

ETUDE DES PETITS CYCLES—XLII

SYNTHESE DES α -CYCLOPROPYLIDENE-CETONES ET ALDEHYDES†

A. LECHEVALLIER, F. HUET et J. M. CONIA*

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

(Received in France 28 October 1982)

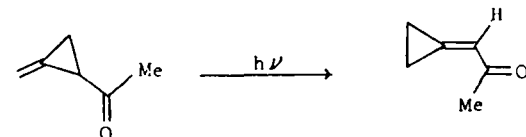
Résumé—La cyclopropylidénation des acétals α -cétoniques et α -aldéhydiques par réaction de Wittig avec le cyclopropylidènetriphénylphosphorane conduit aux α -cyclopropylidène-acétals, facilement désacétalisés par la silice humide en α -cyclopropylidène-cétones ou aldéhydes correspondants. On passe aussi des aldéhydes aux cétones par action des organomagnésiens suivie d'oxydation, par le bioxyde de manganèse activé, des cyclopropylidène-carbinols ainsi obtenus. Quelques propriétés spectrales de ces nouveaux composés carbonyles α,β -insaturés sont examinées en relation avec leurs conformations.

Abstract—Cyclopropylidenation of α -keto- or α -formyl acetals by Wittig reaction with cyclopropylidènetriphenylphosphorane leads to α -cyclopropylidene-acetals, easily deacetalized by moist silicagel into the corresponding α -cyclopropylidene-ketones and α -cyclopropylidene-aldehydes. The conversion of the latter to the former is also easily carried out by reaction with Grignard reagents followed by oxidation with active manganese dioxide of the so-formed cyclopropylidene-carbinols. Spectral properties of new α,β -unsaturated carbonyl compounds are discussed with respect to their conformations.

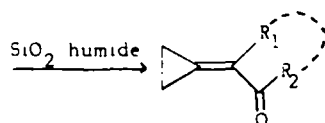
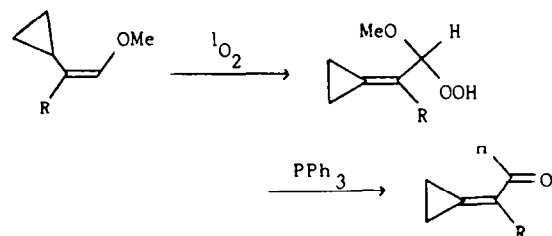
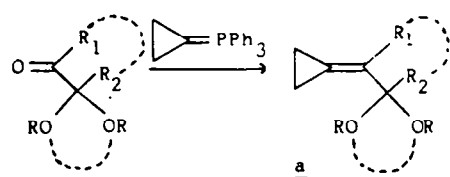
Quand débutèrent les travaux, objet du présent mémoire, étaient seuls connus quelques esters α -cyclopropylidéniques^{2,3} mais pas de cétones ou d'aldéhydes de la série. Seul Barlet avait observé,³ par saponification de tels esters suivie de réduction, la formation d'une cétone α -cyclopropylidénique mais celle-ci n'avait pas été isolée. D'autre part dans le courant de nos travaux, a été signalée la formation de la cyclopropylidène-acétone par photoisomérisation de l'acétyl-2 méthylèncyclopropane,⁴ et il a été montré plus récemment dans ce

simple et efficace, des α -cyclopropylidène-cétones **b** et aldéhydes **c** en séries aliphatique, alicyclique et aromatique. Elle consiste dans la réaction du cyclopropylidènetriphénylphosphorane avec les acétals α -cétoniques et α -aldéhydiques, suivie de la désacétalisation des α -cyclopropylidène-acétals **a** ainsi formés. Une telle synthèse des cétones **b** et aldéhydes **c** n'était possible que grâce à la préparation maintenant aisée des acétals α -cétoniques et α -aldéhydiques⁷ et à la désacétalisation par la silice humide⁸ des acétals de cétones et d'aldéhydes particulièrement fragiles.

D'ailleurs, cette séquence réactionnelle, vu l'obtention de bons rendements en α -cyclopropylidène-aldéhydes **c**, a permis de préparer, après action d'organomagnésiens suivie d'oxydation, d'autres α -cyclopropylidèncétones **b**.



laboratoire⁵ que la photooxygénation des éthers d'énols de cyclopropylcétones donne les hydroperoxydes α -cyclopropylidéniques qui par réduction conduisent aux α -cyclopropylidène-aldéhydes. Par ce même procédé ont été aussi préparées quelques α -cyclopropylidène-cétones particulières.⁵



b $R_2 \neq H$ ← 1) $R_2 \cdot MgX$
c $R_2 = H$ ← 2) MnO_2

Le présent mémoire décrit une synthèse univoque,

Préparation des acétals α -cétoniques et des acétals α -aldéhydiques 1–10 (voir Tableau 1)

Les acétals α -aldéhydiques 1 et 2 ont été préparés respectivement à partir du diéthylacétal de l'acroléine^{9a}

†Pour une publication préliminaire voir Ref. 1.

‡Equipe de Recherche Associée au CNRS.

Tableau 1. Conversion des acétals α -cétoniques et α -aldéhydiques 1-10 en les α -cyclopropylidène-cétones et aldéhydes 21-30 via les acétals 11-20.

R	R ¹	R ²	Rdt(%)			Rdt(%) ^e	
<u>1</u>	Et	H	<u>11</u>	56	B, 10 mn	<u>21</u>	90
<u>2</u>	Et	H	<u>12</u>	65	A, 15 mn	<u>22</u>	85
<u>3</u>	Me	Me	<u>13</u>	56	B, 15 mn	<u>23</u>	100
<u>4</u>	Me	Ph	<u>14</u>	57	B, 15 mn	<u>24</u>	90
<u>5</u>	Me	Ph	<u>15</u>	52	B, 15 mn	<u>25</u>	90
<u>6</u>	Et	Me	<u>16</u>	80	A, 15 mn	<u>26</u>	85
<u>7</u>	-(CH ₂) ₂ -	n-Bu	<u>17</u>	50	B, 15 mn	<u>27</u>	95
<u>8</u>	Me	-CH(CH ₂) ₂	<u>18</u>	70	B, 15 mn	<u>28</u>	100
<u>9</u>	Me	-(CH ₂) ₃ -	<u>19</u>	52	A, 30 mn	<u>29</u>	62
<u>10</u>	Me	-(CH ₂) ₄ -	<u>20</u>	65	A, 3 h	<u>30</u>	60

a) Deux équivalents du phosphorane à partir de 1, 2, 3, 6, 7, 8, 10, trois à partir de 4 et 9 et quatre à partir de 5, ont été utilisés.

b) Le solvant de réaction a été le DME sauf à partir de 4 où le THF est préférable.

c) La durée des réactions est généralement voisine de 2 jours sauf pour 5, 6 et 7 où elle a été de 4 jours.

d) La méthode A consiste dans le simple traitement de l'acétal par la silice humide et la méthode B par la silice humide additionnée d'un peu d'acide oxalique (voir texte).

e) Le rendement indiqué est donné en produit pratiquement pur obtenu après évaporation des solvants pour 21, 23, 24, 25, 28 et en produit isolé par chromatographie sur gel de silice pour 22, 26, 27, 29, 30.

via celui du glycéraldéhyde^{9b,10} et à partir du diéthoxypropionate d'éthyle via le diéthoxy-2,2 propanol-1.⁷ L' α,α -diméthoxyacétone 3 est un produit commercial. L' α,α -diméthoxyacétophénone 4¹¹ et l' α,α -diméthoxypropionophénone 5 ont été obtenues par monoacétalisation du phénylgyoxal⁷ et de la phényl-1 propanedione-1,2^{7,12} avec les orthoesters ou les alcools en milieu acide.

Quant aux acétals 6-10 ils ont été obtenus soit par action des organomagnésiens dans HMPT sur les acétals des esters α -cétoniques^{7,13} (cas des acétals 6 et 7), soit par époxydation-méthanolyse d'éthers d'énols suivie d'oxydation des acétals d'acyloïnes intermédiaires^{7,14} (cas des acétals 8-10).

Préparation des α -cyclopropylidène-acétals 11-20 à partir des acétals α -cétoniques ou α -aldéhydiques 1-10

On a préparé une solution, dans DME ou THF, du cyclopropylidène-triphénylphosphorane, obtenue directement à partir de bromure de bromo-3 propyltriphénylphosphonium avec deux équivalents de NaH selon Ref 15. On l'a traité par les acétals α -cétoniques ou α -al-

déhydiques 1-10 à 60-80° pendant deux ou quatre jours selon les cas (voir Tableau 1). Après lavage à l'eau et extraction au pentane on a isolé les α -cyclopropylidène-acétals 11-20 par distillation (l'isolement par chromatographie sur gel de silice ne convient pas à cause de la désacétalisation partielle ou totale du produit); cette distillation doit être conduite sous pression réduite car à des températures trop élevées certains de ces produits (par exemple les acétals 12, 19, 20 comportant au moins un H en α de la fonction acétal) perdent une molécule d'alcool avec formation de l'éther d'énol correspondant.

Préparation des α -cyclopropylidène-cétones et -aldéhydes 21-30 par désacétalisation des α -cyclopropylidène-acétals 11-20 par la silice humide

Les méthodes classiques de désacétalisation par hydrolyse ou par transacétalisation en milieu acide¹⁶ sont trop brutales pour être applicables à la génération de composés carbonyles très fragiles comme 21-30. Par contre la nouvelle méthode de désacétalisation récemment mise au point au laboratoire⁸ faisant appel à la

silice humide s'est révélée ici très intéressante par sa commodité et ses rendements le plus souvent quantitatifs en composé carbonylé.

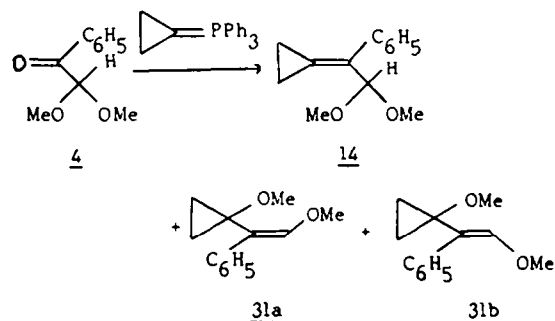
La méthode consiste à introduire dans CH_2Cl_2 agité magnétiquement une certaine masse m de silice qu'on humidifie préalablement par addition de 10% d'eau (technique A). Après quelques minutes d'agitation le milieu perd son aspect trouble. On ajoute alors une masse $\sim m/2$ de l'acétal α -cyclopropylidénique et agite quelques minutes (voir Tableau 1). Le mélange est ensuite filtré, la silice lavée sur filtre avec de l'éther; la phase organique est séchée sur sulfate de soude puis concentrée sous vide. On obtient ainsi, pratiquement pur, l' α -cyclopropylidène-cétone ou -aldéhyde.

Pour certains acétals dont l'hydrolyse est lente (exemple les acétals d'aldéhyde 11, 13), on a intérêt à remplacer l'addition préalable de 10% d'eau à la silice par une même quantité d'une solution aqueuse à 10% en acide oxalique (technique B). Pour les acétals conduisant aux cétones particulièrement fragiles en milieu acide comme 29 et 30 et nécessitant une longue durée pour la désacétalisation, il y a intérêt à suivre la technique A.

Avec cette méthode l'ordre dans lequel apparaît la vitesse de désacétalisation est le suivant: diéthylacétal > diméthylacétal > dioxolanne.

Cas particulier de la réaction du cyclopropylidènetriphénylphosphorane avec l' α , α -diméthoxyacétophénone 4

Cette réaction a conduit, en plus de l' α -cyclopropylidène-acétal 14 attendu, à des produits de réarrangement: les éthers d'énols β -méthoxylés 31a et 31b.



La présence de ces éthers d'énols 31a, 31b a pu être évitée en opérant dans le THF, avec trois équivalents de cyclopropylidènetriphénylphosphorane et à une tem-

pérature inférieure à 65° pendant vingt heures. Il reste alors 10% d'acétal α -cétonique 4 de départ inchangé. En opérant à des températures de réaction supérieures à 65° et avec des temps de réaction plus longs, il ne reste plus d'acétal 4, mais l' α -cyclopropylidène-acétal 14 est accompagné des éthers d'énols 31a, 31b et même parfois la seule formation de ces derniers est constatée. Il ne s'agit pas d'un réarrangement thermique $14 \rightarrow 31a + 31b$, puisque traité indépendamment dans les mêmes conditions réactionnelles 14 est récupéré inchangé à côté d'un peu d'aldéhyde α -cyclopropylidénique 24 (correspondant à une désacétalisation partielle) et de résines.

Les éthers d'énols 31a et 31b se forment donc dans une réaction secondaire, en compétition avec la réaction $4 \rightarrow 14$.

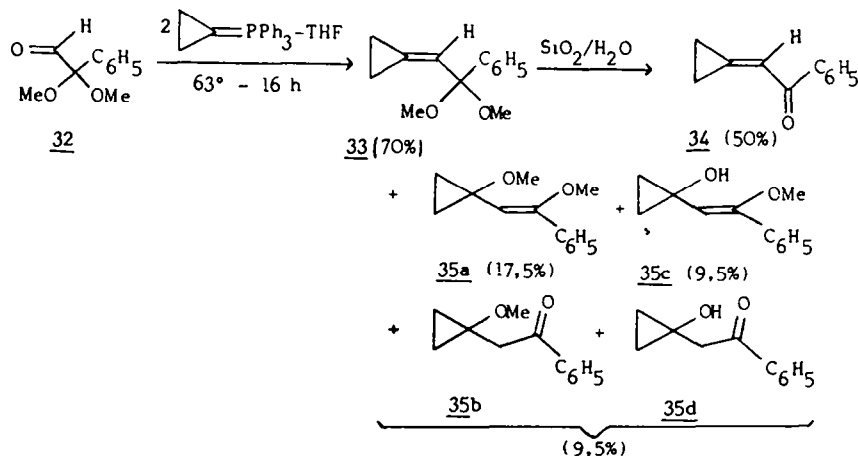
Cas particulier de la désacétalisation par la silice humide du diméthylacétal de la cyclopropylidèneacétophénone 33, en présence ou en l'absence d'acide oxalique

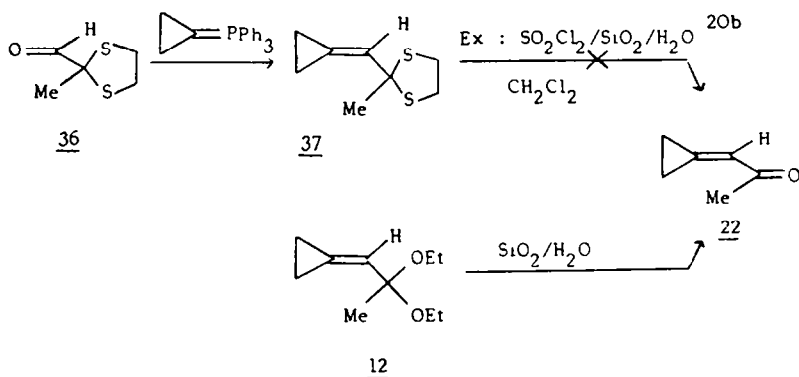
Cet acétal 33 a été préparé par cyclopropylidénation du diméthoxy-2,2 phényl-2 éthanal 32, lui-même obtenu selon refs. 7 ou 17.

Quatre produits accompagnent ici la cétone cyclopropylidénique d'hydrolyse 34, à savoir deux cétones respectivement β -méthoxylée 35b et β -hydroxylée 35d et les éthers d'énols méthyliques correspondants 35a et 35c. On verra dans le prochain mémoire (voir réf. 18) la facilité avec laquelle les cétones et aldéhydes cyclopropylidéniques 21-30 subissent l'addition 1,4 en général, qui est ici vraisemblablement à l'origine de la formation des cétones 35b et 35d. Quant aux éthers d'énols correspondants 35a et 35c, c'est sans doute la présence du phényle lié au carbone du groupe acétal qui explique l'anomalie de leur formation, le composé 33 étant le seul acétal de ce type qui ait été examiné dans ce mémoire. Aucun des autres acétals 11-20 n'a présenté cette anomalie.

Déthioacétalisation du dithiolanne de la cyclopropylidène-1 propanone 37

Ce thioacétal facilement préparé par cyclopropylidénation du formyl-2 dithiolanne-1,3 36,¹⁹ aurait permis d'atteindre rapidement l' α -cyclopropylidène-acétophénone 22. Mais la déthioacétalisation du cyclopropylidényl-2 méthyl-2 dithiolanne-1,3 37, même par des méthodes douces,²⁰ n'a pas permis d'obtenir cette cétone, probablement à cause de la fragilité de cette dernière; d'où l'intérêt de passer par le cyclopropylidène-1 diéthoxy-2,2



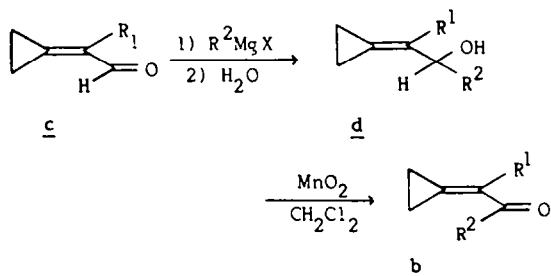


propane **12** aisément désacétalisé, par la silice humide, en la cétone **22**.

*Synthèse des α -cyclopropylidène-cétones **25**, **44-48** à partir des α -cyclopropylidène-aldéhydes **23**, **24** et **28***

On a pu préparer quelques α -cyclopropylidène-cétones à partir des aldéhydes correspondants par réaction avec les organomagnésiens dans l'éther ou le THF (qui fournit les α -cyclopropylidène-carbinols **d** avec des très bons rendements; il y a seulement addition 1,2¹⁸), suivie de l'oxydation en cétones correspondantes par le bioxyde de manganèse activé.

Selon,²¹ on emploie une masse de MnO₂ une vingtaine de fois supérieure à celle du carbinol. Après simple filtration des oxydes de manganèse sur célite, élimination des solvants par distillation et purification par chromatographie sur silice, les α -cyclopropylidène-cétones sont obtenues avec des rendements compris entre 35 et 80% (voir Tableau 2). Par contre les autres méthodes d'oxydation, telles que l'action du bichromate de pyridinium



en milieu aprotique²² ou celle du t-butylate de lithium sur les alcoolates, suivie d'un traitement par le N-chlorosuccinimide (réaction de Mukaiyama²³), n'ont apporté que des résultats décevants ou inattendus.¹⁸

Sauf le cyclopropylidèneacétaldéhyde **21** dont l'odeur rappelle celle de l'acroléine et les composés **22** et **23** qui possèdent des propriétés sternutatoires, les α -cyclopropylidène-cétones et -aldéhydes sont des liquides à odeur agréable.

Tableau 2. Des α -cyclopropylidène-aldéhydes **23**, **24**, **28** aux α -cyclopropylidène-cétones **25**, **44-48** via les alcools correspondants **38-43**.

	R^1	R^2MgX		Rdt ^a (%)	MnO ₂ activé	durée de l'oxydation		Rdt ^a (%)
23	CH ₃		40	45	5 jours	45	50	
23	CH ₃	C ₆ H ₅ MgBr	42	88	16 h	47	81	
24	C ₆ H ₅	CH ₃ MgI	38	78	3 jours	25	35	
24	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ MgBr	43	66	42 h	48	58	
28		CH ₃ MgI	39	76	65 h	44	56	
28			41	62	4 jours	46	50	

a) Rdt en produit pur, isolé par chromatographie sur gel de silice.

Vu leur fragilité, il est préférable de les stocker sous forme de leurs acétals.

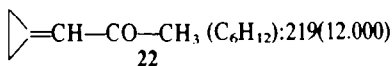
Propriétés spectroscopiques et conformations des α -cyclopropylidène-cétones et-aldéhydes

Les spectres IR de tous les composés carbonylés α -cyclopropylidéniques décrits dans le présent mémoire présentent la bande $\nu_{C=C}$ (dans CCl_4) vers 1750 cm^{-1} caractéristique d'une double liaison cyclopropylidénique^{24,25} (Tableau 3) et la bande $\nu_{C=O}$ conjugué à $1670\text{--}1690\text{ cm}^{-1}$ (celle-ci est située à $1650\text{--}1665\text{ cm}^{-1}$ dans le spectre des phénylcétones de la série).

Les spectres UV présentent leur maximum de transition $\pi \rightarrow \pi^*$ entre celui des cétones α -alléniques et celui des cétones α -éthyléniques β, β -disubstituées.

$CH_2=C=CH-COCH_3$, λ_{max} (C_6H_{14}) nm: 200,5

(ϵ : 13.500)²⁸



$(CH_3)_2C=CH-CO-CH_3$ (C_6H_{12}): 231(11.500)^{26b}

Quant aux spectres de RMN ils comportent notamment un massif entre δ 0,9 et 1,5 ppm dû aux protons "cyclopropylidéniques", les autres signaux apparaissent aux positions normalement attendues.

Un examen approfondi de ces spectres IR et UV et leur comparaison avec ceux d'autres énonnes²⁶⁻³⁰ de géométrie connue (voir Tableau 3) a permis de préciser la conformation de ces composés carbonylés particuliers. Il

est clair que les cétones α -cyclopropylidéniques non aromatiques à géométrie labile adoptent la conformation *s-trans*, contrairement aux énonnes classiques du type oxyde de mésityle connues comme adoptant de préférence la conformation *s-cis*^{26a} ou l'une et l'autre des deux conformations *s-cis* et *s-trans*.

Cela se déduit de la fréquence de la bande $\nu_{C=O}$ (ex: 1675 et 1675 cm^{-1} pour **22** et **26**) comme de l'intensité de la bande $\nu_{C=C}$ des mêmes α -cyclopropylidène-cétones, respectivement plus basse et plus faible comparées à celle des cétones ouvertes *s-cis* correspondantes (1694 et 1692 pour l'oxyde de mésityle et la diméthyl-3,4 penténone-2).

Il est aussi intéressant de noter que les fréquences des bandes $\nu_{C=O}$ pour ce nouveau type d'énonnes, sont généralement inférieures à celles précédemment attribuées aux conformères *s-trans* d'autres énonnes (cf Tableau 3).

Les spectres IR des α -cyclopropylidène-cyclopentanone **29** et cyclohexanone **30** ne présentent pas ces particularités. Ces énonnes sont nécessairement *s-cis*, ce que confirme la faible valeur du coefficient ϵ de la bande $\pi \rightarrow \pi^*$ de leurs spectres UV et l'intensité assez forte de la bande $\nu_{C=C}$ comparée à celle de la bande $\nu_{C=O}$ de leurs spectres IR.

On a examiné l'effet de solvant en RMN du proton, mesuré par $\Delta\delta = \delta_{CCl_4} - \delta_{C_6H_6}$, pour vérifier la géométrie *s-trans* des α -cyclopropylidène-cétones **22**, **26** (voir par exemple Tableau 4). On trace le plan de référence que Timmons³¹ a proposé de considérer, suite

Tableau 3. Comparaison entre les données IR* et UV* correspondant aux cétones et aldéhydes α -cyclopropylidéniques et celles d'autres énonnes.

		$\nu_{C=O}$ (cm^{-1})	$\nu_{C=C}$ (cm^{-1})	λ_{max} nm (ϵ) $\pi \rightarrow \pi^*$	
	$R^1 = R^2 = H$	<u>21</u>	1695 <u>F</u>	1750 <u>f</u>	220 (9.100)
	$R^1 = H, R^2 = CH_3$	<u>22</u>	1675 <u>F</u>	1745 <u>f</u>	219 (12.000)
	$R^1 = R^2 = CH_3$	<u>26</u>	1675 <u>F</u>	1755 <u>f</u>	229 (14.000)
	$R^1 = R^2 = H$		1686 ²⁷	1638-1621 ²⁷	228 (14.200) ²⁷
	$R^1 = H, R^2 = CH_3$		1694 <u>s-cis</u> ^{26a}	1623 ^{26a} <u>m</u>	231 (11.500) ^{26b}
	$R^1 = R^2 = CH_3$		1692 <u>s-cis</u> ^{26a}	1623 ^{26a} <u>m</u>	240 (6.600) ²⁷
	$R^1 = R^2 = H$		1703 ²⁷	1620 ²⁷	208 (9.000) ²⁷
	$R^1 = H, R^2 = CH_3$	{ et 1706 <u>s-cis</u> ^{26a} 1686 <u>s-trans</u> ^{26a}	1617 ^{26a}		208 (8.200) ²⁷
	$R^1 = R^2 = CH_3$		1684 <u>s-trans</u> ^{26a}	1633 ^{26a} <u>f</u>	214 (7.900) ²⁷
	$n = 1$	<u>29</u>	1700 <u>F</u>	1780 <u>m</u>	240 (10.090)
	$n = 2$	<u>30</u>	1675 <u>F</u>	1755 <u>m</u>	238 (7.700)
	$n = 1, R = H$		1706 ^{26a}	1633 ^{26a}	246 (11.900) ^{29c}
	$n = 2, R = CH_3$		1687 ^{26a}	1618 ^{26a}	245 (7.900) ²⁷

*Spectres IR dans CCl_4 et UV dans un alcane. Les lettres F, m et f suivant la position des bandes IR signifient respectivement forte, moyenne et faible.

Tableau 4. Effet de solvant sur les déplacements chimiques des protons des types a, b, c, d de quelques α -cyclopropylidène-cétones (de conformation recherchée) et de quelques autres α -étones³¹ (de conformation connue). $\Delta\delta = \delta_{\text{CCl}_4} - \delta_{\text{C}_6\text{H}_6}$ (ppm).

s-trans				s-cis			
					$\Delta\delta < 0$	$\Delta\delta = 0$	$\Delta\delta > 0$
	R = H	a	b	c	d		
	R = CH ₃	0,25	0,04	0,32	0,19		
	R = H	0,17	0,19	0,03	0,31		
	R = CH ₃	0,04	0,16	-0,08	0,21		
	R' = H	<u>22</u>	0,20	0,00	0,61*	0,61*	
	R = CH ₃	<u>26</u>	0,20	-0,06	0,52*	0,52*	
	R = R' = CH ₃				-0,01	0,32	
	R = R' = -CH ₂ -	<u>29</u>			0,11*	0,21*	

* Les déplacements chimiques des protons cyclopropaniques sont mesurés par rapport au TMS, en prenant comme valeur le milieu du massif.

aux travaux de Connolly et MacCrimble.³² Au voisinage de ce plan l'effet de solvant est faible ou nul, puis $\Delta\delta$ est positif pour les protons en arrière de ce plan et d'autant plus fort en valeur absolue qu'on s'éloigne de lui (voir le début du Tableau 4). On constate que les $\Delta\delta$ observés impliquent effectivement, pour les étones **22** et **26**, la géométrie *s-trans*.

Quant aux composés phénylés du groupe (voir Schéma 1), mis à part la cétone **34** et l'aldéhyde **24** qui sont

vraisemblablement *s-cis*, il est difficile vu leur planéité peu probable de leur attribuer préférentiellement l'une ou l'autre des conformations.

CONCLUSION

Dans le présent mémoire on a montré que les acétals α -cétoniques et α -aldéhydiques constituent de bons composés de départ pour la préparation des α -cyclo-

	<u>34</u>	<u>24</u>	<u>25</u>	<u>47</u>	<u>48</u>
$\lambda(\text{max}) \text{ nm}$	252	266	259	244	247
$\epsilon(\text{C}_6\text{H}_{12})$	16.800	6.400	14.100	16.500	21.100
$\nu_{\text{C=O}}$	1650 <u>FF</u>	1690 <u>FF</u>	1680 <u>FF</u>	1655 <u>FF</u>	1665 <u>FF</u>
$\nu_{\text{C=C}} (\text{CCl}_4)$	1750 <u>F</u>	néant	néant	1755 <u>f</u>	néant

Schéma 1.

propylidène-cétones et aldéhydes, une nouvelle classe de composés carbonylés α,β -insaturés.

La réaction du cyclopropylidènetriphénylphosphorane avec ces composés carbonylés a conduit aux α -cyclopropylidène-acétals **a**. La désacétalisation de ces derniers par la silice humide a donné les α -cyclopropylidène-cétones **b** et les α -cyclopropylidène-aldéhydes **c** avec d'excellents rendements, le passage des uns (**c**) aux autres (**b**) étant par ailleurs facile.

Le prochain mémoire¹⁸ traitera de la réactivité des α -cyclopropylidène-cétones et aldéhydes et de leur intérêt comme intermédiaires de synthèse.

PARTIE EXPERIMENTALE

La structure des composés synthétisés a été déterminée par spectrographie IR (spectrophotomètre Perkin-Elmer 457), UV (spectrophotomètre Philips Unicam SP 1800), de RMN (spectromètre Perkin-Elmer R-12A, 60 MHz, référence interne: TMS) et de masse (spectromètre GC/MS Hewlett-Packard 5992A). Les α -cyclopropylidène-acétals ont pu être purifiés par distillation au four boule à boucle Büchi GKR-50.

Quant aux aldéhydes et aux cétones cyclopropylidéniques, ici décrits, tous composés fragiles et dont la conservation pendant plusieurs heures est pratiquement impossible, ils ont été utilisés systématiquement sitôt leur isolement, leur structure et leur pureté ne présentant aucune ambiguïté notamment grâce à leurs spectres de RMN toujours très simples et clairs. L'obtention de dérivés caractéristiques, par exemple les DNPH, est par ailleurs difficile, à cause des réactions d'additions inévitables subies par tous ces composés (eau, alcool, etc.; voir Mémoire suivant).

Préparation des acétals α -cétoniques et des acétals α -aldéhydiques 1-11

Pour les différents détails expérimentaux se rapportant à la synthèse de ces produits voir réf. 7.

Préparation des α -cyclopropylidène-acétals 11-20, 33 et de l' α -cyclopropylidène-thioacétal 37

Mode opératoire type. Au cyclopropylidènetriphénylphosphorane¹⁵ obtenu dans le DME (200 cm³) à partir de 27,84 g (0,06 mole) du bromure de bromo-3 propyl-triphénylphosphonium¹⁵ **A** et 3,3 g de NaH à 80% en suspension dans de l'huile (~0,11 mole), on introduit à la température ordinaire 0,03 mole d'acétal α -cétonique (ou d'acétal α -aldéhydique), dilué dans 30 cm³ de DME. On chauffe l'ensemble à une température et pendant un temps donnés (voir détails dans la description des différents produits). Le milieu réactionnel est alors refroidi, versé dans 250 cm³ d'eau glacée; la phase aqueuse est extraite 4 fois avec 50 cm³ de pentane. Les phases organiques réunies sont lavées par 50 cm³ d'eau, puis séchées sur Na₂SO₄. Après distillation du solvant à l'évaporateur rotatif, le résidu est repris par un peu de pentane: il y a précipitation de l'oxyde de triphénylphosphine, qu'on élimine par filtration, lave plusieurs fois sur filtre par le pentane; le filtrat est de nouveau concentré, et le résidu est distillé au four boule à boucle. Les acétals α -cyclopropylidéniques se présentent sous la forme d'huiles incolores, d'odeur généralement agréable. Dans certains cas le DME a été remplacé par le THF; pour certains exemples le rapport molaire utilisé entre l'ylure du bromure de cyclopropyltriphénylphosphonium **A** et l'acétal α -cétonique ou α -aldéhydique qui est généralement égal à 2, a été supérieur à cette valeur afin d'éviter la présence du composé de départ après réaction.

(a) *Cyclopropylidène-2 diéthoxy-1,1 éthane* **11**. A partir du diéthoxy-2,2 éthanal **1**,^{9,10} dans le DME avec 2 équiv de **A** à 65°. Temps de réaction 36 hr. Eb 95-100°/8 × 10⁻² mmHg. Rendement 56%. IR (CCl₄) (cm⁻¹): 3060, 1770 ($\nu_{C=O}$), 1150, 1110, 1050. RMN (CCl₄) δ (ppm): 5,75 (m, 1H); 4,91 (d, 1H); 3,48 (m, 4H); 1,17 (t, 6H); 1,11 (s, 4H). Masse: *m/e* 111, 103, 82, 81, 53.

(b) *Cyclopropylidène-1 diéthoxy-2,2 propane* **12**. A partir du diéthoxy-2,2 propanal **2**,¹¹ dans le DME avec 2 équiv de **A** à 65°. temps de réaction 48 hr. Eb 75-80°/7 × 10⁻² mmHg. Rendement 65%. IR (CCl₄) (cm⁻¹): 3060, 1755 ($\nu_{C=O}$), 1150, 1120, 1055. RMN

(CCl₄) δ (ppm): 5,77 (m, 1H); 3,4 (q, 4H); 0,82 à 1,46 (massif avec triplet à 1,12 ppm et singulet à 1,36 ppm, 13H). Masse: *m/e* 125, 117, 96, 53, 43.

(c) *Cyclopropylidène-2 diméthoxy-1,1 propane* **13**. A partir de la diméthoxy-1,1 propanone **3** (produit commercial), dans le DME avec 2 équiv de **A** à 65°. Temps de réaction 48 hr. Eb 90-140°/10 mmHg. Rendement 56%. IR (CCl₄) (cm⁻¹): 3060, 1100, 1070. RMN (CCl₄) δ (ppm): 4,65 (s, 1H); 3,2 (s, 6H); 1,75 (m, 3H); 1,05 (m, 4H). Masse: *m/e* 127, 111, 75, 67.

(d) *Cyclopropylidène-2 diméthoxy-1,1 phényl-2 éthane* **14**. A partir de l' α,α -diméthoxyacétophénone **4**,¹¹ dans le THF avec 3 équiv de **A** à 60°. Temps de réaction 20 hr. Eb 140-150°/8,5 × 10⁻² mmHg. Rendement 57%. IR (CCl₄) (cm⁻¹): 3040, 1590, 1100, 1070, 1055, 685. RMN (CCl₄) δ (ppm): 7,03 à 7,84 (2 massifs culminant respectivement à 7,19 ppm, 3H et 7,60 ppm, 2H); 5,13 (s, 1H); 3,3 (s, 6H); 1,31 (s élargi, 4H). Masse: M⁺ 204 (faible), *m/e* 173, 129, 77, 75.

Formation des éthers d'énols: (méthoxy-1 cyclopropyl)-2 méthoxy-1 phényl-2 éthyle cis + trans 31a, 31b à partir de l' α,α -diméthoxyacétophénone 4

A partir de l' α,α -diméthoxyacétophénone **4**, dans le DME avec 2,5 équiv de **A** à 70°. Temps de réaction 65 hr. Eb 145-155°/7 × 10⁻² mmHg. IR (CCl₄) (cm⁻¹): 3060, 1640 ($\nu_{C=C}$), 1600, 1245, 1215, 1100, 1050, 690. RMN (CCl₄) δ (ppm): (isomères cis + trans **31a**, **31b** dans le rapport 1/1): 7,66 à 7,87 (m, 1H); 6,97 à 7,61 (massif, 4H); 6,5 (s, 0,5H); 6,3 (s, 0,5H); 3,22 (s, 1,5H); 3,13 (s, 1,5H); 0,91 (m, 2H); 0,7 (m, 2H). Masse: M⁺ 204 (faible), *m/e* 173, 141, 127, 77.

(e) *Cyclopropylidène-1 diméthoxy-2,2 phényl-1 propane* **15**. A partir de la diméthoxy-2,2 phényl-1 propanone-1 **5**,⁷ dans le DME avec 4 équiv de **A** à 68°. Temps de réaction 96 hr. Purification par chromatographie sur silice (éluant éther-pentane). Rendement 52%. RMN (CCl₄) δ (ppm): 7,02-7,55 (massif culminant à 7,31 ppm, 5H); 3,15 (s, 6H); 1,40 (s, 3H); 1,24 (m, 4H).

(f) *Cyclopropylidène-3 diéthoxy-2,2 butane* **16**. A partir de la diéthoxy-3,3 butanone **6**,^{7,13} dans le DME avec 2 équiv de **A** à 75°. Temps de réaction 96 hr. Eb 90-140°/10 mmHg. Rendement 79%. IR (film) (cm⁻¹): 3050, 1130, 1050. RMN (CCl₄) δ (ppm) 3,3 (q, 4H); 1,75 (m, 3H); 0,71-1,5 (massif avec triplet à 1,1 ppm et singulet à 1,3 ppm, 13H). Masse: *m/e* 139, 117, 110, 95, 67, 43.

(g) *Méthyl-2 (cyclopropylidène-1 pentyl)-2 dioxolanne-1,3* **17**. A partir du méthyl-2 (pentanone-1 yl)-2 dioxolanne-1,3 **7**,^{7,13} dans le DME avec 2 équiv de **A** à 75°. Temps de réaction 96 hr. Purification par chromatographie sur silice (éluant éther-pentane). Rendement 50%. IR (film) (cm⁻¹): 3050, 1120, 1100, 1035. RMN (CCl₄) δ (ppm): 3,82 (m, 4H); 2,06 (m, 2H); 0,63-1,82 (massif avec singulet à 1,41 ppm, 14H). Masse: *m/e* 181, 109, 87.

(h) *Cyclopropyl-2 cyclopropylidène-2 diméthoxy-1,1 éthane* **18**. A partir de la cyclopropyl-diméthoxyméthyl-cétone **8**,^{7,14} dans le DME avec 2 équiv de **A** à 70°. Temps de réaction 17 hr. Eb 90-100°/7 × 10⁻² mmHg. Rendement 70%. IR (CCl₄) (cm⁻¹): 3080, 3050, 1200, 1100, 1035. RMN (CCl₄) δ (ppm): 4,69 (s, 1H); 3,22 (s, 6H); 1,11 à 1,71 (m, 1H); 0,99 (s élargi, 4H); 0,62 (d, 4H). Masse: M⁺: 168 (faible), *m/e* 137, 122, 93, 75.

(i) *Cyclopropylidène-2 diméthoxy-1,1 cyclopentane* **19**. A partir de la diméthoxy-2,2 cyclopentanone **9**,^{7,14} dans le DME avec 3 équiv de **A** à 75°. Temps de réaction 48 hr. Eb 60-90°/6,5 × 10⁻² mmHg. Rendement 52%. IR (CCl₄) (cm⁻¹): 3040, 1140, 1100, 1045. RMN (CCl₄) δ (ppm): 3,12 (s, 6H); 2,42 (m, 2H); 1,53-2,04 (massif, 4H); 0,74 à 1,33 (m, 4H). Masse: *m/e* 137, 136, 79, 55.

(j) *Cyclopropylidène-2 diméthoxy-1,1 cyclohexane* **20**. A partir de la diméthoxy-2,2 cyclohexanone **10**,^{7,14} dans le DME avec 2 équiv de **A** à 80°. Temps de réaction 36 hr. Eb 90-100°/6,5 × 10⁻² mmHg. Rendement 65%. IR (CCl₄) (cm⁻¹): 3040, 1130, 1100, 1040. RMN (CCl₄) δ (ppm): 3,05 (s, 6H); 2,2 (m, 2H); 1,63 (massif, 6H); 1,1 (m, 2H); 0,92 (m, 2H). Masse: *m/e* 151, 150, 136, 135, 79, 55.

(k) *Cyclopropylidène-2 diméthoxy-1,1 phényl-1 éthane* **33**. A partir du diméthoxy-2,2 phényl-2 éthanal **32**,^{7,17} dans le THF avec 2 équiv de **A** à 63°. Temps de réaction 16 hr. Eb 105-120°/7,5 × 10⁻² mmHg. Rendement 70%. IR (CCl₄) (cm⁻¹): 3060, 3040, 1185, 1130, 1075, 1040, 700. RMN (CCl₄) δ (ppm): 7,04-7,62 (massif, 5H); 5,88 (m, 1H); 3,14 (s, 6H); 0,91 (d, 4H). Masse: M⁺ 204, *m/e* 173, 158, 151, 127, 105, 77, 53.

(l) *Cyclopropylidène-2 méthyl-2 dithiolanne-1,3* 37. A partir du formyl-2 méthyl-2 dithiolanne-1,3 36,¹⁹ dans le DME avec 2 équivalent de A à 65°. Temps de réaction 48 h. Purification par chromatographie sur silice (éluant éther-pentane). Rendement 63%. IR (film) (cm⁻¹): 3060, 1280, 1090, 1050, 695. RMN (CCl₄) δ (ppm): 6,07 (m, 1H); 3,32 (s, 4H); 1,94 (s, 3H); 0,73–1,54 (m, 4H). Masse: *m/e* 144, 119, 112, 111, 97, 59.

Préparation des α-cyclopropylidène-cétones et des α-cyclopropylidène-aldéhydes 21–30, 34 par désacétalisation des acétals 11–20, 33 par la silice humide

Deux techniques A ou B ont été utilisées, selon les cas.

Technique A. Désacétalisation par la silice humide seule.

Mode opératoire type. A une masse de 2 g de silice (gel de silice 60, Merck, pour chromatographie sur colonne, 70–230 mesh) dans 5–10 cm³ de CH₂Cl₂ (ou CCl₄ quand on veut suivre la réaction par RMN), on ajoute 0,2 g d'eau (4 gouttes) (10% de la masse de silice). Après quelques minutes d'agitation vive la phase aqueuse disparaît adsorbée sur le gel de silice qui est alors bien homogène. Puis on ajoute 1 g d'acétal α-cyclopropylidénique, on maintient l'agitation à la température ordinaire pendant une quinzaine de minutes (pour certains acétals, le temps de désacétalisation a été plus important: voir description des différents produits). Le mélange est alors filtré, la silice est lavée plusieurs fois sur filtre avec de l'éther et le filtrat est concentré sous vide. L'α-cyclopropylidène-céto-aldéhyde est ainsi obtenu quantitativement et pratiquement pur. Si une purification paraît nécessaire, les produits sont chromatographiés sur gel de silice.

Technique B. Désacétalisation par la silice humide en présence d'acide oxalique. Le mode opératoire est le même que précédemment mais les 0,2 g (4 gouttes) d'eau sont remplacés par une solution aqueuse à 10% d'acide oxalique lequel est neutralisé en fin de réaction par addition d'un peu de carbonate de sodium anhydre. L'ensemble est filtré, le solide est lavé plusieurs fois sur filtre avec de l'éther et le filtrat est concentré sous vide. Comme précédemment l'α-cyclopropylidène-céto-aldéhyde est obtenu quantitativement et pratiquement pur; les produits sont éventuellement purifiés par chromatographie sur gel de silice.

(a) *Cyclopropylidène-acétaldéhyde 21.* A partir du cyclopropylidène-2 diéthoxy-1,1 éthane 11 avec la technique B. Temps de désacétalisation 10 min. Rendement 90% (en produit pratiquement pur, isolé par évaporation des solvants); IR (CCl₄) (cm⁻¹): 3060, 2820, 2730, 1750 (ν_{C=O}), 1695 (ν_{C-O}). RMN (CCl₄) δ (ppm): 9,66 (d, J = 8 Hz, 1H); 6,40 (m, 1H); 1,42 (m, 4H). Masse: *M*⁺: 82, *m/e* 81, 53. UV (C₆H₁₂) λ max 220 nm (ε 9100) et 328 nm (ε 24).

(b) *Cyclopropylidène-1 propanone 22.* A partir du cyclopropylidène-1 diéthoxy-2,2 propane 12 avec la technique A. Temps de désacétalisation 15 min. Rendement 85% (isolement par chromatographie sur silice éluant pentane-éther). IR (CCl₄) (cm⁻¹): 3060, 1745 (ν_{C=O}), 1675 (ν_{C-O}). RMN (CCl₄) δ (ppm): 6,31 (m, 1H); 2,20 (s, 3H); 1,38 (m, 4H). Masse: *M*⁺: 96, *m/e* 95, 81, 67, 53, 43. UV (C₆H₁₂) λ max 219 nm (ε 12000) et 325 et 325 nm (ε 28).

(c) *Cyclopropylidène-2 propanol 23.* A partir du cyclopropylidène-2 diméthoxy-1,1 propane 13 avec la technique B. Temps de désacétalisation 15 min. Rendement 100% (produit pratiquement pur, isolé par évaporation des solvants). IR (CCl₄) (cm⁻¹): 3050, 2800, 2700, 1745 (ν_{C=O}), 1680 (ν_{C-O}). RMN (CCl₄) δ (ppm): 9,68 (s, 1H); 1,86 (m, 3H); 1,32 (m, 4H). Masse: *M*⁺: 96, *m/e* 95, 67. UV (C₆H₁₂) λ max 230 nm (ε ~7000) et 327 nm (ε ~20), valeurs en accord avec celles connues.^{5b}

(d) *Cyclopropylidène-2 phényl-2 éthanal 24.* A partir du cyclopropylidène-2 diméthoxy-1,1 phényl-2 éthane 14 avec la technique B. Temps de désacétalisation 15 mn. Rendement 90% (produit pratiquement pur, isolé par évaporation des solvants). IR (CCl₄) (cm⁻¹): 3060, 3030, 2830, 2730, 1690 (ν_{C=O}), 1600, 690. RMN (CCl₄) δ (ppm): 9,91 (s, 1H); 7,49–7,8 (massif, 2H); 7,04–7,49 (massif, 3H); 1,53 (s, 4H). Masse: *M*⁺: 158, *m/e* 157, 130, 129, 77. UV (C₆H₁₂) λ max 266 nm (ε 6400), valeurs en accord avec celles connues.^{5b}

(e) *Cyclopropylidène-1 phényl-1 propanone 25.* A partir du cyclopropylidène-1 diméthoxy-2,2 phényl-1 propane 15 avec la technique B. Temps de désacétalisation 15 min. Rendement 90% (produit pratiquement pur, isolé par évaporation des solvants). IR

(CCl₄) (cm⁻¹): 3080, 3060, 3030, 1680 (ν_{C=O}), 695. RMN (CCl₄) δ (ppm): 7,05–7,44 (massif, 5H); 2,37 (s, 3H); 1,49 (m, 4H). Masse: *M*⁺: 172, *m/e* 129, 128, 127, 77, 43. UV (C₆H₁₂) λ max 259 nm (ε 14100).

(f) *Cyclopropylidène-3 butanone-2 26.* A partir du cyclopropylidène-3 diéthoxy-2,2 butane 16 avec la technique A. Temps de désacétalisation 15 min. Rendement 85% (par purification par chromatographie sur silice éluant pentane-éther). IR (CCl₄) (cm⁻¹): 3060, 1755 (ν_{C=O}), 1675 (ν_{C-O}). RMN (CCl₄) δ (ppm): 2,26 (s, 3H) 1,88 (m, 3H); 1,35 (m, 4H). Masse: *M*⁺: 110, *m/e* 95, 67, 43 UV (C₆H₁₂) λ max 229 nm (ε 14000) et 320 nm (ε 31).

(g) *Cyclopropylidène-3 heptanone-2 27.* A partir du méthyl-2 (cyclopropylidène-1 pentyl)-2 dioxolanne-1,3 17 avec la technique B. Temps de désacétalisation 15 mn. Rendement 95% (isolement par chromatographie sur silice). IR (CCl₄) (cm⁻¹): 3060, 1750 (ν_{C=O}), 1675 (ν_{C-O}). RMN (CCl₄) δ (ppm): 2,14–2,51 (massif avec singulet culminant à 2,26, 5H); 0,71–1,71 (massif culminant à 1,36, 11H). Masse: *M*⁺: 137 (faible), 109, 43. UV (C₆H₁₂) λ max 231 nm (ε 13000) et 323 nm (ε 42).

(h) *Cyclopropyl-2 cyclopropylidène-2 éthanal 28.* A partir du cyclopropyl-2 cyclopropylidène-2 diméthoxy-1,1 éthane 18 avec la technique B. Temps de désacétalisation 15 min. Rendement 100% (produit pratiquement pur, isolé par évaporation des solvants). IR (CCl₄) (cm⁻¹): 3090, 3060, 2820, 2720, 1745 (ν_{C=O}), 1685 (ν_{C-O}). RMN (CCl₄) δ (ppm): 9,64 (s, 1H); 1,77 (m, 1H); 1,34 (s, 4H); 0,63–0,94 (m, 4H). Masse: *M*⁺: 122, *m/e* 121, 94, 93, 81, 79. UV (C₆H₁₂) λ max 244 nm (ε 7550).

(i) *Cyclopropylidène-2 cyclopentanone 29.* A partir du cyclopropylidène-2 diméthoxy-1,1 cyclopentane 19 avec la technique A. Temps de désacétalisation 30 min. Rendement 62% (isolement par chromatographie sur silice). IR (CCl₄) (cm⁻¹): 3060, 1780 (ν_{C=O}), 1700 (ν_{C-O}). RMN (CCl₄) δ (ppm): 2,72 (m, 2H); 1,7–2,5 (massif, 4H); 1,44 (m, 2H); 0,94 (m, 2H). Masse: *M*⁺ 122, *m/e* 79, 66, 55. UV (C₆H₁₂) λ max 240 nm (ε 10090) et 339 nm (ε 32).

(j) *Cyclopropylidène-2 cyclohexanone 30.* A partir du cyclopropylidène-2 diméthoxy-1,1 cyclohexane 20 avec la technique A. Temps de désacétalisation 3 h. Rendement 60% (isolement par chromatographie sur silice). IR (CCl₄) (cm⁻¹): 3060, 1760 (ν_{C=O}), 1675 (ν_{C-O}). RMN (CCl₄) δ (ppm): 2,11–2,8 (ensemble de 2 multiplets 4H); 1,51–2,11 (massif, 4H); 1,31 (m, 2H); 0,9 (m, 2H). Masse: *M*⁺: 136, *m/e* 108, 79, 66. UV (C₆H₁₂) λ max 238 nm (ε 7700).

(k) *Cyclopropylidène-2 acétophénone 34.* A partir du cyclopropylidène-2 diméthoxy-1,1 phényl-1 éthane 33 avec la technique B. Temps de désacétalisation 15 min. Rendement 50% (purification par chromatographie sur silice). IR (CCl₄) (cm⁻¹): 3060, 3040, 1750 (ν_{C=O}), 1650 (ν_{C-O}), 1600, 690. RMN (CCl₄) δ (ppm): 7,76–8,09 (massif, 2H); 7,27–7,76 (massif, 3H); 7,12 (m, 1H); 1,29 (m, 4H). Masse: *M*⁺: 158, *m/e* 129, 105, 77, 53. UV (C₆H₁₂) λ max 252 nm (ε 16800) et 353 nm (ε 67).

L'hydrolyse avec la technique A ou avec la technique B de l'acétal α-cyclopropylidénique 33 a donné en plus de la céto-aldéhyde 34 les éthers d'énols β-méthoxylés 35a et β-hydroxylés 35e et les cétones β-méthoxylées 35b et β-hydroxylées 35d. Exemple: la désacétalisation avec la technique B de 400 mg d'α-cyclopropylidène-acétal 33 donne, après évaporation des solvants sous vide, un résidu qui est chromatographié sur 10 g de silice (éluant éther 10%-pentane 90%). On isole successivement 150 mg (60%) de cyclopropylidène-2 acétophénone 34; 70 mg (20%) d'éther d'énol β-méthoxylé 35a et 70 mg d'un mélange constitué (pourcentages déterminés par RMN) de l'éther d'énol β-hydroxylé 35e (10%), de la céto-aldéhyde β-méthoxylée 35b (5%) et de la céto-aldéhyde β-hydroxylée 35d (5%). (*Méthoxy-1 cyclopropyl-2 méthoxy-1 phényl-1 éthylène 35a.* IR (CCl₄) (cm⁻¹): 3060, 1635 (ν_{C=C}), 1590, 1230, 1210, 1070, 695. RMN (CCl₄) δ (ppm): 7,2–7,88 (massif, 5H); 5,07 (s, 1H); 3,64 (s, 3H); 3,27 (s, 3H); 0,7 (m, 2H); 0,22 (m, 2H). Masse: *m/e* 173, 127, 77. (*Hydroxy-1 cyclopropyl-2 méthoxy-1 phényl-1 éthylène 35e.* IR (CCl₄) (cm⁻¹): 3610 (OH libre), 3500 (OH lié), 3060, 1640 (ν_{C=C}), 1210, 695. RMN (CCl₄) δ (ppm): 7,22–7,72 (massif, 5H); 5,13 (s, 1H); 3,61 (s, 3H); 2,44 (s élargi, 1H); 0,72 (m, 2H); 0,3 (m, 2H). Masse: *M*⁺: 190, *m/e* 161, 159, 113, 77, 57. (*Méthoxy-1 cyclopropyl-2 acétophénone 35b* et (*Hydroxy-1 cyclopropyl-2 acétophénone 35d*, ces deux structures ont été vérifiées par addition de MeOH et par addition d'eau sur la

cyclopropylidène-2 acétophénone¹⁸ (les caractéristiques spectrales des cétones **35b**, **35d** sont connues¹⁸).

Préparation des α -cyclopropylidène-cétones **25**, **44–48**, à partir des aldéhydes α -cyclopropylidéniques **23**, **24**, **28** via les alcools correspondants **38–43**.

Action de l'iode de méthylmagnésium, du bromure de cyclopropylmagnésium et du bromure de phénylmagnésium sur les α -cyclopropylidène-aldéhydes **23**, **24**, **28**: préparation des alcools **38–43**. (a) Action de l'iode de méthylmagnésium sur le cyclopropylidène-2 phényl-2 éthanal **24** et sur le cyclopropyl-2 cyclopropylidène-2 éthanal **28**

Mode opératoire type. A une solution éthérée d'iode de méthylmagnésium, préparée par action de $0,348\text{ g}$ ($2,45 \times 10^{-3}$ mole) d'iode de méthyle avec $0,06\text{ g}$ de magnésium dans 5 cm^3 d'éther, on ajoute à 0° , sous azote $1,63 \times 10^{-3}$ mole d'aldéhyde α -cyclopropylidénique dilué dans 5 cm^3 d'éther. Après 15 min d'agitation, on laisse revenir à la température ordinaire pendant 30 min. On hydrolyse alors par 10 cm^3 d'une solution aqueuse à 20% de NH_4Cl , décante puis extrait la phase aqueuse deux fois par 10 cm^3 d'éther; les phases organiques réunies sont séchées (Na_2SO_4) et distillées sous vide. Les cyclopropylidénecarbinols sont purifiés par chromatographie sur silice (éluant éther-pentane). Cyclopropylidène-1 phényl-1 propanol-2 **38**. A partir du cyclopropylidène-2 phényl-2 éthanal **24**. Rendement 78% (déjà décrit³³). Cyclopropyl-1 cyclopropylidène-1 propanol-2 **39**. A partir du cyclopropyl-2 cyclopropylidène-2 éthanal **28**; Rendement 76% (déjà décrit³³).

(b) Action du bromure de cyclopropylmagnésium sur le cyclopropylidène-2 propanal **23** et sur le cyclopropyl-2 cyclopropylidène-2 éthanal **28**

Mode opératoire type. A $4,65\text{ cm}^3$ d'une solution dans le THF $0,67\text{N}$ ($3,12 \times 10^{-3}$ mole) de bromure de cyclopropylmagnésium [préparée à partir de $1,8\text{ g}$ (15×10^{-3} mole) de bromure de cyclopropyle avec $0,5\text{ g}$ de magnésium dans 12 cm^3 de THF³⁴], à 0° et sous argon, on ajoute $2,08 \times 10^{-3}$ mole d' α -cyclopropylidène-aldéhyde dilué dans 4 cm^3 de THF; après 15 min d'agitation, on laisse revenir à la température ordinaire pendant 30 min. Le mode opératoire est alors celui de la préparation des alcools **38** et **39**. Cyclopropyl-1 cyclopropylidène-2 propanol-1 **40**. A partir du cyclopropylidène-2 propanal **23**. Rendement 45%. IR (CCL_4) (cm^{-1}): 3620 (OH libre), 3460 (OH lié), 3090, 3060. RMN (CCL_4) δ (ppm): 3,55 (d, 1H); 1,86 (m, 3H); 1,6 (s, 1H); 0,1–1,4 (massif culminant à 1,03 ppm, 9H).

Dicyclopropyl-1,2 cyclopropylidène-2 éthanol **41**. A partir du cyclopropyl-2 cyclopropylidène-2 éthanal **28**. Rendement 62%, déjà décrit.³³

(c) Action du bromure de phénylmagnésium sur le cyclopropylidène-2 propanal **23** et sur le cyclopropylidène-2 phényl-2 éthanal **24**.

Les réactions ont été conduites selon le même mode opératoire que celui décrit pour la préparation des alcools **38**, **39**. Cyclopropylidène-2 phényl-1 propanol-1 **42**. A partir du cyclopropylidène-2 propanal **23**. Rendement 88%. IR (CCL_4) (cm^{-1}): 3625 (OH libre), 3475 (OH lié), 3070, 3050, 700. RMN (CCL_4) δ (ppm): 7,22 (s, 5H); 5,33 (s, 1H); 2,14 (s élargi, 1H); 1,65 (m, 3H); 1,06 (s élargi, 4H). Masse: M^+ : 174 (faible), m/e 172, 107, 105, 77. Cyclopropylidène-2 diphenyl-1,2 éthanol **43**. A partir du cyclopropylidène-2 phényl-2 éthanal **24**. Rendement 66%. IR (CCL_4) (cm^{-1}): 3620 (OH libre), 3460 (OH lié), 3060, 3040, 700. RMN (CCL_4) δ (ppm): 6,93–7,62 (massif, 10H); 5,8 (s, 1H); 2,25 (s élargi, 1H); 0,82–1,53 (m, 4H).

Oxydation des alcools **38–43** par le bioxyde de manganèse activé: préparation des α -cyclopropylidène cétones **25**, **44–48**.

Mode opératoire type. A $0,200\text{ g}$ de cyclopropylidénecarbinol dans 10 cm^3 de CH_2Cl_2 anhydre (préalablement passé sur une colonne d'alumine), on ajoute 4 g de bioxyde de manganèse activé (ayant séjourné plusieurs heures dans une étuve à 120–130°). L'ensemble est agité sous azote, à la température ordinaire pendant plusieurs heures. Les oxydes de manganèse sont ensuite

éliminés par filtration sur verre fritté recouvert d'une fine couche de célite, le solide est rincé plusieurs fois par de l'éther. Les solvants du filtrat sont distillés sous vide partiel et le produit brut est chromatographié sur silice (éluant éther-pentane).

(a) Cyclopropylidène-1 phényl-1 propanone **25**. A partir du cyclopropylidène-1 phényl-1 propanol-2 **38**. Temps de l'oxydation 3 jours. Rendement 35%, caractéristiques spectrales en accord avec celles décrites précédemment.

(b) Cyclopropyl-1 cyclopropylidène-1 propanone **44**. A partir du cyclopropyl-1 cyclopropylidène-1 propanol-2 **39**. Temps de l'oxydation 65 hr. Rendement 56%. IR (CCL_4) (cm^{-1}): 3090, 3060, 1750 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$), 1675 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$). RMN (CCL_4) δ (ppm): 2,27 (s, 3H); 1,86 (m, 1H); 1,33 (s, 4H); 0,5–1 (multiplet culminant à 0,57, 4H). Masse: M^+ : 136, m/e 121, 95, 93, 43. UV (C_6H_{12}) λ max 238 nm (ϵ 7450).

(c) Cyclopropyl-1 cyclopropylidène-2 propanone-1 **45**. A partir du cyclopropyl-1 cyclopropylidène-2 propanol-1 **40**. Temps de l'oxydation 5 jours. Rendement 50%. IR (CCL_4) (cm^{-1}): 3080, 3060, 1755 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$), 1670 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$). RMN (CCL_4) δ (ppm): 2,22–2,82 (m, 1H); 1,91 (m, 3H); 0,53–1,62 (massif culminant respectivement à 0,99 et à 1,26, 8H). Masse: M^+ : 136, m/e 121, 93, 95, 69, 67, 41. UV (C_6H_{12}) λ max 229 nm (ϵ 14700).

(d) Cyclopropyl-(cyclopropyl, cyclopropylidène)méthyl-cétone **46**. A partir du dicyclopropyl-1,2 cyclopropylidène-2 éthanol **41**. Temps de l'oxydation 4 jours. Rendement 50%. IR (CCL_4) (cm^{-1}): 3100, 3060, 1745 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$), 1660 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$). RMN (CCL_4) δ (ppm): 2,55 (m, 1H); 1,87 (m, 1H); 1,33 (s, 4H); 0,51–1,21 (massif culminant à 0,61, 8H). Masse: M^+ : 162, m/e 121, 93, 69, 41. UV (C_6H_{12}) λ max 242 nm (ϵ 6780).

(e) Cyclopropylidène-2 phényl-1 propanone-1 **47**. A partir du cyclopropylidène-2 phényl-1 propanol-1 **42**. Temps de l'oxydation 16 hr. Rendement 81%. IR (CCL_4) (cm^{-1}): 3060, 1755 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$), 1655 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$), 1605, 710, 695. RMN (CCL_4) δ (ppm): 7,14–7,84 (massif, 5H); 2,12 (m, 3H); 1,12 (m, 4H). Masse: M^+ : 172, m/e 129, 105, 95, 77, 67. UV (C_6H_{12}) λ max 244 nm (ϵ 16500) et 347 nm (ϵ 90).

(f) Cyclopropylidène-2 phényl-2 acétophénone **48**. A partir du cyclopropylidène-2 diphenyl-1,2 éthanol **43**. Temps de l'oxydation 42 hr. Rendement 58%. IR (CCL_4) (cm^{-1}): 3060, 3030, 1665 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$), 1600, 690. RMN (CCL_4) δ (ppm): 7,65–8,02 (massif, 2H); 7,01–7,65 (massif, 8H); 1,52 (m, 2H); 1,05 (m, 2H). Masse: M^+ : 234, m/e 205, 105, 77. UV (C_6H_{12}) λ max 247 nm (ϵ 21100).

REFERENCES

- Communication préliminaire: F. Huet, A. Lechevallier et J. M. Conia, *Tetrahedron Letters* 2521 (1977).
- E. F. Ullman, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 5386 (1959); ^bE. F. Ullman et W. J. Fanshawe, *Ibid.* **83**, 2379 (1961); ^cW. von E. Doering et H. D. Roth, *Tetrahedron* **26**, 2825 (1970); ^dE. F. Ullman, *Ibid.* **82**, 505 (1960).
- R. Barlet, Thèse d'Etat Grenoble, CNRS AO 12142 (1976).
- Z. Goldschmidt et S. Mauda, *Tetrahedron Letters* 4183 (1976).
- G. Rousseau, P. Le Perchec et J. M. Conia, *Ibid.* 2517 (1977); ^bG. Rousseau, P. Le Perchec et J. M. Conia, *Tetrahedron* **34**, 3483 (1978); ^cG. Rousseau, A. Lechevallier, F. Huet et J. M. Conia, *Tetrahedron Letters* 3287 (1978).
- G. Rousseau, Thèse d'Etat Université de Paris-Sud (1977); ^bA. A. Frimer, T. Farkash et M. Sprecher, *J. Org. Chem.* **44**, 989 (1979).
- F. Huet, M. Pellet, A. Lechevallier et J. M. Conia, *J. Chem. Res* (S), 1982, 246; (M) 2528.
- F. Huet, A. Lechevallier, M. Pellet et J. M. Conia, *Synthesis* **63** (1978).
- E. J. Witzemann, W. M. Lloyd-Evans, H. Hass et E. F. Schroeder, *Organic Syntheses, Coll. Vol. II*, 307; ^bE. J. Witzemann, W. M. Lloyd-Evans, H. Hass et E. F. Schroeder, *Ibid.* 17 et 137.
- H. O. L. Fischer et E. Baer, *Helv. Chem. Acta* **18**, 516 (1935).
- D. W. Griffiths et C. D. Gutsche, *J. Org. Chem.* **36**, 2184 (1971).
- D. P. Bauer et R. S. Macomber, *J. Org. Chem.* **40**, 1990 (1975); ^bN. Kornblum et H. W. Frazier, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 865 (1966).
- F. Huet, M. Pellet et J. M. Conia, *Tetrahedron Letters* 3579 (1976).

- ¹⁴F. Huet, A. Lechevallier et J. M. Conia, *Synthetic Commun.* **10**, 83 (1980).
- ¹⁵K. Utimoto, M. Tamura et K. Sisido, *Tetrahedron* **29**, 1169 (1973).
- ¹⁶H. J. E. Loewenthal (Ed.) and J. F. W. McOmie, *Protective Groups in Organic Chemistry*. Plenum Press, London (1973).
- ¹⁷K. R. Henery-Logan et T. L. Fridinger, *J. C. S. Chem. Comm.* 130 (1968).
- ¹⁸A. Lechevallier, F. Huet et J. M. Conia, *Tetrahedron* mémoire suivant.
- ¹⁹T. L. Fridinger et K. R. Henery-Logan, *J. Heterocycl. Chem.* **8**, 469 (1971).
- ^{20a}Y. Tamura, K. Sumoto, S. Fujii, H. Satoh et M. Ikeda, *Synthesis* 312 (1973); ^bM. Hojo et R. Masuda, *Ibid.* 678 (1976); ^cE. J. Corey et D. Crouse, *J. Org. Chem.* **33**, 298 (1968); E. J. Corey et B. W. Erickson, *Ibid.* **36**, 3553 (1971); ^dM. Fétizon et M. Jurion, *J.C.S. Chem. Commun.* 382 (1972).
- ²¹Sur les différents usages de MnO₂ activé en synthèse organique voir A. J. Fatiadi, *Synthesis* 65 (1976).
- ²²E. J. Corey et G. Schmidt, *Tetrahedron Letters* 399 (1979).
- ²³K. Saigo, K. Kawata et T. Mukaiyama, *Chemistry Letters* 771 (1976).
- ²⁴W. von E. Doering et H. D. Roth, *Tetrahedron* **26**, 2825 (1970); M. Vidal, M. Vincens et P. Arnaud, *Bull. Soc. Chim. France* 665 (1972).
- ²⁵H. E. Simmons, E. P. Blanchard et H. D. Hartzler, *J. Org. Chem.* **31**, 295 (1966).
- ^{26a}J. M. Conia et J. Goré, *Structure et Propriétés Moléculaires*, p. 44. Masson, Paris, (1973); ^bJ. P. Doucet, *Ibid.* p. 223.
- ²⁷R. Mecke et K. Noack, *Chem. Ber.* **93**, 210 (1960).
- ²⁸J. Le Gras, Thèse d'Etat Marseille (1966).
- ^{29a}E. A. Braude et C. J. Timmons, *J. Chem. Soc.* 3766 (1955); ^bJ. M. Conia et P. Le Perchec, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 273 (1966); ^cF. H. Cottee, B. P. Straughan, C. J. Timmons, W. F. Forbes et R. Shilton, *J. Chem. Soc. B* 1146 (1967).
- ³⁰J. E. Baldwin, *J. Org. Chem.* **30**, 2423 (1965); R. B. Turner et D. M. Woitle, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 1403 (1951); W. F. Forbes et R. Shilton, *Ibid.* **81**, 786 (1959).
- ³¹C. J. Timmons, *Chem. Comm.* **22**, 576 (1965).
- ³²J. D. Connolly et R. MacCrimble, *Chem. and Ind.* 379 (1965).
- ³³G. Rousseau, P. Le Perchec et J. M. Conia, *Tetrahedron* **34**, 3475 (1978).
- ³⁴G. F. Reynolds, R. E. Dessy et H. H. Jaffe, *J. Org. Chem.* **23**, 1217 (1958).