

CARBOPALLADATION DES ALKYLIDENECYCLOPROPANES-I  
CAPTURE INTERMOLECULAIRE DE L'ORGANOPALLADIQUE INTERMEDIAIRE .

Guy FOURNET, Geneviève BALME et Jacques GORE .

Laboratoire de Chimie Organique I , UA 0467 du CNRS, Université Claude Bernard - LYON I. ESCIL,  
43, Bd du 11 Novembre 1918, 69622 VILLEURBANNE CEDEX, FRANCE.

(Received in Belgium 15 June 1988)

**Abstract** : The reaction of methylenecyclopropane and 1-cyclopropylidene pentane with iodobenzene or 2-bromopropene and a delocalized anion (issued from malonate or from a  $\beta$ -sulfonyl ester) in the presence of catalytic amounts of a palladium (0) complex leads to conjugated dienes or to styrenes **5**, **6**, **8** or **2**. These compounds are probably issued of the capture of a  $\Pi$ -allylic complex which results from the rearrangement of the initially formed  $\alpha$ -cyclopropanic  $\sigma$ -palladic complex. The same reaction with 7-methylene bicyclo [4,1,0] heptane **3** behaves differently since the formation of a  $\Pi$ -allyl palladium complex is forbidden by stereochemical factors.

Depuis la découverte de TSUJI en 1965 (1) montrant qu'un chlorure de  $\Pi$ -allyl palladium pouvait être condensé avec divers carbanions délocalisés, constituant ainsi une nouvelle méthode de formation de liaisons carbone-carbone, l'utilisation de ce type de complexe a été largement développée.

La formation in-situ de telles espèces électrophiles à partir de nombreux dérivés allyliques fonctionnalisés et de quantités catalytiques de palladium zérovalent ligandé par des phosphines a considérablement accru l'intérêt porté à cette réaction et, à la suite des travaux du groupe de TROST, beaucoup d'applications synthétiques ont été décrites, notamment dans le domaine des produits naturels (2).

Si les alcools allyliques et leurs dérivés sont restés les précurseurs habituels de ces complexes  $\Pi$ -allyliques, d'autres modes d'obtention ont été décrits. Parmi ceux-ci, la carbopalladation de systèmes diéniques a connu un certain développement ces dernières années.

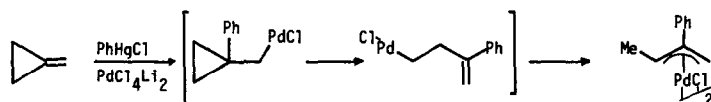
Ainsi, l'arylation et la vinylation des **diènes conjugués** catalysées par le palladium zérovalent ont été initialement utilisées par HECK et coll. (3) comme une voie d'accès à des amines insaturées. Le complexe  $\Pi$ -allylique intermédiaire peut évoluer de diverses façons :  $\beta$ -élimination en présence d'amines tertiaires (4), attaque nucléophile par les carbanions délocalisés (5).

De même, la réaction d'un **allène** (diène-1,2) avec un halogénure arylique ou vinylique et une quantité catalytique de palladium zérovalent conduit, en présence de carbanions délocalisés (6) ou d'amines secondaires (7) à des diènes-1,3 ou styrènes correspondant à l'attaque du nucléophile sur un  $\Pi$ -allyl palladium issu de l'addition d'un palladique insaturé sur l'enchaînement allénique.

La carbopalladation de **diènes-1,4** (8), (9) de **diènes-1,5** et de **diènes-1,6** (9) est elle aussi génératrice de complexes  $\Pi$ -allyliques formés par une suite de réactions de  $\beta$ -élimination puis réaddition de  $\text{HPdX}$  entraînant une migration de la liaison carbone-métal le long de la chaîne vers une

position allylique. Ces réactions ne sont pas en général catalytiques en palladium, le vinyl ou l'aryl palladium initial étant préparé par transmétallation d'un organomercurique.

Enfin, plus récemment, il a été montré par LAROCK que le vinylcyclopropane (10)(11)(12) et le méthylèncyclopropane (8) pouvaient être le siège de réactions de carbopalladation conduisant à des complexes  $\Pi$ -allyliques. Par exemple, l'action du chlorure de phénylmercure, en présence d'un complexe de palladium (II), conduit à un dimère d'un tel complexe résultant d'un réarrangement qui met en jeu une  $\beta$ -élimination suivie d'une réaddition de  $\text{HPdCl}$  (schéma 1). Ce résultat, rejoignant ceux observés en chloropalladation du même type de substrat (13) (14) était essentiellement analytique et aucune application synthétique n'avait été décrite.



<schéma 1>

Pour cette raison, nous avons tenté d'insérer ce nouveau mode de formation des complexes  $\Pi$ -allyliques du palladium dans une réaction **catalytique** et nous avons étudié la réactivité des composés méthylèncyclopropaniques vis à vis d'halogénures vinyliques ou aryliques en présence d'un nucléophile et de quantités catalytiques d'un complexe palladium(0)-phosphine en nous inspirant des travaux précédents du laboratoire sur la carbopalladation des allènes (6) qui admettait le même complexe  $\Pi$ -allylique intermédiaire.

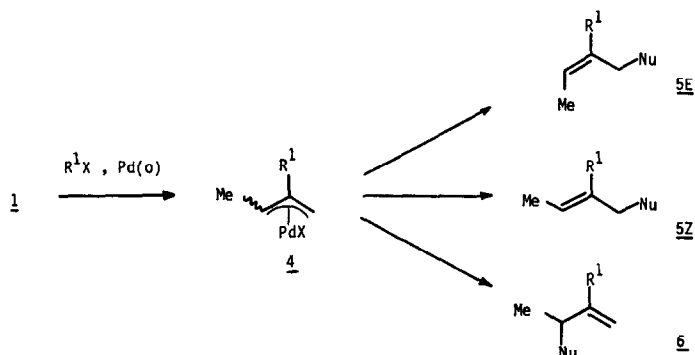
Ce mémoire montrera que cette réaction catalytique est en général possible ; dans le mémoire suivant, nous discuterons du cas particulier où le nucléophile est contenu dans un substituant de la double liaison de l'alkylidèncyclopropane et verrons que des réactions de cyclisation régio-spécifiques sont alors observées.

#### 1) ALKYLIDENECYCLOPROPANES ETUDIÉS

Les résultats qui vont être donnés ont été obtenus sur quatre substrats : le méthylèncyclopropane 1, le cyclopropylidène-1 pentane 2a et son isomère 2b et, enfin le méthylènenorcarane 3.

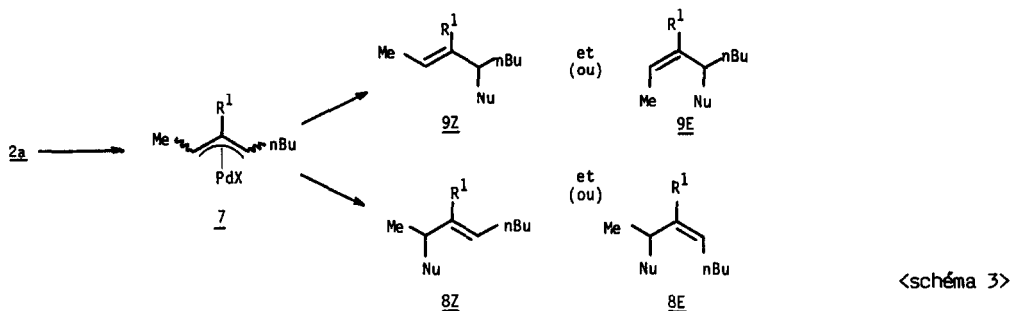


1 et 2a ont été choisis pour déterminer la régiosélectivité et la stéréosélectivité de la réaction. En effet, le processus décrit ci-dessus pouvait conduire, au départ de 1, à un complexe  $\Pi$ -allylique 4 dissymétriquement substitué et pouvant donner naissance à trois composés : 5E, 5Z et 6. (schéma 2)

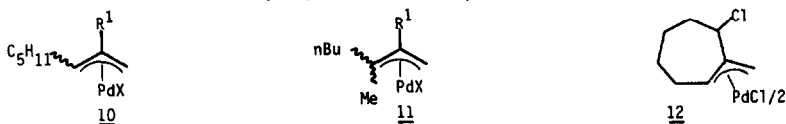


<schéma 2>

De même, **2a** pouvait conduire au complexe **7**, potentiellement générateur des composés **8E**, **8Z** et **9E**, **9Z** (schéma 3). Dans les deux cas de **1** et **2a**, on pouvait escompter que la composition du produit de la réaction donnerait des informations sur les configurations des complexes **4** et **7**, ce type de  $\pi$ -allyl-palladium substitué sur le carbone central étant encore mal connu.



Pour sa part, **2b** a été choisi pour voir s'il y avait une régiosélectivité de l'ouverture du cyclopropane, deux complexes  $\pi$ -allyliques **10** et **11** pouvant être éventuellement formés.



Enfin, le choix de **3** résultait du fait que ce composé avait été décrit pour conduire à un complexe  $\pi$ -allylique du palladium **12** lors d'une réaction de chloropalladation stoechiométrique (14). Il était donc intéressant de voir si la même régiosélectivité de la carbopalladation serait observée dans un processus catalytique, donnant ainsi une voie d'accès éventuelle à des composés cycloheptaniques fonctionnalisés.

Le méthylénecyclopropane **1** est commercial ou très aisément accessible (15). Ses homologues **2a** et **2b** ont pu être préparés par des procédés préalablement décrits et utilisant, pour **2a**, une réaction de Wittig entre le cyclopropylidène triphénylphosphorane et le valéraldéhyde (16) et pour **2b** l'addition du méthylchlorocarbène à l'hexène-1 suivie d'une déshydrochloration par le tertibutylate de potassium (17). Cette même méthode a permis d'obtenir l'hydrocarbure bicyclique **3**.

## II) CARBOPALLADATION DES ALKYLIDENECYCLOPROPANES **1**, **2** ET **3**

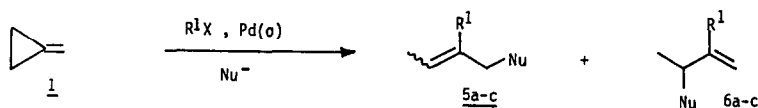
### 1) Cas de **1**, **2a** et **2b**

Compte tenu de notre hypothèse nous avons, dans un premier temps, soumis en autoclave un mélange de méthylénecyclopropane, de bromure d'isopropényle et de malonate de méthyle sodé à l'action de 4% d'un complexe de palladium(0) préparé par addition d'un équivalent molaire de bis (diphénylphosphino)éthane (dppe) au complexe palladium bis (dibenzylidène) acétone ( $\text{Pd}(\text{dba})_2$ ). Une étude préliminaire a montré qu'une température de 80° était adéquate, que le solvant soit le tétrahydrofurane ou le diméthylsulfoxyde ; les substrats sont alors totalement engagés en 40 heures pour conduire au mélange des diènes **5a** et **6a** correspondant à l'attaque du nucléophile sur chacun des deux pôles du complexe  $\pi$ -allylique escompté. Le rendement est relativement moyen (55%) mais les diènes **5a** et **6a**, seuls produits de la réaction, sont alors aisément purifiables. Aucune réaction n'est observée dans le THF à 60°, cependant qu'un chauffage de 24 heures à 100° n'est pas suffisant pour engager totalement les réactifs alors qu'il entraîne la formation d'autres composés dont la présence complique l'analyse du produit de la réaction.

Les diènes **5a** et **6a** sont séparables par HPLC et leur structure respective découle de l'analyse des spectres de RMN<sup>1</sup>H (voir partie expérimentale). Cette technique dénonce pour **5a** la présence des deux isomères, celui de configuration E étant nettement majoritaire. L'attribution de

configuration de ces deux isomères, repose sur la comparaison des déplacements chimiques de l'hydrogène vinylique, du méthyle vinylique et du méthylène en  $\alpha$  de la double liaison qui sont tous les trois supérieurs pour la configuration E à ceux observés pour la configuration Z. Cette caractéristique spectrale avait pu être établie sans ambiguïté sur des diènes homologues issus de la carbopalladation des allènes et dont les structures avaient été clairement montrées par effet NOE différentiel (6).

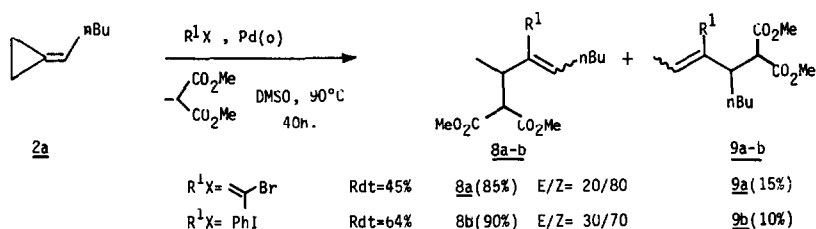
A la suite de cette étude préliminaire, deux autres réactions ont été effectuées sur le méthylèncyclopropane en utilisant, soit un autre nucléophile, soit un autre halogénure insaturé : les résultats de ces réactions sont consignés dans le tableau 1 dont les données reposent, de la même façon, sur l'analyse des spectres de RMN  $^1\text{H}$  des produits de réaction.



$\text{R}^1\text{X}$	NuH	conditions	produits	rdt.
		THF, 80°C 40h.	<u>5a</u> (70%) + <u>6a</u> (30%) E/Z=70/30	55%
"	"	DMSO, 80°C 40h.	<u>5a</u> (60%) + <u>6a</u> (40%) E/Z=70/30	55%
"		THF, 80°C 60h.	<u>5b</u> (80%) + <u>6b</u> (20%) E/Z=80/20	60%
PhI		THF, 80°C 40h.	<u>5c</u> (55%) + <u>6c</u> (45%) E/Z=1/1	67%

&lt;tableau 1&gt;

La carbopalladation du cyclopropylidène-1 pentane 2a a été plus difficile à mettre en oeuvre, aucune réaction n'étant observée dans le THF à 80° et à 100°. Dans le DMSO par contre, la réaction est complète en 40 heures à 90° et elle conduit au même type de mélanges de diènes correspondant à l'attaque de chacun des deux pôles du complexe  $\Pi$ -allylique, que l'halogénure insaturé entrant soit le bromure d'isopropényle ou l'iodo-benzène (schéma 4).



&lt;schéma 4&gt;

Dans les deux cas, le spectre de RMN du composé majoritaire 8 dénonce la présence des deux isomères Z et E. Le fait que l'isomère Z soit préférentiellement formé a été déduit d'une étude par RMN en effet NOE différentiel (solvant  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) qui montre :

- que pour 8a, l'irradiation sélective du proton vinylique Ha à 5,26 ppm n'exerce un effet que sur le signal à 3,78 ppm correspondant à Hb.

- que pour 8b l'irradiation de ce même proton à 5,51 ppm exerce un effet très net sur le signal de Hb (3,73 ppm) et à un degré moindre sur celui de Hc (3,50 ppm).

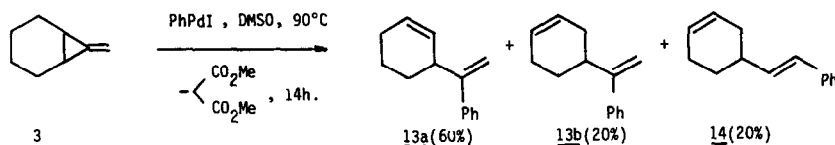


Malheureusement, une étude similaire n'a pu être faite sur l'isomère minoritaire de **8a**, ni surtout sur les composés **9a** et **9b** à cause des trop faibles quantités de ces produits.

Enfin, la carbopalladation du butyl-2 méthylèncyclopropane **2b**, conduite avec l'iodo-benzène dans les mêmes conditions que précédemment, a donné un mélange de composés inséparables autrement que par chromatographie gazeuse sur colonne capillaire. Un couplage CPV-Masse a permis de mettre en évidence la présence de six produits isomères correspondant au piégeage des  $\Pi$ -allyl palladium **10** et **11** ( $R^1$  = phényle) par le malonate de méthyle, le spectre de RMN de ce mélange étant par ailleurs inexploitable. On peut en déduire que l'ouverture du cyclopropane n'est pas spécifique et que les deux complexes **10** et **11** sont simultanément formés. Il est par contre impossible de dire, compte tenu du fait que chacun d'eux peut conduire à trois composés différents, s'il existe une sélectivité dans le processus d'ouverture.

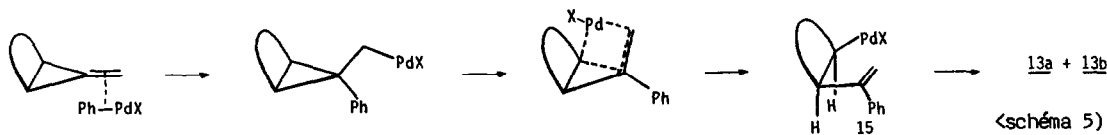
## 2) Cas de **3**

La carbopalladation de **3**, menée dans des conditions identiques à celles utilisées pour **1**, **2a** et **2b** (iodo-benzène, malonate de méthyle sodé, DMSO, 90°) a conduit à un résultat différent puisque seul a été isolé le mélange des trois hydrocarbures **13a**, **13b** et **14** (Rdt : 48%).

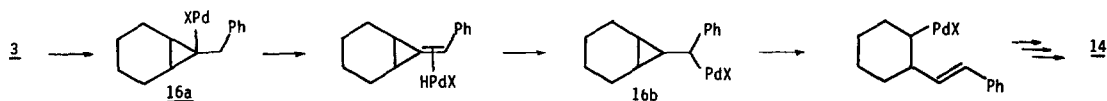


Les proportions de ces trois isomères ont été déterminées par RMN à 200 MHz, leur séparation autrement qu'en chromatographie gazeuse sur colonne capillaire n'ayant pu être réalisée. L'attribution de structure de **13b** et **14** repose principalement sur l'existence dans leur spectre de masse d'un pic correspondant à une fragmentation selon un mécanisme de Rétro-Diels-Alder ( $m/z$  130).

Contrairement à ce qui avait été observé pour **1**, **2a** et **2b**, aucun des trois produits obtenus ne correspond à la capture d'un complexe  $\Pi$ -allylique par le nucléophile présent dans le milieu et on peut donc en déduire que la formation d'un tel complexe n'a pas suivi les étapes de carbopalladation et d'ouverture du cyclopropane. Ceci peut être expliqué par la stéréospécificité de ces deux réactions (schéma 5) avec i) attaque du phényl-palladium par la face la plus dégagée du méthylèncyclopropane et ii) processus syn pour l'isomérisation du palladique  $\alpha$ -cyclopropanique en palladique homoallylique **15**. La réaction de  $\beta$ -élimination d'un hydrure de palladium étant connue pour être une cis-élimination (18), on peut constater que **15** ne peut évoluer vers un diène conjugué complexé, et donc vers un  $\Pi$ -allyl palladium. Sa seule possibilité d'évolution consiste à donner naissance à **13a** par cis  $\beta$ -élimination, **13a** pouvant ensuite être isomérisé en **13b** par réaddition de HPdX puis seconde  $\beta$ -élimination (19).



Le processus conduisant à l'hydrocarbure **14** est plus difficile à déterminer et ne peut être initié que par une régiosélectivité inverse lors de l'addition du phényl-palladium à la double liaison. On peut supposer que le composé **16a** résultant de cette addition va s'isomériser en **16b** par élimination puis addition de l'hydrure de palladium. Pour la même raison que précédemment, l'ouverture du cycle de **15b** ne peut être génératrice d'un complexe  $\Pi$ -allylique, le même processus conduisant alors à **14**, analogue de **13b**. La raison pour laquelle aucun produit correspondant à **13a** n'a été observé reste néanmoins obscure.

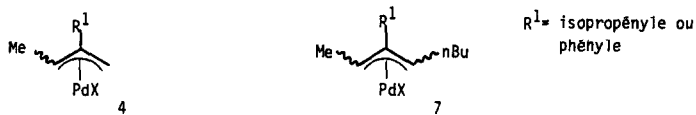


### 3) DISCUSSION : REGIO ET STEREOSELECTIVITE DE LA REACTION DANS LE CAS DE **1** ET **2a**

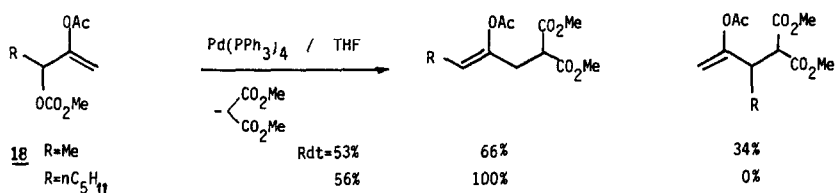
#### - Régiosélectivité

Les résultats décrits ci-dessus pour le méthylèncyclopropane **1** et le cyclopropylidène-1 pentane **2a** peuvent donc être interprétés sous l'angle d'une attaque par le nucléophile d'un  $\Pi$ -allyl palladium **4** ou **7** issu de la carbopalladation du substrat.

Cette attaque n'est que peu régiosélective dans le cas de **4**, ce qui montre que, au niveau d'un tel complexe, un groupe méthyle n'exerce pas un encombrement stérique important ; elle est par contre beaucoup plus régiosélective dans le cas de **7**, l'attaque se faisant majoritairement sur le carbone portant le groupe méthyle, moins encombrant en l'occurrence qu'un groupe butyle. L'encombrement relatif des substituants hydrogène, méthyle et n-alkyle sur un complexe  $\Pi$ -allylique du palladium est donc différent de ce qu'il est habituellement, avec le méthyle plus proche de l'hydrogène que d'un groupe n-alkyle.



D'autres réactions décrites précédemment montrent ce même ordre d'encombrement relatif. Ainsi, la régiosélectivité de l'attaque du carbonate allylique **18** est nettement influencée par la nature de R (20). (schéma 6)



<schéma 6>

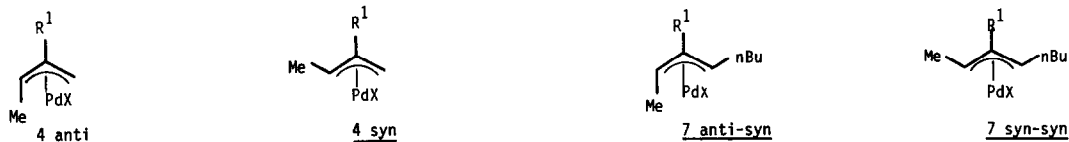
La même influence relative d'un méthyle et d'un n-butyle a été constatée dans le cas d'un  $\Pi$ -allyl palladium non substitué sur le carbone central (21). Les résultats de notre étude montrent par ailleurs qu'elle varie en fonction de divers paramètres : nature du substituant du carbone central, du nucléophile et du solvant (voir tableau 1 et schéma 4).

#### - Stéréosélectivité

Suivant l'hypothèse faite précédemment pour justifier la stéréosélectivité observée lors de la carbopalladation des allènes (6), on peut admettre que la stéréochimie Z ou E des produits est en

grande partie le reflet des configurations des complexes  $\Pi$ -allyliques intermédiaires. Ainsi, dans le cas du méthylèncyclopropane, le complexe 4 anti conduirait aux composés 5E et le complexe 4 syn aux composés 5Z.

Dans le cas de la carbopalladation des allènes qui met en jeu le même type de complexe, il a été admis que le complexe anti était cinétiquement formé par attaque du vinyl ou aryl-palladium dans le demi-espace le plus dégagé mais qu'il pouvait s'isomériser en partie en complexe syn, et ceci d'autant plus que le groupe entrant était moins encombrant. Par comparaison, on trouve de nouveau une préférence pour l'isomère E, donc pour le complexe anti mais cette préférence est moins marquée que pour les allènes (voir ci-dessus le cas de 12). Le contrôle cinétique ne devant ici que très peu opérer, il est possible de conclure que les deux complexes sont en équilibre et qu'ils sont pratiquement de même énergie quand R = phényle et que le complexe anti est légèrement plus stable quand R = isopropényle.



De même, les résultats enregistrés avec le cyclopropylidène-1 pentane 2a montreraient que le complexe 7 est légèrement plus stable sous ses configurations où le groupe n-butyle est anti du groupe entrant puisque les produits 8 majoritairement formés sont de configuration E. L'impossibilité ci-dessus mentionnée d'avoir pu déterminer la configuration des produits 2 ne permet pas de faire le choix entre les configurations syn-syn et anti-syn du complexe 7. Compte tenu de la préférence méthyl-anti du complexe 4, la configuration anti-syn apparaît plus probable.

Toutefois, le caractère quelque peu contradictoire des conclusions concernant les complexes 4 et 7 laisse envisager l'intervention de facteurs autres que les stabilités des complexes  $\Pi$ -allyliques dans la stéréosélectivité des réactions.

La détermination de l'importance exacte de ces facteurs nécessite une étude structurale approfondie des complexes intermédiaires. Une telle étude va être entreprise tant à partir des allènes que des alkylidèncyclopropanes.

## PARTIE EXPERIMENTALE

Toutes les réactions sont effectuées sous atmosphère d'azote sec, avec des solvants anhydres dans une verrerie préalablement portée à 120°C : THF (distillé sur Na/Benzophénone), éther, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, DME, DMSO (distillés sur CaH<sub>2</sub>). L'éther de pétrole (E.P) pour chromatographie est distillé sur P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Eb = 40-55°C). Le n-butyllithium est dosé par l'acide diphenylacétique (22). Les réactions sont suivies en C.C.M. de silice Merck 60F 254, révélabes par l'iode ou par une solution d'acide phosphomolybdique à 3% dans l'éthanol.

Les chromatographies préparatives sur colonne ont été effectuées sur gel de silice 60 (63-200  $\mu$ m) Merck. Les "chromatographies éclair" sur gel de silice 60 (40-63  $\mu$ m) Merck ont trait à la technique décrite par W.C. STILL et Coll. (23). Les chromatographies liquide haute performance (H.P.L.C.) ont été réalisées sur un appareil Waters 6000 A (détection réfractométrique) sur colonne  $\mu$ -Porasil 1/4" x 30 cm. Les chromatographies analytiques en phase vapeur (CPV) ont été réalisées sur un appareil GIRDEL-DELSI 330 (détection par ionisation de flamme) équipé en colonne capillaire (injecteur-diviseur en verre) colonne capillaire quartz OV 101 25 m, F.F.A.P. 25 m ; débit gaz vecteur N<sub>2</sub> : 2 cm<sup>3</sup>/minute).

Les spectres IR (film sur pastille de NaCl) sont enregistrés sur un spectrophotomètre PERKIN-ELMER 298, la fréquence des vibrations est donnée en cm<sup>-1</sup>.

Les spectres de RMN du proton ont été enregistrés sur des appareils VARIAN EM 360 (60 MHz), Bruker 80CW (80 MHz), CAMECA 350 (350 MHz) BRUCKER AC 200 (200 MHz) avec le tétraméthylsilane comme référence interne. Dans les données de RMN, les lettres s, d, t, q, hept, m, M, dd etc... signifient respectivement singulet, doublet, triplet, quadruplet, heptuplet, multiplet, Massif, doublet de doublet etc...).

Les spectres de masse (m/z, abondance %) ont été enregistrés sur un appareil Varian MAT-CH5 (énergie d'ionisation : 70ev). Les couplages CPV-masse ont été réalisés sur un appareil NERMAG R 10.

IOS couplé à un chromatographe en phase vapeur DELSI DI 700 énergie d'ionisation 70eV, colonne capillaire, silice fondue OV1 25 m ou CPWAX 57 CB 25 m.

Les analyses élémentaires ont été effectuées par le Service Central d'Analyse du CNRS de Solaize.

**Remarques :** Sauf indication contraire, le traitement habituel comprend un lavage des phases organiques réunies par une solution saturée de chlorure de sodium jusqu'à obtention d'un PH stable, suivi d'un séchage sur sulfate de magnésium anhydre. Le produit brut est obtenu par évaporation du solvant à l'évaporateur rotatif.

Pour faciliter la lecture des modes opératoires, les données concernant les conditions de chromatographie sur colonne de silice sont indiquées entre parenthèses : (35 g - EP/EE = 70/30) signifie que le produit brut a été purifié sur 35 g de silice avec le mélange de solvant éther de pétrole-éther dans les proportions 70/30, de même pour les conditions de chromatographie en phase vapeur OV1/150-220°C, 10°C mm<sup>-1</sup> D = 3 mm / t<sub>r</sub> = 6:30 signifie que la colonne utilisée est l'OV1, en programmation de température : palier de 3mn avant montée de 150 à 220°C à raison de 10°C par mn. Les temps de rétention sont exprimés en minutes : secondes.

-Le méthylènegylopropane est commercialisé par Fluka. Le complexe palladium bis (dibenzylidèneacétone) Pd(dba)<sub>2</sub> est obtenu selon (24) ou commercialisé par Janssen-Chimica.

## I. SYNTHÈSE DES PRODUITS DE DÉPART .

### I.1 Cyclopropylidène-1 pentane 2a .

Préparé selon réf (16) à partir de 13,91 g (30,0 mmol) de bromure de bromo-3 propyl-triphénylphosphonium, de 2,96 g (61,7 mmol) de NaH en suspension à 50% dans l'huile et de 2,58 g (30,0 mmol) de valéraldéhyde : Rdt 40% après distillation sous-vide (Eb<sub>20</sub> = 33-34°C).

IR : 3045.

RMN <sup>1</sup>H (CCl<sub>4</sub>, 60 MHz) : 0,75 à 1,0 (M, 7H) ; 1,1 à 1,5 (M, 4H) ; 2,1 (m, 2H) ; 5,7 (m, 1H).

### I.2 nButyl-2 méthylène-1 cyclopropane 2b .

#### nButyl-2 chloro-1 méthyl-1 cyclopropane .

Préparé selon (17) à partir de 8,42 g (100 mmol) d'hexène-1 de 9,90 g (100 mmol) de dichloro-1,1 éthane et de 53,4 ml (83,3 mmol) de n BuLi 1,56 M dans l'hexane. Rdt 30% après distillation sous le vide de la trompe à eau (Eb<sub>20</sub> = 49-50°C).

IR : 1450, 1380, 1190, 1130.

RMN <sup>1</sup>H : (CCl<sub>4</sub>, 60 MHz) : 0,6 à 1,1 (M, 3H) ; 1,1 à 1,4 (M, 9H) ; 1,55 (s, 3H).

#### nButyl-2 méthylène-1 cyclopropane 2b .

Préparé selon (17) à partir de 2,52 g (22,5 mmol) de tertibutylate de potassium et de 3,29 g (22,5 mmol) de chlorures. Rdt 73% après distillation du milieu réactionnel sous le vide de la trompe à eau (fraction 18-22°C sous 20 Torr) puis rectification à pression atmosphérique (Eb = 92-94°C)

IR : 3070, 3050, 890. CPV : OV 101/80°C/ t<sub>r</sub> = 2:50.

RMN <sup>1</sup>H (CCl<sub>4</sub>, 60 MHz) : 0,7 à 1,1 (M, 3H) ; 1,1 à 1,6 (M, 9H) ; 5,3 (m, 2H).

Masse : 97 (M-Me, 9), 85 (16), 83 (12), 71 (23), 69 (18), 57 (53), 55 (31), 41 (51).

### I.3 Méthylène-7 bicyclo [4.1.0] heptane 3 .

#### . Chloro-7 bicyclo [4.1.0] heptane

Préparé selon (17), échelle : 40 mmol. Purification du brut par distillation Eb<sub>20</sub> = 70-72°C, on obtient un mélange de chlorures. (Rdt 35%).

IR : 1450, 1380, 1175.

RMN <sup>1</sup>H : (CCl<sub>4</sub>, 60 MHz) : 0,95 (M, 2H) ; 1 à 2 (M, 8H) ; 1,5 (s, 3H).

#### . Méthylène-7 bicyclo [4.1.0] heptane 3

Préparé selon (17), échelle : 10 mmol. Purification par distillation Eb<sub>760</sub> = 130°C. (Rdt 57%)

IR : 3060, 875. CPV : OV 101/100°C/ t<sub>r</sub> = 2:30.

RMN <sup>1</sup>H : (CCl<sub>4</sub>, 60 MHz) : 0,95 (M, 2H) ; 1,0 à 1,8 (M, 8H) 5,2 (s.élargi.2H).

## II. CARBOPALLADATION DU METHYLENECYCLOPROPANE .

### II.1 Synthèse des diènes 5a et 6a .

1- 288 mg (6,0 mmol) de NaH en dispersion à 50% dans l'huile sont lavés par 2 fois 10 ml de THF puis mis en suspension dans 30 ml de THF. 792 mg (6,0 mmol) de malonate de méthyle sont ajoutés lentement, le mélange réactionnel limpide est agité pendant 15 minutes avant utilisation.

2- 115 mg (0,2 mmol) de Pd(dba)<sub>2</sub> et 80 mg (0,2 mmol) de dppe recouverts par 20 ml de solvant agités à température ambiante pendant 15 minutes, on ajoute ensuite 605 mg (5,0 mmol) de bromure d'isopropényle et on agite 15 minutes avant utilisation.

3- Les solutions du malonate et du complexe organopalladique sont introduites dans un autoclave en inox de 75 ml par l'intermédiaire d'une canule, puis 0,4 ml (6 mmol) de méthylènegylopropane est introduit rapidement dans l'autoclave préalablement refroidi à -78°C. On porte ensuite à 80°C pendant 40 heures. Après retour à température ambiante, le milieu réactionnel est hydrolysé par une solution aqueuse saturée de NH<sub>4</sub>Cl, le traitement habituel conduit au brut que l'on purifie par chromatographie



sur silice (70 g - EP/EE = 85/15), on obtient 746 mg (Rdt = 55%) d'un mélange 70/30 de **5a** (E/Z = 70/30) et de **6a** (les proportions relatives de chacun des constituants ont été déterminés par RMN <sup>1</sup>H).  
**Anal.** mélange **5a** et **6a**. C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>. Calc. C 63,70%, H 8,02%. Trouvé C 63,84%, H 7,90%.  
 Une purification ultérieure par HPLC permet de séparer **5a** (E,Z) de son isomère **6a**. (nC<sub>7</sub>H<sub>16</sub>/AcOEt = 97,5/2,5).

**Isopropényl-4 méthoxycarbonyl-2 hexène-4 oate de méthyle 5a (E).**

**IR** : mélange E,Z : 3080, 1755, 1740, 1630, 1600, 1230, 1200, 1150, 900.

**RMN <sup>1</sup>H** : (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz) : 1,74 (d, J=7,1 Hz, 3H) ; 1,87 (s, 3H) ; 2,96 (d, J=7,6 Hz, 2H) ; 3,60 (t, J=7,6 Hz, 1H) ; 3,71 (s, 6H) ; 4,93 (s, 2H) ; 5,77 (q, J=7,1 Hz, 1H).

**Masse** : Couplage CPV : CP WAX 57 CB/130-220°C, 5°C mn<sup>-1</sup>/t<sub>r</sub> = 5:4. 226 (M<sup>+</sup>, 4) ; 208 (34) ; 195 (7) ; 167 (19) ; 166 (19) ; 135 (32) ; 132 (53) ; 107 (100) ; 100 (26) ; 91 (35) ; 79 (45) ; 59 (24) ; 55 (32) ; 41 (53) ; 39 (44). Ionisation chimique avec l'ammoniac (pression dans la source = 10<sup>-1</sup> Torr) : la présence des pics 227 (M+ H<sup>+</sup>) et 224 (M+ NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) confirme un ion moléculaire à 226.

**Isopropényl-4 méthoxycarbonyl-2 hexène-4 oate de méthyle : 5a(Z) .**

**IR** : Cf **5a** (E)

**RMN <sup>1</sup>H** : (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz) : 1,60 (d, J=7,1 Hz, 3H) ; 1,79 (s, 3H) ; 2,68 (d, J=7,6 Hz, 2H) ; 3,56 (t, J : 7,6 Hz, 1H) ; 3,69 (s, 6H) ; 4,66 (s.élargi, 1H) ; 5,06 (s.élargi, 1H) ; 5,34 (q, J=7, 1Hz, 1H).

**Masse** : Couplage CPV : CP WAX 57 CB/130-220°C, 5°C mn<sup>-1</sup>/t<sub>r</sub> = 3:56

208 (M-H<sub>2</sub>O, 35) ; 195 (6) ; 167 (15) ; 166 (15) ; 135 (21) ; 132 (31) ; 107 (100) ; 91 (30) ; 79 (37) ; 55 (22) ; 41 (43) ; 39 (31).

Masse 226 confirmée par ionisation chimique - mêmes remarques que pour **5a** (E).

**Diméthyl-3,5 méthylène-4 méthoxycarbonyl-2 hexène-5 oate de méthyle : 6a.**

**IR** : 3080, 3020, 1750, 1740, 1630, 1600, 1230, 1150, 900.

**RMN <sup>1</sup>H** : (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz) : 1,14 (d, J=6,6Hz, 3H) ; 1,91 (s, 3H) ; 3,41 (q x t, J= 6,6 et 9,7 Hz, 1H) ; 3,63 (d, J=9,7Hz, 1H) ; 3,67 (s, 3H) ; 3,74 (s, 3H) ; 4,95 (s, 1H) ; 5,03 (s, 1H) ; 5,17 (s, 1H) ; 5,18 (s, 1H).

**Masse** : Couplage CPV : CP WAX 57 CB/130-230°C 5°C mn<sup>-1</sup>/t<sub>r</sub> = 4:08

226 (M<sup>+</sup>, 9) ; 24(5) ; 208 (4) ; 195 (4) ; 167 (23) ; 166 (29) ; 135 (40) ; 107 (100) ; 91 (32) ; 79 (26) ; 67 (21) ; 59 (25) ; 55 (24) ; 41 (74) ; 39 (53).

Masse 226 confirmée par ionisation chimique Cf **5a** (E) - mêmes remarques.

**II.2 Synthèse des styrènes 5c et 6c .**

Mode opératoire identique à celui décrit pour la préparation des diènes **5a** et **6a**, A partir de 5,0 mmol d'iodobenzène, de 1,2 équivalent molaire de méthylènegcyclopropane, 1,2 équivalent molaire d'anion sodé du malonate de méthyle et 0,04 équivalent molaire de catalyseur (Pd(dba)<sub>2</sub> + 1 dppe). Le produit brut obtenu est purifié par chromatographie éclair sur silice (70 g - EP/EE = 85/15) on obtient un mélange 55/45 de **5c** (E/Z = 1/1) et de **6c** (Rdt = 67%) (les proportions relatives de chacun des constituants ont été déterminées par RMN <sup>1</sup>H).

**Anal.** mélange **5c** et **6c**. C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>. Calc. C 68,69%, H 6,92% ; Trouvé C 68,46%, H 6,83%.

Une purification ultérieure par HPLC permet de séparer **5c** de son isomère **6c**. (nC<sub>7</sub>H<sub>16</sub>/AcOEt = 97,5/2,5).

**Méthoxycarbonyl-2 phényl-4 hexène-4 oate de méthyle 5c (E) .**

**IR** : mélange E,Z : 3080, 3050, 3020, 1755, 1735, 1600, 1575, 1150, 770, 760, 700.

**RMN <sup>1</sup>H** : (CDCl<sub>3</sub>, 350 MHz) ; 1,81 (d, J=6,9 Hz, 3H) ; 3,15 (d, J=8,0 Hz, 2H) ; 3,35 (t, J=8,0 Hz, 1H) ; 3,61 (s, 6H) ; 5,79 (q, J=6,9 Hz, 1H) ; 7,30 (m, 5H).

**Masse** : Couplage CPV : OV1/150-220°C, 10°C mn<sup>-1</sup> ; D = 3mn/t<sub>r</sub> = 7:16.

262 (M<sup>+</sup>, 7) ; 244 (8) ; 231 (6) ; 203 (42) ; 199 (21) ; 171 (47) ; 143 (100) ; 128 (49) ; 115 (22) ; 91 (30) ; 77 (32) ; 43 (22).

**Méthoxycarbonyl-2 phényl-4 hexène-4 oate de méthyle 5c (Z) .**

**IR** : Cf **5c** (E)

**RMN <sup>1</sup>H** : (CDCl<sub>3</sub>, 350 MHz) : 1,53 (d, J=6,9 Hz, 3H) ; 2,94 (d, J=8,0 Hz, 2H) ; 3,36 (t, J=8,0 Hz, 1H) ; 3,65 (s, 6H) ; 5,64 (q, J=6,9 Hz, 1H) ; 7,30 (m, 5H).

**Masse** : Couplage CPV : OV1/150-220°C, 10°C mn<sup>-1</sup> ; D = 3 mn/t<sub>r</sub> = 7:48

262 (M<sup>+</sup>, 4) ; 244 (49) ; 202 (23) ; 199 (33) ; 171 (35) ; 143 (100) ; 129 (83) ; 128 (71) ; 115 (71) ; 91 (46) ; 77 (18).

**Méthyl-3 méthoxycarbonyl-2 phényl-4 pentène-4 oate de méthyle 6c .**

**IR** : 3080, 3050, 3020, 1760, 1735, 1630, 1600, 1570, 1150, 900, 780, 705.

**RMN <sup>1</sup>H** : (CDCl<sub>3</sub>, 350 MHz) : 1,17 (d, J=7,0 Hz, 3H) ; 3,50 (q x d, J=7,0 et 9,8Hz, 1H) ; 3,60 (d, J=9,8Hz, 1H) ; 3,62 (s, 3H) ; 3,74 (s, 3H) ; 5,06 (s, 1H) ; 5,22 (s, 1H) ; 7,33 (m, 5H).

**Masse** : Couplage CPV : OV1/150-220°C, 10°C mn<sup>-1</sup> ; D = 3 mn/t<sub>r</sub> = 8:18

262 (M<sup>+</sup>, 21) ; 230 (8) ; 202 (39) ; 171 (9) ; 143 (100) ; 131 (81) ; 128 (46) ; 115 (20) ; 91 (41) ; 77 (14).

### II.3 Synthèse des diènes 5b et 6b .

Mode opératoire identique à celui décrit pour la préparation des diènes 5a et 6a à partir de 5,0 mmol de bromure d'isopropényle de 1,2 équivalent molaire de méthylèncyclopropane, 1,2 équivalent molaire de l'anion sodé du phénylsulfonylacétate de méthyle et 0,04 équivalent molaire de catalyseur (Pd(dba)<sub>2</sub> + 1 dppe) le produit brut obtenu est purifié par chromatographie éclair sur silice (150 g - EP/AcOEt = 70/30). On obtient un mélange 80/20 de 5b (E/Z = 80/20) et de 6b (2 diastéréoisomères 50/50) - Rdt = 60%. (Les proportions relatives de chacun des constituants ont été déterminés par RMN <sup>1</sup>H).

#### Isopropényl-4 phénylsulfonyl-2 hexène-4 oate de méthyle 5b (E) .

**IR** : mélange 5b + 6b : 3080, 3060, 3020, 1735, 1630, 1610, 1600, 1575, 1330, 1150, 1075, 900, 760, 740, 720, 695.

**RMN <sup>1</sup>H** : (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz) : 1,66 (d, J=7Hz, 3H) ; 1,81 (s, 3H) ; 2,95 (d x d, J= 3,0 Hz et 14,2Hz, 1H) ; 3,12 (d x d, J=11,3 Hz et 14,2 Hz, 1H) ; 3,59 (s, 3H) ; 4,16 (d x d, J=3,0Hz et J=11,3 Hz, 1H) ; 4,80 (s, 1H) ; 4,87 (s, 1H) ; 5,77 (q, J=7,0Hz, 1H) ; 7,5 à 8,0 (M, 5H).

#### Isopropényl-4 phénylsulfonyl-2 hexène-4 oate de méthyle 5b (Z) .

**RMN <sup>1</sup>H** : (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz) : 1,56 (d, J = 6,7Hz, 3H) ; 2,02 (s, 3H) ; 2,66 (m, 2H) ; 3,62 (s, 3H) ; 4,05 (d x d : J=3,0Hz et J=11,5Hz, 1H) ; 4,58 (s.élargi 1H) ; 5,04 (s.élargi 1H) ; 5,33 (q, J=6,7Hz, 1H) ; 7,5 à 8,0 (M, 5H).

#### Diméthyl-3,5 méthylène-4 phénylsulfonyl-2 hexène-5 oate de méthyle 6b .

Ces deux diastéréoisomères minoritaires qui correspondent à l'attaque du nucléophile sur le pôle le plus encombré du  $\Pi$ -allyl-Palladium ont été identifiés en partie seulement dans le spectre du mélange 5b (E+Z) et 6b .

**RMN <sup>1</sup>H** : 1,34 et 1,45 (2 doublets, J=7,0Hz et J = 6,8Hz, 3H) ; 1,91 (s, 3H) ; 3,34 et 3,62 (2 singulets, 3H) ; 4,22 et 4,27 (2 doublets, J=3Hz et J=9Hz, 1H) ; 5,00 (s.élargi, 2H) ; 5,02 et 5,12 (2 singulets puis 5,16 et 5,20 2 singulets 2H) ; 7,5 à 8,0 (M, 5H).

## III. CARBOPALLADATION DU CYCLOPROPYLIDÈNE-1 PENTANE .

### III.1 Synthèse des diènes 8a et 9a .

A 302 mg (2,7 mmol) de cyclopropylidène-1 pentane en solution dans 4 ml de DMSO sont ajoutées une solution de malonate de méthyle sodé (préparée à partir de 158 mg (3,3 mmol) de NaH en dispersion à 50% dans l'huile et 435 mg (3,3 mmol) de malonate de méthyle dans 3 ml de DMSO) et une solution du complexe organopalladique (préparée à partir de 63 mg (0,11 mmol) de Pd(dba)<sub>2</sub>, 44 mg (0,11 mmol) de dppe et 0,31 ml (3,3 mmol) de bromure d'isopropényle dans 3 ml de DMSO). Le milieu réactionnel est agité pendant 40 heures à 90°C. Après retour à température ambiante, hydrolyse par une solution aqueuse saturée de NH<sub>4</sub>Cl et traitement habituel, le produit brut est purifié par chromatographie éclair sur silice (50 g - EP/EE = 85/15) on obtient 348 mg (Rdt = 45%) d'un mélange 85/15 de 8a (E/Z = 20/80) et 9a (stéréochimie non déterminée). (Les proportions relatives de chacun des constituants ont été déterminées par RMN <sup>1</sup>H).

**Anal.** mélange 8a et 9a. C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>. Calc. C 68,05%, H 9,28% ; Trouvé C 67,95%, H 9,25%.

Une purification ultérieure par HPLC permet de séparer 8a de son isomère 9a .(nC<sub>7</sub>H<sub>16</sub>/AcOEt = 97,5/2,5).

#### Isopropényl-4 méthyl-3 méthoxycarbonyl-2 nonène-4 oate de méthyle 8a (E,Z) .

**IR** : mélange E/Z : 3080, 3020, 1760, 1740, 1630, 1150, 900.

**RMN <sup>1</sup>H** : (CDCl<sub>3</sub>, 350 MHz) sur mélange 8a E/Z = 30/70

0,87 (t, J=7,0Hz, 0,7 (3H)) ; 0,92 (t, J=7,0Hz, 0,3 (3H)) ; 1,08 (d, J=7,0Hz, 0,7 (3H)) ; 1,16 (d, J=7,0Hz, 0,3 (3H)) ; 1,25 (M, 0,7 (4H)) ; 1,30 (M, 0,3 (4H)) ; 1,81 (s, 0,7 (3H)) ; 1,84 (s, 0,3 (3H)) ; 2,00 (m, 0,7 (2H)) ; 2,16 (m, 0,3 (2H)) ; 2,98 (q x d, J=7,0 et 9,8Hz, 1H) ; 3,58 (d, J=9,8Hz, 1H) ; 3,64 (s, 0,7 (3H)) ; 3,68 (s, 0,3 (3H)) ; 3,73 (s, 0,3 (3H)) ; 3,75 (s, 0,7 (3H)) ; 4,64 (s.élargi, 0,7 (1H)) ; 4,82 (s.élargi, 0,3 (1H)) ; 4,87 (s.élargi, 0,3 (1H)) ; 5,00 (s.élargi, 0,7 (1H)) ; 5,22 (t, J=7,0Hz, 0,7 (1H)) ; 5,42 (t, J=7,0Hz, 0,3 (1H)).

**<sup>13</sup>C** (50 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) : 168,77 (s) ; 168,67 (s) ; 144,42 (s) ; 143,96 (s) ; 126,49 (d) ; 114,96 (t) ; 56,95 (d) ; 51,70 (q) ; 39,31 (d) ; 32,55 (t) ; 28,83 (t) ; 23,43 (q) ; 22,53 (t) ; 18,01 (q) ; 14,14 (q).

**Masse** : mélange Z,E : Couplage CPV : OV1/150-200°C, 10°C mn<sup>-1</sup> ; D = 3mn/t<sub>r</sub> = 6:40.

282 (M<sup>+</sup>, 2) ; 264 (2) ; 121 (10) ; 107 (100) ; 91 (21) ; 79 (13) ; 43 (33).

#### Isopropényl-3 (malonate de diméthyle)-4 octène-2 9a .

**IR** : 3080, 3020, 1760, 1740, 1630, 1150, 900.

**RMN <sup>1</sup>H** : (CDCl<sub>3</sub>, 350 MHz) : 0,87 (t, J=7,0Hz, 3H) ; 1,20 à 1,30 (M, 6H) ; 1,60 (d, J =6,9Hz, 3H) ; 1,80 (s, 3H) ; 2,89 (t x d, J=3 et 10,3Hz, 1H) ; 3,5 (d, J=10,3Hz, 1H) ; 3,66 (s, 3H) ; 3,72 (s, 3H) ; 4,64 (s.élargi, 1H) ; 5,06 (s.élargi, 1H) ; 5,33 (q, J=6,9Hz, 1H).

Masse : Couplage CPV : 0V1/150-200°C, 10°C mn<sup>-1</sup> ; D = 3mn/tr = 6:09  
282 (M<sup>+</sup>, 2) ; 264 (5) ; 163 (5) ; 121 (24) ; 107 (52) ; 91 (61) ; 79 (51) ; 56 (26) ; 43 (100).

### III.2 Synthèse des styrènes 8b et 2b .

. Mode opératoire identique à celui utilisé pour la synthèse de 8a et 2a , à partir de 2,7 mmol de cyclopropylidène-1 pentane, de 1,2 équivalent molaire d'iodobenzène, 1,2 équivalent molaire d'anion sodé du malonate de méthyle et 0,04 équivalent molaire de catalyseur (Pd(dba)<sub>2</sub> + 1 dppe). Purification du brut par chromatographie éclair sur silice (70 g - EP/EE = 85/15) on obtient un mélange 90/10 de 8b (E/Z = 30/70) et de 2b (stéréochimie non déterminée) (Rdt = 64%). (Les proportions relatives de chacun des constituants ont été déterminées par RMN <sup>1</sup>H).

Anal. mélange 8b et 2b. Calc. C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>, C 71,67%, H 8,23% ; Trouvé C 71,71%, H 8,33%.

Une purification ultérieure par HPLC permet de séparer 8b de son isomère 2b. (nC<sub>7</sub>H<sub>16</sub>/AcOEt = 97,5/2,5).

#### Méthyl-3 méthoxycarbonyl-2 phényl-4 nonène-4 oate de méthyle 8b (E,Z) .

IR : mélange E,Z : 3080, 3050, 3020, 1760, 1740, 1600, 1575, 1260, 770 et 710.

RMN <sup>1</sup>H : (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz) sur mélange E/Z = 30/70) - 0,78 (t, J = 6,8Hz, 0,7 (3H)) ; 0,95 (t, J=6,8Hz, 0,3 (3H)) ; 1,06 (d, J=6,8Hz, 0,7 (3H)) ; 1,14 (d, J=6,8Hz, 0,3 (3H)) ; 1,10 à 1,30 (m, 0,7 (4H)) ; 1,32 à 1,45 (m, 0,3 (4H)) ; 1,80 (t x d, J = 7,0 et 7,3Hz, 0,7 (2H)) ; 2,28 (t x d, J=7,0 et 7,3Hz, 0,3 (2H)) ; 3,22 (q x d, J= 7,0 et 10,2Hz, 1H) ; 3,45 (d, J=10,2Hz, 0,3 (1H)) ; 3,50 (d, J=10,2Hz, 0,7 (1H)) ; 3,63 (s, 0,3 (6H)) ; 3,71 (s, 0,7 (6H)) ; 5,39 (t, J=7,3Hz, 0,3 (1H)) ; 5,49 (t, J = 7,3Hz, 0,7 (1H)) ; 7,30 (m, 5H).

Masse : Couplage CPV : 0V1/170-220°C, 10°C mn<sup>-1</sup> ; D = 3 mn

8b (E) (t<sub>R</sub> = 9:58) : 318 (M<sup>+</sup>, 6) ; 201(24) ; 186 (100) ; 157 (63) ; 143 (59) ; 129 (83) ; 91 (56) ; 77 (16) ; 69 (31) ; 59 (59) ; 41 (72).

8b (Z) (t<sub>R</sub> = 9:40) : 201 (10) ; 186 (100) ; 157 (40) ; 143 (50) ; 129 (35) ; 91 (29) ; 77 (6) ; 41 (33).

#### (Malonate de diméthyle)-4 phényl-3 octène-2 2b .

IR : 3080, 3050, 3020, 1760, 1740, 1600, 1575, 1260, 770, 710.

RMN <sup>1</sup>H : (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz) ; 0,86 (t, J=6,5Hz, 3H) ; 1,17 à 1,37 (m, 6H) ; 1,48 (d, J =6,8Hz, 3H) ; 3,15 (m, 1H) ; 3,51 (d, J=10,8Hz, 1H) ; 3,68 (s, 1H) ; 5,62 (q, J= 6,8Hz, 6H) ; 7,30 (m, 5H).

Masse : Couplage 0V1/170-220°C, 10°C mn<sup>-1</sup> ; D = 3 mn/t<sub>R</sub> = 9:12

318 (M<sup>+</sup>, 7) ; 186 (87) ; 143 (100) ; 129 (55) ; 115 (28) ; 91 (56) ; 69 (24) ; 59 (43) ; 41 (81).

### IV. CARBOPALLADATION DU METHYLENE-7 BICYCLO (4.1.0) HEPTANE 3 .

. Mode opératoire identique à celui pour la synthèse des styrènes 8a et 2a

. Durée d'agitation : 14 heures, échelle : 2 mmol. Purification par flash-chromatographie sur silice (50 g - EP = 1) on obtient un mélange 60/20/20 de 13a , 13b et 14 (proportions déterminées par RMN <sup>1</sup>H). Rdt = 47%.

#### (Phényl-1 éthylène-1 yl)-3 cyclohexène-1 13a et (phényl-1 éthylène-1 yl)-4 cyclohexène-1 13b .

IR : mélange 13a + 13b : 3080, 3060, 3020, 1650, 1630, 1600, 1575, 900, 780, 710.

RMN <sup>1</sup>H : (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz) sur mélange 13a et 13b 70/30

1,40 à 2,30 (m, 6,3H) ; 2,80 (m, 0,7H) ; 5,04 (s, 0,7H) ; 5,05 (s, 0,3H) ; 5,19 (s, 0,7H) ; 5,30 (s, 0,3H) ; 5,70 (s.élargi, 2H) ; 7,30 (m, 5H).

CPV/MASSE : ces deux isomères n'ont pas pu être séparés en CPV sur l'0V1, leur mélange donne un pic moléculaire important (pic de base) à 184 u.m.a. 0V1/40-150°C/10°C mn<sup>-1</sup> ; D = 5 mn/t<sub>R</sub> = 18:17.

184 (M<sup>+</sup>, 100) ; 155 (60) ; 143 (33) ; 130 (27) ; 129 (49) ; 115 (36) ; 91 (54) ; 79 (52) ; 77 (60) ; 51 (39) ; 41 (35) ; 39 (49).

Remarque : la position de la double liaison sur les cycles a pu être déterminée pour 13a grâce au proton H<sub>b</sub> et pour 13b par la présence en spectrométrie de masse du pic m/z = 130 correspondant à un réarrangement du type Rétro Diels et Alder.

#### (Phényl-2 éthylène-1 yl)-4 cyclohexène-1 14 .

IR : 3080, 3060, 3020, 1650, 1630, 1600, 1575, 970, 740, 750, 700.

RMN <sup>1</sup>H : (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz) : 1,40 à 2,30 (m, 7H) ; 5,70 (s.élargi, 2H) ; 6,22 (d x d, J=6,8Hz et 15,9Hz, 1H) ; 6,39 (d, J=15,9Hz, 1H) ; 7,30 (m, 5H).

Masse : Couplage CPV : 0V1/40-150°C, 10°C mn<sup>-1</sup> ; D = 5 mn/t<sub>R</sub> = 20/48

184 (M<sup>+</sup>, 38) ; 130 (100) ; 115 (24) ; 80 (71) ; 39 (21).

Remarque : La position de la double liaison sur le cycle a été déterminée par la présence en spectrométrie de masse du pic m/z = 130 correspondant à un réarrangement de type Rétro Diels et Alder.

Références

1. J. TSUJI, M. TAKAHASHI et M. MORIKAWA, *Tetrahedron Lett.*, 1965, 4387.
2. Pour revues, voir : a) J. TSUJI, "Organic Synthesis with palladium compounds"  
Springer Verlag Berlin, Fed.Rep.Ger., 1980, et *Topics in Current Chemistry*, 1980, 91, 29.  
b) B.M. TROST, *Tetrahedron*, 1977, 33, 2615 et *Acc.Chem.Res.*, 1980, 13, 385.
- 3.a) B.A. PATEL, J.E. DICKERSON et R.F. HECK, *J.Org.Chem.*, 1978, 43, 5018.  
b) B.A. PATEL, L.C. KAO, N.A. CORTESE, J.V. MINKIEWICZ et R.F. HECK, *J.Org.Chem.*, 1979, 44, 918.
4. R.F. HECK et J.P. NOLLEY Jr., *J.Org.Chem.*, 1972, 37, 2320.
5. J.M. O'CONNOR, B.J. STALLMAN, W.G. CLARK, A.Y.L. SHU, R.E. SPADA, T.M. STEVENSON et H.A. DIECK, *J.Org.Chem.*, 1983, 48, 807.
- 6.a) M. AHMAR, J.J. BARIEUX, B. CAZES et J. GORE, *Tetrahedron*, 1987, 43, 513.  
b) M. AHMAR, B. CAZES et J. GORE, *Tetrahedron*, 1987, 43, 3453.
7. I. SHIMIZU et J. TSUJI, *Chemistry Lett.*, 1984, 233.
8. D.D. BENDER, F.G. STAKEM et R.F. HECK, *J.Org.Chem.*, 1982, 47, 1278.
9. R.C. LAROCK et K. TAKAGI, *Tetrahedron Lett.*, 1983, 24, 3457.
10. R.C. LAROCK et S. VARAPRATH, *J.Org.Chem.*, 1984, 49, 3432.
11. R.C. LAROCK, S. VARAPRATH, H.H. LAU et C.A. FELLOWS, *J.Am.Chem.Soc.*, 1984, 106, 5274.
12. W. FISCHETTI et R.F. HECK, *J.Organomet.Chem.*, 1985, 293, 391.
- 13.a) M. GREEN et R.P. HUGHES, *J.Chem.Soc.Dalton trans*, 1976, 1880.  
b) R.J.G. GODDARD, M. GREEN, R.P. HUGHES et P. WOODWARD, *J.Chem.Soc.Dalton trans*, 1976, 1890.
14. T.A. ALBRIGHT, P.R. CLEMENS, R.P. HUGHES, D.E. HUNTON et L.D. MARGERUM, *J.Am.Chem.Soc.*, 1982, 104, 5369 et réf. citées.
15. J.R. SALAUN, J. CHAMPION et J.M. CONIA, *Org.Synth.* 1977, 57, 36.
16. K.UTIMOTO, M. TAMURA et K.SISIDO, *Tetrahedron*, 1973, 1169.
17. S. ARORA et P. BINGER, *Synthesis*, 1974, 801.
18. R.C. LAROCK, K. TAKAGI, S.S. HERSHBERGER et M.A. MITCHELL, *Tetrahedron Lett.*, 1981, 22, 5231.
19. Les mêmes conclusions viennent d'être tirées d'une étude effectuée simultanément à la suite de notre publication préliminaire :  
W.A. DONALDSON et C.A. BRODT, *Journal of Organomet.Chem.* 1987, 330, C33.
20. Y. HORI, T.A. MITSUDO et Y. WATANABE, *Tetrahedron Lett.*, 1986, 27, 5389.
21. E. KEINAN et M. SAHAI, *J.Chem.Soc., Chem.Commun.*, 1984, 648.
22. W.G. KOFRON et L.M. BACLAWSKI, *J.Org.Chem.*, 1976, 41, 1879.
23. W.C. STILL, M. KAHN et A. MITRA, *J.Org.Chem.*, 1978, 43, 2923.
24. C.G. CARDENAS, *Tetrahedron Lett.*, 1969, 4013.