text{as C-O-C}}$ 1071 FF, $\langle_{\text{O}}\rangle$: 908 F, 940 F, 968 F; RMN: Ha 4.65 s; Hb spectre AB 1.23 et 1.75 (JHb₁ - Hb₂ = 12 Hz); Hc 1.28 s; Hd et He 1.21 s (3), 0.97 s (3), 1.08 s (6). % Calc. C 77.92, H 11.68; tr. C 77.72, H 11.26. Dans le composé 13a deutérié -CH_{3(c)} est remplacé par -CH₂-D_(c); RMN Hc 1.28 t (JHc - D = 1,8 Hz).

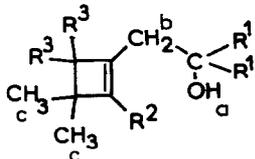
Tétraméthyl-2,2,4,5 hexène-4 al 14a; R = CH₃, C₁₀H₁₈O.



IR: 2710 m, 1725 FF. RMN: Ha 9.53 s; Hb 2.28 s (large); Hc, e, f 1.6 m (9); Hd 1.01 s (6); C, 77.92; H, 11.68; tr. C, 77.70; H, 11.29%.

Diméthyl-2,2 cyclohexylidène-4 pentanal 14b. R-R = -(CH₂)₅-; C₁₃H₂₂O. IR: 2700 m, 1725 FF. RMN: Ha 9.55 s; Hb 2.2 s (large); Hc (3) et He (4H allyliques du cycle) 1.6-2.1 M; Hd 1.05 s (6); Hf 1.5 M (6H du cycle). Calc. C 80.41, H 11.34; tr. C 80.16, H 10.98%.

Cyclobutényléthanol.



12a R¹=CH₃, R²=R³=H; C₁₀H₁₈O. IR: 3380 FF, 1150 FF, 1632 m. RMN: Ha 2.53 s; Hb et R³ (2H) 2.15 et 2.25 (signaux confondus); Hc 1.2 s; R² (1H) 5.97 t (J R²-Hb = 1.15 Hz). Calc. C, 77.92; H, 11.68; tr. C, 77.70; H, 11.32%.

12b R¹-R¹ = -(CH₂)₅-, R²=R³=H. C₁₃H₂₂O. IR: 3420 FF, 1105 FF, 1635 m. RMN: Ha 2.1 s; Hb et R² (2H) 2.3 et 2.5 (signaux confondus) Hc 1.1 s; R¹ (cycle) 1.5 M (10); R² (1H) 5.6 t (J R² Hb 1.2 Hz). Calc. C, 80.41, H, 11.34; tr. C, 80.23, H, 10.91%.

15a R¹=R²=CH₃, R³=H. C₁₁H₂₀O. IR: 3380 FF; 1150 FF, ($\nu_{\text{C=C}}$ non visible). RMN: Ha 1.55 s; Hb et R³ (2H) 2.11 M; Hc et R¹ (2CH₃) 1.15 s (6) et 1.17 s (6); R² (3H) 1.51 s (large). Calc. C, 78.57; H, 11.90; tr. C, 78.38; H, 11.61%.

15b R¹-R¹ = -(CH₂)₅-, R²=CH₃, R³=H. C₁₄H₂₄O. IR: 3480 FF, 1120 FF ($\nu_{\text{C=C}}$ non visible). RMN: Ha 3.6 s; Hb et R³ (2H) 2.11 M; Hc 1.2 s et 1.25 s; R² (3H) 1.6 s (large); R¹ (cycle) 1.4 M (10). Calc. C, 80.76; H, 11.53; tr. C, 80.57; H, 11.12%.

17a R¹=H, R²=R³=CH₃. C₁₁H₂₀O. IR: 3330 FF, 1040 FF ($\nu_{\text{C=C}}$ non visible). RMN: Ha 2.82 s; Hb 2.18 t; R¹ (2H) 3.6 t (J R¹-Hb = 6.8 Hz); Hc et R³ (6H) 1 s et 0.96 s; R² (CH₃) t 1.5 s (J R²-Hb = 1.3 Hz). Calc. C, 78.57; H, 11.90; C, 78.35; H, 11.54%.

17b R¹=H, R²=CH₃, R³-R³ = -(CH₂)₅-. C₁₄H₂₄O. IR: 3450 FF, 1090 FF ($\nu_{\text{C=C}}$ non visible). RMN: Ha 2.2 s; Hb 2.1 t perturbé; Hc 0.88 s et 0.94 s; R¹ (2H) 3.6 t (J R¹-Hb = 7 Hz); R² (3H) 1.35 t (J R²-Hb = 1.2 Hz); R³ (cycle) 1.6 M (10). Calc. C, 80.76; H, 11.53; tr. C, 80.53; H, 11.8%.

REFERENCES

- ¹K. B. Wiberg et J. E. Hiatt, *Tetrahedron Letters* 3009 (1968).
- ²K. B. Wiberg et J. E. Hiatt, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 6495 (1968).
- ³D. E. Applequist et W. A. Bennett, *Tetrahedron Letters* 3005 (1968).
- ⁴D. E. Applequist et J. A. Landgrebe, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 1543 (1964).
- ⁵R. Maurin et M. Bertrand, *Bull. Soc. Chim. France* 2356 (1972).
- ⁶M. Bertrand et R. Maurin, *Tetrahedron Letters* 4585 (1968).
- ⁷R. Maurin et M. Bertrand, *Bull. Soc. Chim. France*, 998 (1970).
- ⁸M. Bertrand, R. Maurin, J. L. Gras et G. Gil, *Tetrahedron* **31**, 849 (1975).
- ⁹W. G. Dauben et G. H. Berezin, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 468 (1963).
- ¹⁰S. Winstein et J. Sonnenberg, *Ibid.* **83**, 3235 (1961).
- ¹¹W. G. Dauben et J. R. Wiseman, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 3545 (1967).
- ¹²H. G. Richey et J. M. Richey, *Ibid.* **88**, 4971 (1966).
- ¹³G. A. Olah, C. U. Pittman, R. Waack et M. Doran, *Ibid.* **88**, 1488 (1966).
- ¹⁴Y. E. Rhodes et V. G. DiFate, *Ibid.* **94**, 7582 (1972).
- ¹⁵D. J. Cram, *Ibid.* **71**, 3863 (1949); *Ibid.* **74**, 2129, 2137 (1952); *Ibid.* **86**, 3767 (1964).
- ¹⁶W. J. le Noble, *Highlights in Organic Chemistry*, pp. 690-791. M. Dekker ed, New York (1974).
- ¹⁷W. Kirmse, *Topics in Current Chemistry; Rearrangements of Carbocations*, pp. 128-296. Springer Verlag, Berlin (1979).
- ¹⁸P. von Scheyer et G. W. Van Dine, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 2321 (1966).