

SYNTHESE ET REACTIVITE D'OXYCYCLOPROPANES ELECTROPHILES

Hassan ABDALLAH, René GRÉE et Robert CARRIÉ.

Groupe de Physicochimie Structurale, U.A. au C.N.R.S. n° 704, Université de Rennes,
 Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cédex, France.

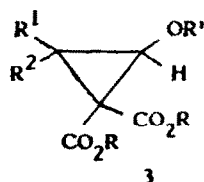
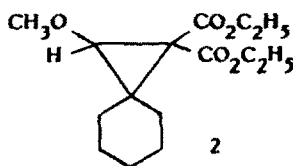
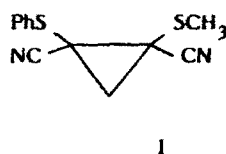
(Received in France 10 February 1985)

Résumé - Les "oxycyclopropanes électrophiles" 4 à 6 ont été préparés à partir des oléfines 7. L'ouverture en dihydrofuranes de ces cyclopropanes a lieu dans des conditions remarquablement douces (DMSO, température ambiante). Ces résultats montrent qu'un système de type push-pull est aussi très efficace pour la rupture de liaisons C-C dans les cyclopropanes.

Abstract - "Electrophilic oxycyclopropanes" 4 to 6 have been prepared starting from olefins 7. Ring opening of these cyclopropanes occurs under very smooth conditions (DMSO, room temperature). A push-pull type system is then also a powerful driving force with regard to the C-C bond cleavage in cyclopropanes.

L'énergie d'activation correspondant à la rupture de la liaison C-C d'un cyclopropane a fait l'objet de nombreuses études expérimentales et théoriques. Cette énergie dépend largement du nombre et de la nature des substituants ⁽¹⁾.

Récemment, Viehe et coll. ont montré que deux substituants "captodatifs" en position geminée abaissaient considérablement la barrière d'isomérisation cis-trans puisque des cyclopropanes tels que 1 s'équilibrent dès 50° ⁽¹⁾⁽²⁾.

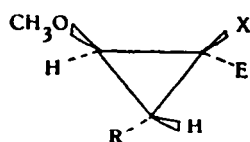


Nous nous sommes intéressés aux "oxycyclopropanes électrophiles", composés possédant non seulement deux substituants électroattracteurs geminés sur le cyclopropane ⁽³⁾ mais également en position vicinale un groupe alkoxy ⁽⁴⁾. Peu de dérivés de ce type ont été préparés jusqu'à présent :

- le cyclopropane 2 a été obtenu par réaction du carbène dérivé du diazomalonate d'éthyle avec un éther d'énol ⁽⁵⁾.

- De Kimpe et collaborateurs ont décrit la synthèse des composés 3 (R^1 et $R^2 \neq H$) par action d'alkoolates sur des oléfines électrophiles halogénées en position allylique ⁽⁶⁾. Ces auteurs ont montré en outre que les cyclopropanes de ce type s'ouvrent très facilement sous l'action de nucléophiles variés ⁽⁶⁾. L'objet de ce mémoire est de décrire la synthèse des composés 4 à 6 et de montrer que ces cyclopropanes, en solution dans le DMSO, présentent la caractéristique de s'ouvrir dès la tempé-

nature ambiante et de conduire aux dihydrofurannes correspondants. L'activation par un système "push-pull" est donc également très efficace pour favoriser la rupture d'une liaison C-C de cyclopropane ⁽⁷⁾.



4a : R = CH(OCH₃)₂ ; X = E = CO₂Me

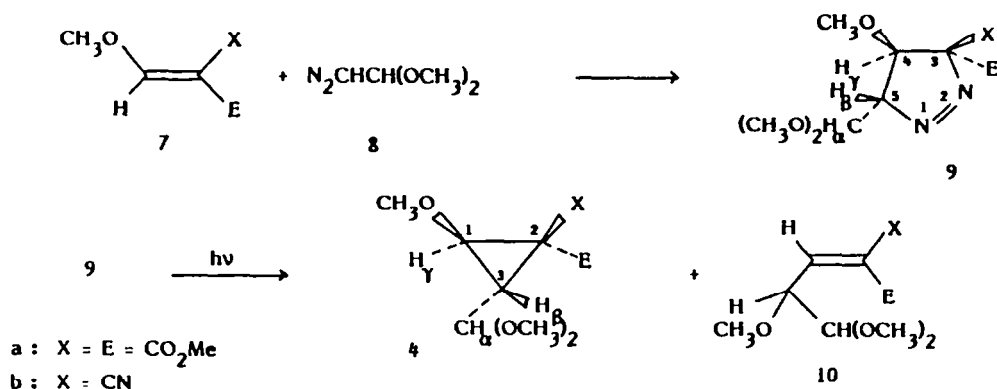
4b : R = CH(OCH₃)₂ ; X = CN

5 : R = H ; X = E

6 : R = X = E

I - SYNTHÈSE DES CYCLOPROPANES

La cycloaddition du diazoacétal **8** ⁽⁸⁾ à l'oléfine **7a** donne la pyrazoline **9a** (F = 70°, Rdt = 81%). Un seul isomère est obtenu (contrôle RMN) ; la multiplicité des signaux en RMN ¹H confirme l'orientation de la cycloaddition et la faible valeur observée pour la constante de couplage J_{βγ} (3,5 ou 3,4 Hz)



implique que les protons H_β et H_γ sont en trans.

La photolyse de **9a** conduit au cyclopropane **4a** (80 %, intégration RMN) accompagné des oléfines **7a** (12 %) résultant vraisemblablement d'une réaction de rétrocycloaddition et **10a** (8 %) provenant de la migration du groupe OCH₃ (analyse RMN du produit brut de la réaction). Non seulement le cyclopropane **4a** évolue en dihydrofuranne à une température inférieure à 50°, comme il sera montré plus loin, mais en outre, il se dégrade rapidement lors de nos différentes tentatives de séparations chromatographiques.

L'oléfine **10a** présente des caractéristiques RMN identiques à celle d'un échantillon authentique préparé au laboratoire par action de Ce⁴⁺ sur **9a** ⁽⁹⁾.

La structure de **4a** est attribuée à l'aide de la RMN ¹H et ¹³C. On note en particulier :

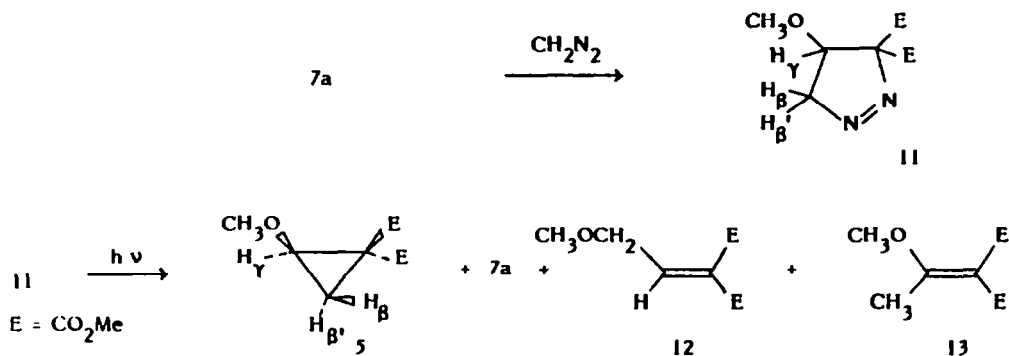
- le déplacement chimique élevé (4,05 ppm) du proton H_γ voisin de celui observé pour le proton correspondant du dérivé **2** (3,80 ppm).

- la constante J_{βγ} = 5,2 Hz est caractéristique d'un couplage trans dans ce type de cyclopropane électrophile ⁽⁸⁾.

Des résultats analogues ont été observés avec l'oléfine **7b**. Il n'a pas été possible dans ce cas d'isoler la pyrazoline intermédiaire **9b** formée avec un rendement quantitatif. Elle est caractérisée uniquement à l'aide de la RMN : multiplicité des signaux des protons cycliques ; H_β et H_γ en trans (J_{βγ} = 2,0 ou 4,0 Hz). La photolyse a été effectuée sur le produit brut de la cycloaddition ; on obtient le cyclopropane **4b** (90 %) accompagné de l'oléfine **7b** (~ 10 %). Les caractéristiques de RMN ¹H de **4b** sont très voisines de celles de **4a**.

Le diazométhane réagit avec l'oléfine **7a** pour conduire à la pyrazoline **11** (F = 58°, Rdt = 87 %). La multiplicité des signaux en RMN ¹H confirme l'orientation. La photolyse de **11** conduit

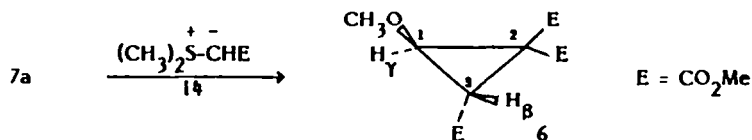
à un mélange de quatre produits dont les pourcentages relatifs sont évalués à l'aide de la RMN : le



cyclopropane **5** (67 %), **7a** (9 %) provenant vraisemblablement d'une rétrocycloaddition et les oléfines **12** (11 %) et **13** (13 %) résultant respectivement de la migration de OCH_3 et de H accompagnant la perte d'azote.

L'oléfine **12** est caractérisée uniquement à l'aide de la RMN. L'oléfine **13** est le seul produit obtenu (Rdt = 80 %, après distillation) lors de la thermolyse de la pyrazoline **11**. Les différents essais de purification chromatographique de **5**, très fragile, ont échoué. Ce composé est caractérisé uniquement à l'aide de la RMN : on note en particulier le déplacement chimique du proton H_Y à 3,70 ppm et les valeurs des constantes de couplage des protons cycliques en accord avec la structure ($5,1$ à $6,9$ Hz).

La réaction de l'ylure de sulfonium **14** avec l'oléfine **7a** conduit au cyclopropane **6** (Rdt = 57 %).

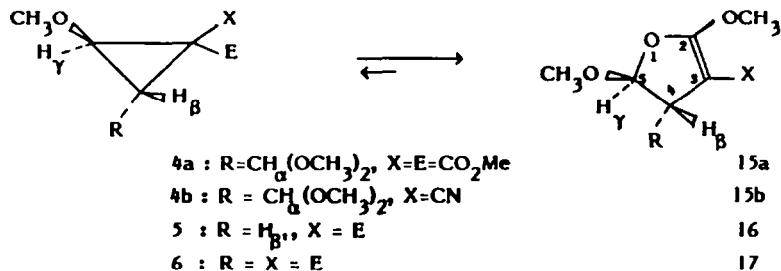


Celui-ci a pu être purifié par chromatographie sur florisil puis par recristallisation dans un mélange éther-éther de pétrole (1/1, $F = 47-8^\circ$), et ses caractéristiques spectroscopiques confirment la structure. On note le déplacement chimique du proton H_Y à 4,22 ppm et la constante $J_{Y\beta} = 4,6$ Hz et en RMN ^{13}C un couplage $^1J_{\text{CH}} = 192$ Hz pour le carbone 1, caractéristique d'un cyclopropane.

II - OUVERTURE EN DIHYDROFURANNES

Tous ces cyclopropanes présentent la caractéristique commune de s'ouvrir pour donner les dihydrofurannes correspondants.

Sauf dans le cas de **4b** où l'équilibre est complètement déplacé (précision RMN) vers **15b**, il s'agit d'une réaction équilibrée.



Les principaux résultats sont rassemblés dans le tableau 1. On notera les points suivants :

- La réaction d'ouverture du cyclopropane est très sensible à l'influence du solvant : elle

se manifeste dès la température ambiante dans le DMSO *, il est par contre nécessaire de chauffer vers 40-80° si le benzène ou le toluène sont utilisés comme solvant.

- La nature de R joue un rôle important sur la vitesse de l'ouverture et la position de l'équilibre.

- Les dihydrofurannes 15 à 17, très fragiles également n'ont pu être purifiés. Leur structure a été établie à l'aide de la RMN ^1H et ^{13}C . Un seul diastéréoisomère est formé (protons H_β et H_γ en position trans $J_{\beta\gamma} = 2-3 \text{ Hz}$, tableau I).

Tableau I

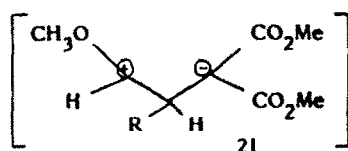
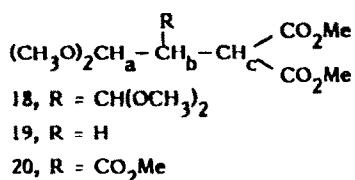
Conditions d'équilibration entre les oxycyclopropanes
et les dihydrofurannes correspondants \dagger .

	DMSO, 25° (Pourcentage relatif des deux composés)	C_6D_6 (Pourcentage relatif des deux composés)
4a \rightleftharpoons 15a	48 h (50/50)	très lent si $T < 40^\circ$ 48 h à 60° (15/85)
5 \rightleftharpoons 16	1 h (20/80)	48 h à 20° (50/50)
6 \rightleftharpoons 17	53 h (20/80)	pas de réaction si $T < 60^\circ$ 28 h à 80° (45/55)

\dagger Les pourcentages, à l'équilibre, des deux composés, sont approximatifs ; les dihydrofurannes continuant d'évoluer lentement dans les conditions de réaction pour donner d'autres produits dont la structure n'a pas été établie.

Il existe très probablement un effet anomère au niveau de ces dihydrofurannes : les deux constantes $J_{\alpha\gamma}$ (7 Hz, cis) et $J_{\beta\gamma}$ (3 Hz, trans) de 16 semblent en effet caractéristiques d'un proton H_γ pseudo équatorial.

- L'addition de méthanol au mélange de cyclopropane et de dihydrofuranne permet d'obtenir avec de bons rendements (61 à 80 %) les dérivés 18, 19 et 20 qui correspondent, au moins formellement,



à l'addition de CH_3OH sur un intermédiaire ouvert de type 21 **.

Les caractéristiques de ces composés (cf. partie expérimentale) sont en accord avec la structure indiquée. (Des résultats similaires ont été obtenus par De Kimpe et coll. par action d'alcoolates sur les cyclopropanes 3)⁽⁶⁾.

* Dans le cas de 4 et 5 les évolutions sont effectuées sur les produits bruts de photolyse. La RMN montre que les produits secondaires accompagnant les cyclopropanes n'évoluent pas dans ces conditions.

** Dans les mêmes conditions le dihydrofuranne 15b ne conduit pas au produit ouvert correspondant ; 15b est récupéré en fin de réaction.

Il convient enfin de remarquer que les cyclopropanes identiques à **4a** mais portant en position 1 des groupements alkyles, aryles ou ester sont purifiés sans décomposition par distillation sous vide à des températures de l'ordre de 150° ⁽⁸⁾, ce qui montre l'effet déterminant du groupement OCH_3 sur l'ouverture de ces cyclopropanes.

En conclusion, l'effet combiné d'un groupement méthoxyle sur l'un des carbones cyclopropaniques et de deux groupements électroattracteurs géminés sur le carbone vicinal abaisse considérablement l'énergie nécessaire à la rupture de la liaison C-C dans ces "oxycyclopropanes électrophiles". Ceux-ci sont donc en équilibre, dans des conditions très douces, avec les dihydrofurannes fonctionnalisés correspondants.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les indications générales sont identiques à celles décrites antérieurement ⁽⁸⁾.

1 - PYRAZOLINE **9a**

A 2 g ($1,15 \cdot 10^{-2}$ mole) de l'oléfine **7a**, on ajoute 2,26 g (1,7 équivalents) de diazoacétal, le mélange réactionnel est abandonné à $38-40^{\circ}$ pendant 90 minutes.

La pyrazoline **9a** est cristallisée dans un mélange d'éther-éther de pétrole (1/1). On obtient 2,70 g de **9a** (Rdt : 81 %), $F = 70^{\circ}$.

IR (Nujol) ν : 1746 et 1736 (C=O) et 1556 (N=N).

RMN ^1H (C_6D_6) δ : 5,00 (d.d. ; $J = 3,5$ et $3,4$; H_β) ; 4,79 (d. ; $J = 3,5$; H_α ou H_γ) ; 4,62 (d. ; H_γ ou H_α) ; 3,49 ; 3,42 ; 3,24 ; 3,18 ; 3,10 (s, chacun 3H, OCH_3).

2 - CYCLOPROPANE **4a**

La photolyse d'une solution de 1,3 g ($4,5 \cdot 10^{-3}$ mole) de la pyrazoline **7a** dans 250 cm^3 de toluène anhydre (température $20-25^{\circ}$, 10 heures) conduit au cyclopropane **4a** (80 %) et aux oléfines **10a** (8 %) et **7a** (12 %) (contrôle RMN).

Il n'a pas été possible de purifier le cyclopropane **4a** qui est caractérisé uniquement à l'aide de la RMN.

RMN ^{13}C (découplage total et off-résonance ; CDCl_3) δ : 167,6 et 166,3 (2s, CO_2) ; 99,5 (d, $\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$) ; 67,1 (d, C_1) ; 58,8 ; 54,1 ; 53,1 ; 52,9 et 51,0 (5 q, OCH_3) ; 39,3 (s, C_2) ; 33,9 (d, C_3).

RMN ^1H (CDCl_3) δ : 4,31 (d. ; $J = 6,6$; H_α) ; 4,05 (d. ; $J = 3,2$; H_γ) ; 3,76 ; 3,71 ; 3,39 ; 3,31 ; 3,26 (s ; chacun 3H ; OCH_3) ; 2,58 (d.d. ; H_β).

3 - PYRAZOLINE **9b**

A une solution de 1,5 g ($1,06 \cdot 10^{-2}$ mole) de l'oléfine **7b** dans 10 cm^3 d'éther anhydre et refroidie à 0° , on additionne 1,35 g (1,1 équivalents) de diazoacétal. Après 24 heures à 0° , la pyrazoline **9b** est obtenue quantitativement, un seul isomère est caractérisé (contrôle RMN). Ce composé qui se décompose à la température ambiante n'a pu être purifié, il doit être utilisé rapidement ou gardé à -15° sous N_2 .

RMN ^1H (C_6D_6) δ : 5,05 (d.d. ; $J = 4,0$ et $2,0$; H_β) ; 4,50 (d. ; $J = 4,0$; H_α ou H_γ) ; 4,29 (d. ; H_γ ou H_α) ; 3,35 ; 3,21 ; 3,15 ; 3,02 (s ; chacun 3H ; OCH_3).

4 - CYCLOPROPANE **4b**

La photolyse d'une solution de 1,3 g ($5,1 \cdot 10^{-3}$ mole) de la pyrazoline **9b** dans 250 cm^3 de toluène anhydre et refroidi à -15° (durée 7 heures) conduit au cyclopropane **4b** (90 %, contrôle RMN) et à l'oléfine **7b** (10 %).

Il n'a pas été possible de purifier le cyclopropane **4b** (la distillation ou la chromatographie conduisant au composé **15b**). **4b** est caractérisé uniquement à l'aide de la RMN ^1H .

RMN ^1H (CDCl_3) δ : 4,47 (d ; $J = 7,8$; H_α) ; 4,12 (d ; $J = 5,6$; H_γ) ; 3,84 ; 3,57 ; 3,40 ; 3,31 (s ; chacun 3H ; OCH_3) ; 2,54 (d.d. ; H_β).

5 - PYRAZOLINE 11

A 2 g ($1,15 \cdot 10^{-2}$ mole) de l'oléfine 7a, on ajoute 2 équivalents de diazoéthane dissous dans 70 cm^3 d'éther. Le mélange est abandonné à température ambiante à l'abri de la lumière.

Après 24 heures, le solvant est distillé, la pyrazoline 11 est cristallisée dans un mélange éther-éther de pétrole (1/1). On obtient 2,2 g de 11. $F = 58^\circ$, Rdt = 87 %.

IR (Nujol), ν : 1748 et 1720 (C=O) et 1544 (N=N).

RMN ^1H (C_6D_6) δ : 4,75 (d.d. ; $J = 19,6$ et 3,0 ; H_β) ; 4,26 (d.d. ; $J = 5,0$ et 3,0 ; H_γ) ; 4,22 (d.d. ; H_α) ; 3,68 ; 3,42 ; 2,99 (s ; chacun 3H ; OCH_3).

Analyse : $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5$ Calc. % C 44,44 H 5,56 N 12,96
Tr. 44,5 5,7 12,9

6 - CYCLOPROPANE 5

La photolyse d'une solution de 1 g ($4,6 \cdot 10^{-3}$ mole) de la pyrazoline 11 dans 200 cm^3 de benzène anhydre (25°, 10 heures) conduit au mélange de 5, 7a, 12 et 13 dans les proportions relatives précisées dans la partie théorique. 5 et 12 sont caractérisés uniquement à l'aide de la RMN ^1H : 5 RMN ^1H (C_6D_6) δ : 3,70 (d.d. ; $J = 6,9$ et 5,1) ; 3,53 ; 3,40 ; 3,18 (s. ; chacun 3H ; OCH_3) ; 1,93 (d.d. ; $J_{\beta\beta'} = 6,2$; H_β) ; 1,35 (d.d. ; H_α).

Les principales caractéristiques de 12 sont les suivantes : δ : 7,08 (t. ; $\text{HC} =$; $J = 5,1$) et 4,26 (d ; 2H ; $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{-CH=}$). L'oléfine 13 est identifiée par comparaison avec un échantillon authentique obtenu comme il est indiqué ci-dessous.

7 - OLEFINE 13

Une solution de 500 mg ($2,3 \cdot 10^{-3}$ mole) de la pyrazoline 11 dans 10 cm^3 de toluène est additionnée goutte à goutte à l'aide d'une ampoule isobare à 15 cm^3 de toluène bouillant. La solution est maintenue ensuite pendant 12 heures à reflux. Après élimination du toluène, l'oléfine 13 est distillée au four tubulaire (140° ; 0,05 torr). On obtient 350 mg de composé (Rdt : 80 %).

13 : IR (film liquide) ν : 1720 (C=O).

Spectre de masse : masse moléculaire calculée pour $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5$: 188,068 ; trouvée : 188,069.

RMN (CDCl_3) δ : 3,79, 3,76 et 3,69 (s, chacun 3H, OCH_3) ; 2,45 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C=}$).

8 - CYCLOPROPANE 6

A 1 g ($5,75 \cdot 10^{-3}$ mole) de l'oléfine 7a dans 3 cm^3 de CH_2Cl_2 anhydre, on additionne 1 g (1,3 équivalents) de l'ylure de sulfonium 14. Le mélange réactionnel est abandonné ensuite à la température ambiante pendant une heure. Le produit brut est ensuite filtré sur une courte colonne de florasil (éluant éther de pétrole - CH_2Cl_2 (2/1)). On obtient 800 mg de cyclopropane 6 (Rdt 57 %).

IR (film liquide) ν : 1736 (C=O).

Spectre de masse : masse moléculaire calculée pour $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_7$: 246,074 ; trouvée : 246,074.

RMN ^1H (CDCl_3) δ : 4,22 (d., $J = 4,6$; H_γ) ; 3,80 ; 3,75 ; 3,70 ; 3,44 (s. ; chacun 3H ; OCH_3) ; 3,06 (d ; H_β).

RMN ^{13}C (C_6D_6) δ : 168,5 ; 165,6 et 164,8 (CO_2) ; 67,5 (d.t., C_1 , $^1J = 192$, $J = 9$; 58,4 (q.d., CH-OCH_3 , $^1J = 142$, $J = 2$) ; 53,0 ; 52,8 et 52,1 (3q, CO_2CH_3 , $^1J = 148$) ; 44,1 (d, C_2 , $J = 3$) ; 33,1 (d.d., C_3 , $^1J = 169$, $J = 2$).

9 - DIHYDROFURANNE 15a

Une solution de 524 mg ($2 \cdot 10^{-3}$ mole) de cyclopropane 4a brut dans 5 cm^3 de CHCl_3 anhydre est maintenue dans un bain à 60°. Après 30 heures, la RMN ^1H montre que 85 % de 4a sont transformés en dihydrofuranne 15a. Après 24 heures supplémentaires à 60°, les proportions relatives de 4a et 15a sont pratiquement les mêmes à la précision de la RMN. Il n'a pas été possible de purifier 15a qui a été caractérisé à l'aide de la RMN ^1H et ^{13}C sur le mélange 4a + 15a. Celui-ci doit être conservé

sous azote.

RMN ^1H (CDCl_3) δ : 5,46 (d. ; $J = 2,0$; H_γ) ; 4,54 (d. ; $J = 2,4$; H_α) ; 3,94 ; 3,66 ; 3,48 ; 3,41 ; 3,39 (s. ; chacun 3H ; OCH_3) ; 3,19 (d.d. ; H_β).

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ : 167,0 et 165,4 (2m, C_2 et CO_2) ; 106,4 (d.q., $J = 179$ et 5, C_5) ; 104,9 (d.m. ; $J = 164$, $\text{CH}(\text{OMe})_2$) ; 76,0 (s, C_3) ; 51,9 (d., $J = 138$, C_4) ; 57,9 (q.d., $J = 142$ et 5), 56,9 (q, $J = 148$), 56,3 (q.d., $J = 144$ et 5), 55,6 (q.d., $J = 143$ et 4), 50,5 (q., $J = 145$) (5 OCH_3).

10 - DIHYDROFURANNE 15b

On abandonne sous azote 500 mg ($2,2 \cdot 10^{-3}$ mole) du cyclopropane 4b brut à la température ambiante. Après quatre jours, la RMN montre la disparition des signaux correspondant au cyclopropane. Le spectre de RMN est en accord avec 15b.

Ce composé est purifié d'abord par chromatographie sur une colonne de florisil, éluant éther-éther de pétrole (35-65°) et ensuite par distillation au four tubulaire (120° ; 0,05 torr). On obtient 350 mg de 15b (Rdt = 70 %). Il doit être conservé sous azote pour éviter son évolution lente au contact de l'humidité atmosphérique.

15b. IR (film liq.) : ν : 2195 ($\text{C}\equiv\text{N}$) ; 1736, 1714 et 1648.

Spectre de masse : Masse moléculaire calculée pour $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_5$: 229,095 ; trouvée : 229,097.

RMN ^1H (CDCl_3) δ : 5,32 (d. ; $J = 2,3$; H_γ) ; 4,30 (d. ; $J = 5,6$; H_α) ; 4,03 ; 3,50 (s. ; chacun 3H) et 3,42 (s. ; 6H ; OCH_3) ; 3,14 (d.d. ; H_β).

RMN ^{13}C (C_6D_6) δ : 169,7 (m., C_2) ; 116,0 (s, CN) ; 107,8 (d.m., $J = 179$, C_5) ; 104,7 (d. m., $J = 162$, $\text{CH}(\text{OMe})_2$) ; 55,6 (m, C_3) ; 52,3 (d.m., $J = 140$, C_4) ; 57,5 (q., $J = 149$) ; 56,3 (q.d., $J = 144$ et 5), 55,4 (q.d., $J = 143$ et 5), 54,6 (q.d., $J = 142$ et 5) (4 OCH_3).

11 - DIHYDROFURANNE 16

L'évolution du cyclopropane 5 a été suivie à l'aide de la RMN soit directement en solution dans le chloroforme ou le diméthylsulfoxyde deutériés, soit au reflux du benzène (échantillon dans CDCl_3 après distillation du benzène). Les pourcentages relatifs de 5 et de 16 ont été indiqués dans la partie théorique. Le dihydrofuranne 16 a été caractérisé uniquement à l'aide de la RMN ^1H .

RMN (CDCl_3) δ : 5,46 (d. ; $J = 2,4$; H_γ) ; 3,97 ; 3,69 ; 3,66 ; 3,52 (s. ; chacun 3H ; OCH_3) ; 3,85 (d. ; H_β).

En solution dans $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ le signal de H_γ apparaît à 5,65 ppm.

12 - DIHYDROFURANNE 17

Une solution de 490 mg ($2 \cdot 10^{-3}$ mole) du cyclopropane 6 dans 10 cm^3 de benzène anhydre est maintenue à reflux pendant 28 heures. Les pourcentages relatifs de 6 et 17 sont alors respectivement de 45 et 55 % (contrôle RMN). Après 24 heures de reflux supplémentaires, les proportions en 6 et 17 se trouvent pratiquement inchangées (précision RMN). 17 n'a pu être purifié, il doit être gardé sous N_2 . Il est seulement caractérisé à l'aide de la RMN ^1H et ^{13}C .

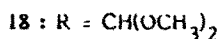
RMN ^1H (CDCl_3) δ : 5,46 (d. ; $J = 2,4$; H_γ) ; 3,97 ; 3,69 ; 3,66 ; 3,52 (s. ; chacun 3H ; OCH_3) ; 3,85 (d. ; H_β).

RMN ^{13}C ($\text{DMSO}-d_6$) δ : 171,4 (m), 166,5 (m) et 163,9 (m), C_2 et 2 CO_2 ; 106,5 (d.m., $J = 180$, C_5) ; 76,4 (d, $J = 4$, C_3) ; 53,3 (d.d., $J = 142$ et 2, C_4) ; 57,5 (q., $J = 149$), 56,3 (q.d., $J = 144$ et 4), 52,4 (q.d.d., $J = 148$, $J = 3$, $J = 2$), 50,4 (q., $J = 146$) (4 OCH_3).

13 - COMPOSES 18 et 20

Une solution de $2 \cdot 10^{-3}$ mole de cyclopropane * dans 10 cm^3 de CH_3OH anhydre est maintenue à reflux pendant 10 heures.

* Le même résultat est obtenu lorsqu'on traite par le méthanol anhydre le mélange de cyclopropane et de dihydrofuranne.



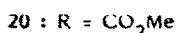
Ce composé est purifié d'abord à l'aide de la chromatographie sur plaques de SiO_2 (éluant éther-éther de pétrole 2/3, 2 éluions, $R_f = 0,45$) ensuite par distillation au tour tubulaire (135° ; 10^{-3} torr), on obtient 400 mg de 18 (Rdt : 68 %).

IR (film liquide) ν : 1752 et 1732 ($\text{C}=\text{O}$).

RMN ^1H (C_6D_6) δ : 4,77 (d, 2H, $J_{ab} = 5,8$, H_a) ; 4,16 (d., $J_{bc} = 5,2$, H_c) ; 3,49, 3,29 et 3,18 (s, chacun 6H ; OCH_3) ; 3,25 (d.t, H_b).

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ : 169,8 (m, $\text{C}=\text{O}_2$) ; 104,3 (d.m., $J = 166$, $\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$) ; 56,1 (q.d., $J = 142$ et 5), 54,8 (q.d., $J = 142$ et 5), 52,2 (q, $J = 147$) OCH_3 ; 47,4 (d.m., $J = 133$) et 46,0 (d.m., $J = 129$) ($\text{C}-\text{H}_c$ et CH_b).

Spectre de masse : le pic de l'ion moléculaire est trop faible pour que la masse exacte puisse être mesurée : masse calculée pour $[\text{M}-\text{CH}_3\text{O}]^+$, $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_7$: 263,113 ; trouvée : 263,112.



Ce composé est purifié par distillation au tour tubulaire (150° ; 10^{-3} torr). On obtient 450 mg de 20 (Rdt : 81 %).

IR (film liquide) ν : 1732 ($\text{C}=\text{O}$).

RMN ^1H (C_6D_6) δ : 4,61 (d, $J_{ab} = 6,0$, H_a) ; 4,19 (d, $J_{bc} = 9,7$, H_c) ; 3,81 (d.d., H_b) ; 3,47, 3,44, 3,36, 3,11 et 3,09 (chacun 3H, OCH_3).

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ : 170,9 (m), 168,5 (m), 168,3 (m) ($\text{C}=\text{O}_2$) ; 104,0 (d.m., $J = 169$, $\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$) ; 55,3 (q.d., $J = 143$ et 5), 54,5 (q.d., $J = 143$ et 5), 53,7 (q., $J = 148$), 52,8 (q., $J = 148$) 52,3 (q., $J = 148$) (5 OCH_3) ; 50,5 (d.d.d., $J = 137$, 6 et 2) et 48,6 (d.q., $J = 137$ et 6) (CH_c et CH_b).

Spectre de masse : le pic de l'ion moléculaire est trop faible pour que la masse exacte puisse être mesurée. Masse calculée pour $[\text{M}(\text{CH}_3\text{O})]^+$, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_7$: 247,082 ; trouvée : 247,081.

14 - COMPOSE 19

Une solution de 560 mg (3.10^{-3} mole) de cyclopropane 5 dans 5 cm^3 de CH_3OH anhydre est maintenue à reflux pendant une heure. 19 est purifié par distillation au four tubulaire (135° ; 0,05 torr). Rdt : 61 %.

IR (film liquide) ν : 1746 et 1728 ($\text{C}=\text{O}$).

RMN ^1H (CDCl_3) δ : 4,42 (t, $J_{ab} = 5,4$, H_a) ; 3,76 et 3,35 (s ; chacun 6H ; OCH_3) ; 3,48 (t, $J_{bc} = 7,2$) ; 2,25 (d.d. ; 2H ; H_b).

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ : 169,8 (m ; $\text{C}=\text{O}_2$) ; 102,9 (d.m. ; $J = 166$; $\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$) ; 53,6 (q.d. ; $J = 142$ et 5) et 52,5 (q. ; $J = 147$) (OCH_3) ; 47,6 (d.m. ; $J = 133$; CH_c) ; 32,1 (t.m. ; $J = 131$; CH_b).

Spectre de masse : le pic de l'ion moléculaire est trop faible pour la masse exacte puisse être mesurée. Masse calculée pour $[\text{M}-\text{CH}_3\text{O}]^+$, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_5$: 189,076 ; trouvée : 189,077.

Références et notes

- 1 - A. DE MESMAEKER, L. VERTOMMEN, R. MERENYI et H.G. VIEHE, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 69 (1982) et réf. citées.
- 2 - R. MERENYI, A. DE MESMAEKER et H.G. VIEHE, *Tetrahedron Lett.* **24**, 2765 (1983).
- 3 - S. DANISHEVSKY, *Acc. Chem. Res.*, **12**, 66 (1979).
- 4 - E. WENKERT, *Acc. Chem. Res.* **13**, 27 (1980).
- 5 - E. WENKERT, M.E. ALONSO, B.L. BUCKWALTER et K.J. CHOU, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99**, 4778 (1977).
- 6 - R. VERHE, N. DE KIMPE, L. DE BUYCK, D. COURTHEYN, L. VAN CAENEGEM et N. SCHAMP, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **92**, 371 (1983) et réf. citées.
- 7 - Des ouvertures catalysées par des acides de Lewis ou des complexes de métaux de transition, de cyclopropanes substitués en position vicinale par des groupes donneurs et accepteurs ont été rapportés récemment : H.U. REISSIG et I. BÖHM, *Tetrahedron Lett.* **24**, 715 (1983) ; M.P. DOYLE et D. Van LEUSEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, **103**, 5917 (1983) ; E. WENKERT, M.E. ALONSO, B.L. BUCKWALTER et E.I. SANCHEZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, **103**, 2021 (1983).
- 8 - H. ABDALLAH et R. GRÉE, *Tetrahedron Lett.*, **21**, 2239 (1980) ; H. ABDALLAH, R. GRÉE et R. CARRIÉ, *Can. J. Chem.*, **61**, 217 (1983).
- 9 - H. ABDALLAH, Thèse de Doctorat, Rennes (1983) et *Can. J. Chem.*, soumis pour publication.