

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS SUD
CENTRE D'URSAÏ

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

—•—

PAR

Jacques DRDUIN

—*—

ST4/4033.

SUJET DE LA THÈSE :

Sur la double thermocyclisation de cétones diéthyléniques et diacétyléniques

Sur une voie d'accès aux [3.3.3] propellanes fonctionnalisés en 2, 8 et 9.

SOUTENUE LE 16 DÉCEMBRE 1976 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. J. M. CONIA

PRESIDENT

R. GLEITER

H. B. KAGAN

NGUYEN TRONG ANH

F. LEYENDECKER

EXAMINATEURS

A Monsieur le Professeur J.M. CONIA

A ma mère

Ce travail a été effectué au Laboratoire des Carbocycles sous la direction de Monsieur le Professeur J.M. CONIA, qui m'a fait l'honneur de présider la soutenance de cette thèse, ce dont je le remercie. Je tiens également à lui exprimer ma reconnaissance pour ses encouragements et sa constante disponibilité.

J'adresse mes remerciements à Monsieur le Professeur - Docteur R. GLEITER, à Monsieur le Professeur H.B. KAGAN, à Monsieur NGUYEN TRONG ANH, Maître de Recherche au C.N.R.S. et à Monsieur F. LEYENDECKER, Chargé de Recherche au C.N.R.S. qui ont bien voulu témoigner de l'intérêt de ce travail en acceptant de faire partie du jury.

L'aide de Madame MANDVILLE et l'amitié de mes camarades m'ont été très précieuses, je les en remercie.

PLAN

	page
INTRODUCTION	I
<u>PREMIERE PARTIE</u>	
CHAPITRE I - DOUBLES THERMOCYCLISATION DE DIENONES. PHENOMENES DE COMPETITIVITE	7
I - Synthèse des diènonnes	7
II - Comportement thermique de la tridécadiène-1,12 one-7	9
III - Comportement thermique de l'undécadiène-1,10 one-6	11
IV - Comportement thermique de la dodécadiène-1,11 one-6	11
V - Comportement thermique de la diméthyl-6,8 tridécadiène-1,12 one-7	12
CHAPITRE II - SYNTHÈSE D'ACÉTYL-3a PERHYDROPENTALÈNES. TENTATIVES D'ACCÈS AU SQUELETTE HYDRIN- DANE	16
I - Synthèse des diènonnes	17
II - Synthèse d'acétyl-3a perhydropentalènes	19
III - Comportement thermique de la dodécadiène-7,11 one-2	23
IV - Conclusion	24
CHAPITRE III - SYNTHÈSE ET COMPORTEMENT THERMIQUE DE DIENEDIONES SYMÉTRIQUES	28
I - Synthèse des diènediones	28
II - Comportement thermique de l'undécadiène-1,10 dione-5,7	30
III - Comportement thermique de la tridécadiène-1,12 dione-6,8	37
IV - Conclusion	37

DEUXIEME PARTIE - DOUBLE THERMOCYCLISATION DE DIALCE-
NYL- (ET ALCYNYL)-3,3 CYCLOPENTANONES :
SYNTHESE EN SERIE PROPELLANIQUE

INTRODUCTION	39
CHAPITRE I - LA DOUBLE THERMOCYCLISATION, MODE D'ACCES AUX [3.3.3] PROPELLANES FONCTIONNALISES EN 2,8 ET 9	42
I - Réactions modèles	42
II - Méthodes de synthèse des cyclopentanones dialkylées en 3	47
III - Comportement thermique de la bis (butyne-3'yl) -3,3 cyclopentanone	57
IV - Conclusion	59
CHAPITRE II - SYNTHESE DE [3.3.3] PROPELLANES IDENTIQUE- MENT FONCTIONNALISES EN 2,8 ET 9	62
I - [3.3.3] propellatrione-2,8,9	62
II - Méthylène-9 [3.3.3] propelladione-2,8	68
III - Triméthylène-2,8,9 [3.3.3] propellane	69
IV - Tricyclo [O.3.3.3] trispiro 2 ² .2 ⁸ .2 ⁹ heptadécane	70
CHAPITRE III - HOMOCONJUGAISON DANS LES PROPELLANES FONCTIONNALISES EN 2,8 ET 9 PAR DES DOUBLES LIAISONS C=C OU C=O	
Spectres photoélectroniques	72
I - [3.3.3] propellatrione-2,8,9	74
II - Méthylène-9 [3.3.3] propelladione-2,8,9	77
III - Triméthylène-2,8,9 [3.3.3]propellane	79
IV - Diméthylène-8,9 [3.3.3] propellanone-2	
V - Conclusion	83
Tentatives d'assignation des différentes transitions dans les spectres UV de ces propellanes	85
I - Triméthylène-2,8,9 [3.3.3]propellane	86
II - [3.3.3] propellatrione-2,8,9	87
III - Méthylène-9 [3.3.3] propelladione-2,8	90
IV - Diméthylène-8,9 [3.3.3] propellanone-2	91
V - Conclusion	93

PARTIE EXPERIMENTALE

94

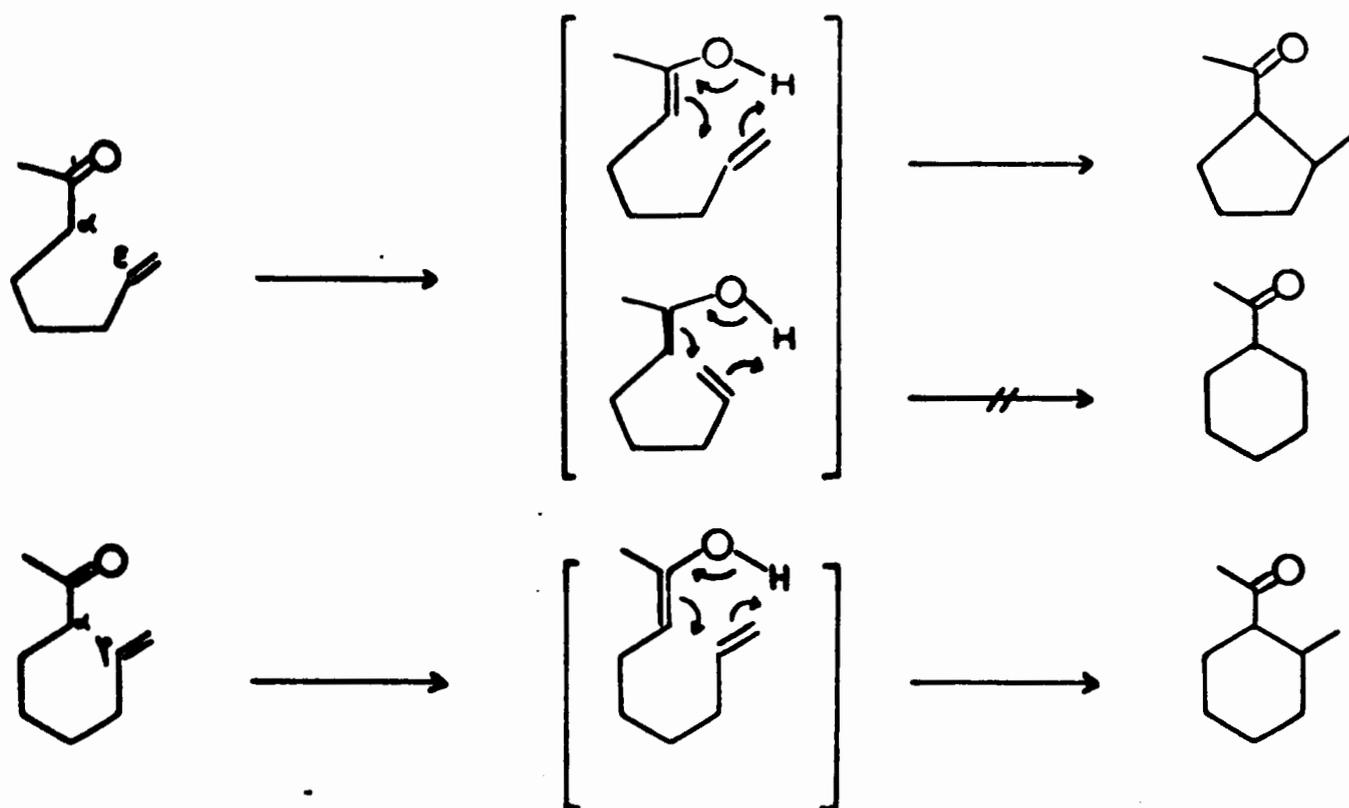
CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

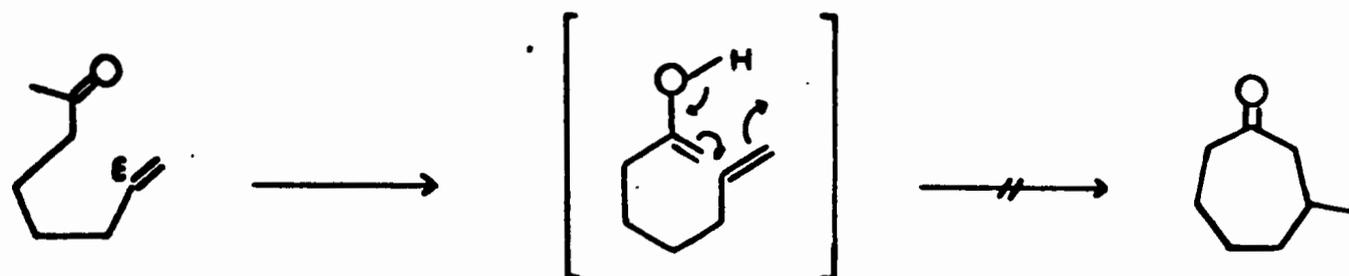
— —

INTRODUCTION - BUT ET PLAN DES TRAVAUX

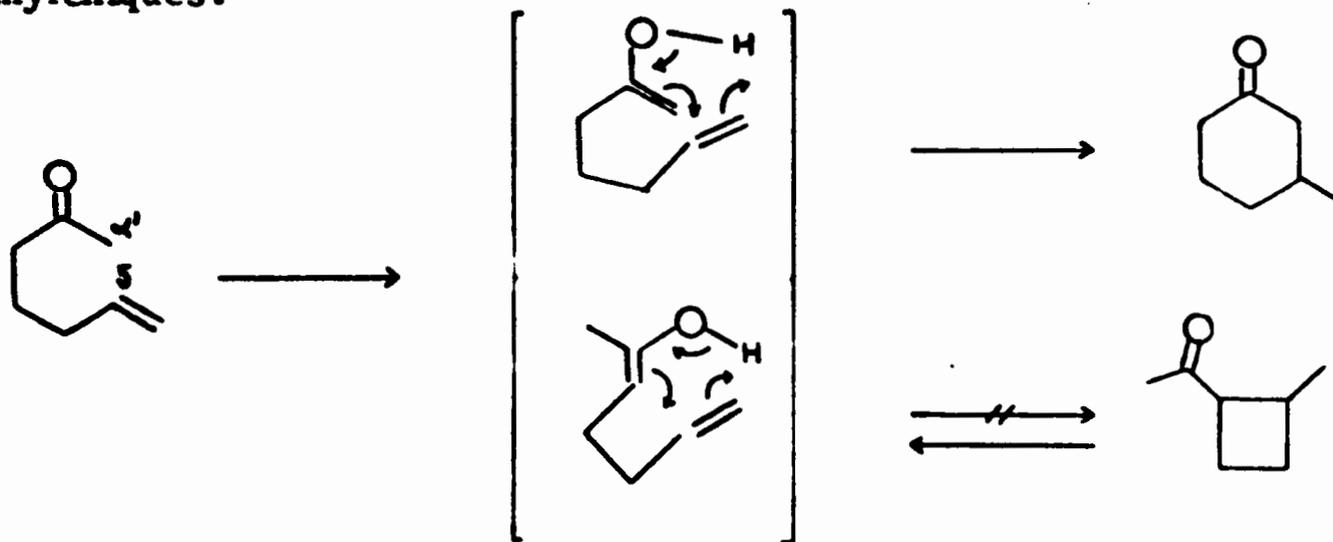
La cyclisation revêt en synthèse organique une importance considérable et toute nouvelle méthode dans ce domaine est la bienvenue, surtout si elle est régiosélective (une seule taille de cycle est formée) et, éventuellement, stéréosélective. Il en est bien ainsi de la cyclisation thermique des cétones non saturées (1) : elle est concertée (2) et régiosélective, le sens de l' "addition" sur la double liaison éthylénique est toujours le même ; l'hydrogène de l'énol est transféré sur le carbone terminal de la double liaison. Les cétones ϵ -éthyléniques, par exemple, conduisant uniquement à des cyclopentylcétones, tandis que les cétones δ -éthyléniques conduisent



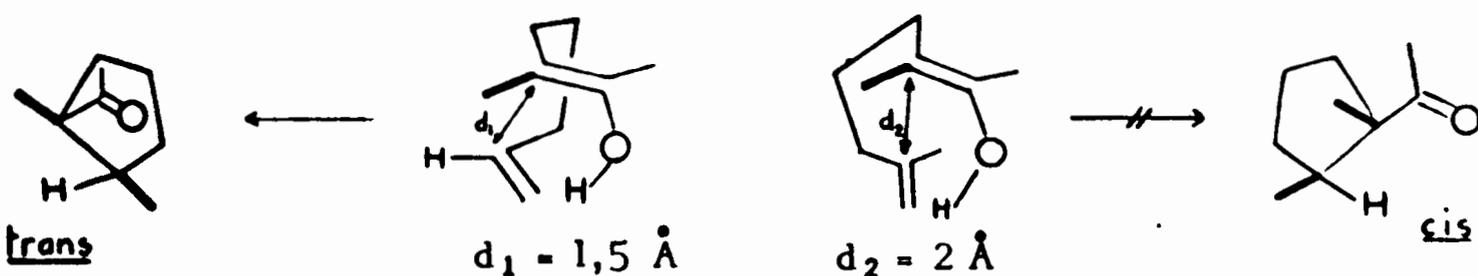
aux cyclohexylcétones. Cette régiosélectivité est analogue à celle observée dans la réaction de Diels et Alder (3). Par ailleurs, la formation de cycloheptanones ou de cyclooctanones à partir des cétones ϵ et δ -éthyléniques, sans aucun doute défavorisée du point de vue entropique, n'est pas observée.



De même la formation de cyclobutylcétones, peu vraisemblable du point de vue énergétique, n'est pas observée (4). Le chauffage de ces dernières, par contre, conduit aux cyclohexanones, via les cétones δ -éthyléniques.

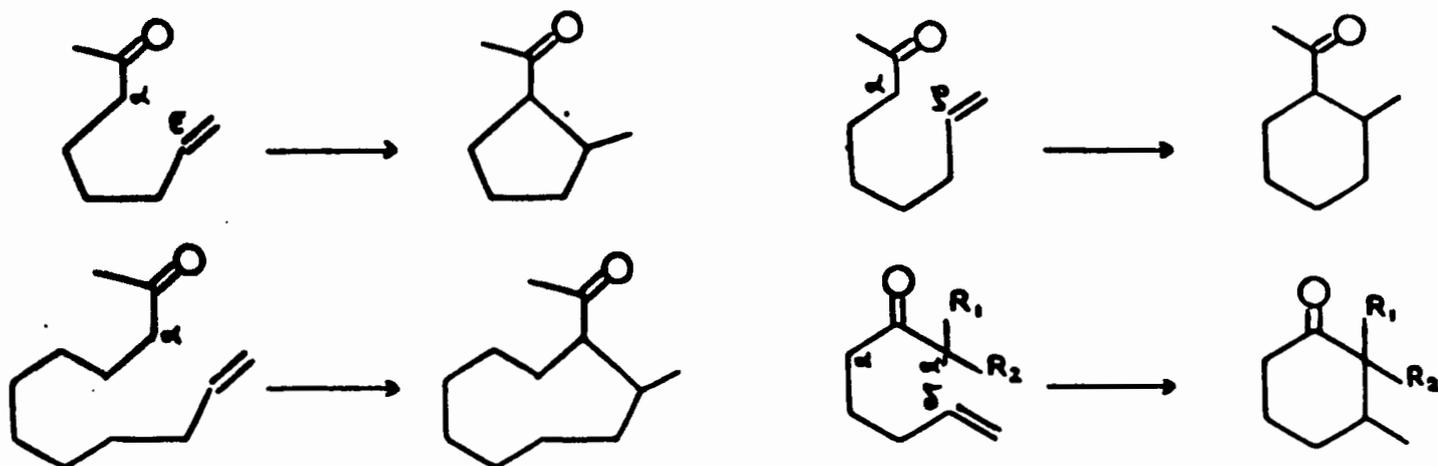


La stéréosélectivité de la cyclisation des cétones ϵ -éthyléniques est régie conjointement par la nature du mécanisme et la faible longueur de la chaîne : la configuration trans du seul acylcycloane formé provient de



la géométrie la plus favorable de l'énol originel où l'approche des centres qui vont se lier est la plus facile.

La monocyclisation thermique des cétones non saturées, en α du carbonyle, a été très largement étudiée par Conia et ses collaborateurs (5), ainsi que la cyclisation de cétones γ , δ ou ϵ -éthyléniques en α' du carbonyle (4), (5) : la formation de cyclohexanones, à partir de cétones δ -éthyl-



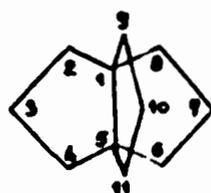
léniques, est favorisée par la présence de substituants en α' du carbonyle, tandis que ceux en α la rendent difficile (4).

But des travaux et plans

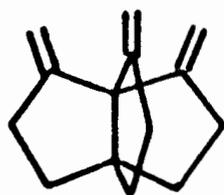
La première partie de ce travail examine les possibilités d'extension de la thermocyclisation aux doubles cyclisations de cétones diéniques linéaires variées.

Les résultats très intéressants de cette étude nous ont incité à appliquer la double thermocyclisation à des diénones monocycliques, dans le but d'édifier des squelettes tricycliques.

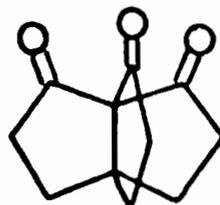
La deuxième partie de ce travail expose la synthèse, à partir des di(butène-3yl)-3,3 et di(butyne-3yl)-3,3 cyclopentanones, de [3.3.3] propellanes fonctionnalisés en 2,8 et 9 : le triène, la trione et le spirane



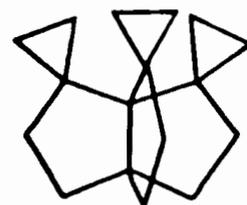
tricyclopropanique ci-dessous, pour lesquels on essaiera de préciser le degré



triméthylène-2,8,9 [3.3.3]
propellane



trioxo-2,8,9 [3.3.3]
propellane



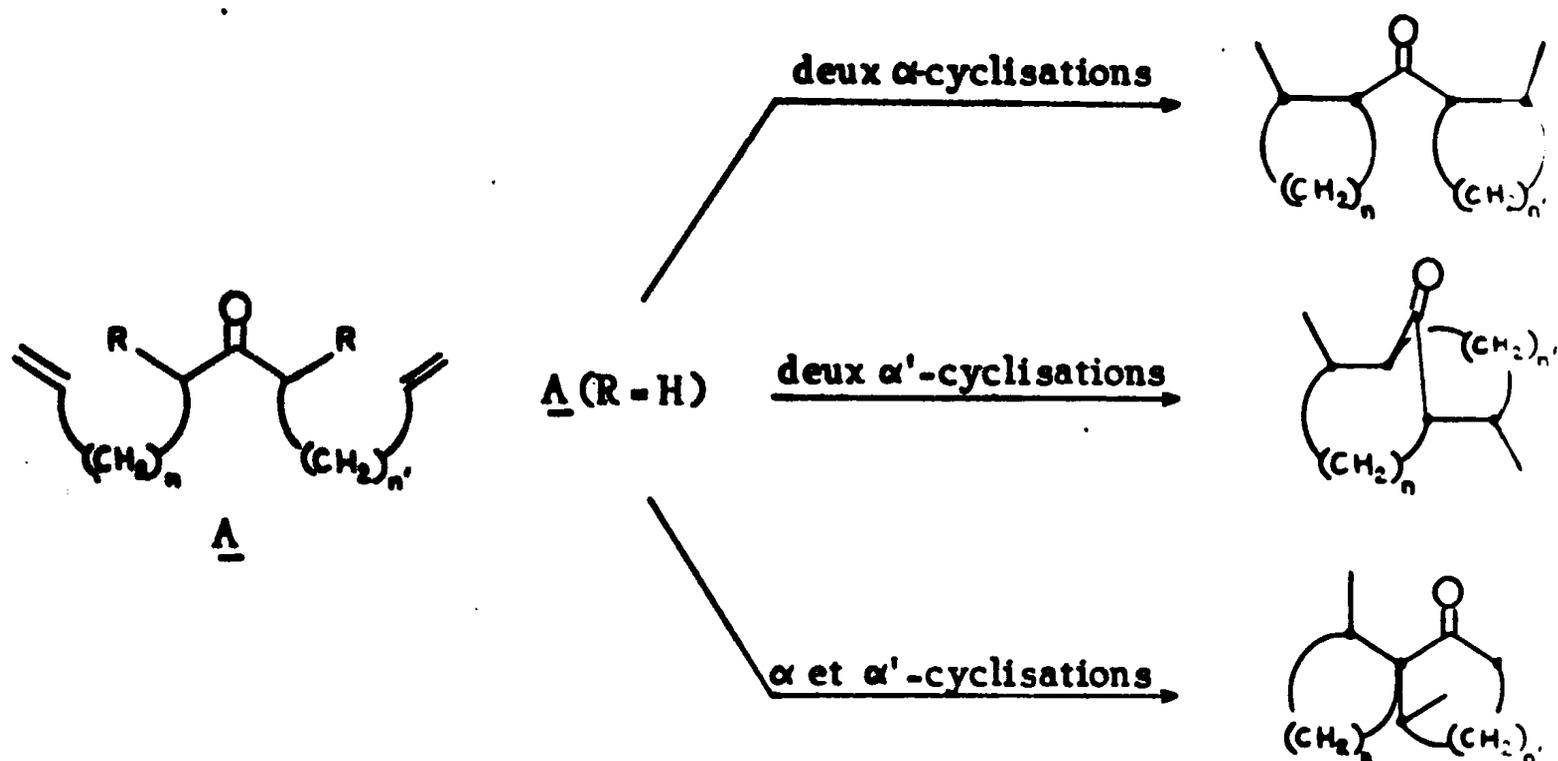
tricyclo[0.3.3.3]trispirane
[2².2⁸.2⁹] heptadécane

d'interaction à travers l'espace entre les diverses fonctions, à l'aide des données spectrales.

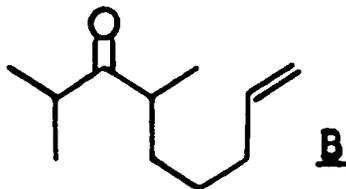
Première partie :

— dans un premier chapitre, on exposera :

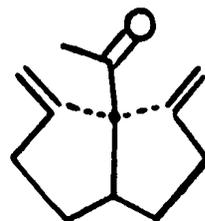
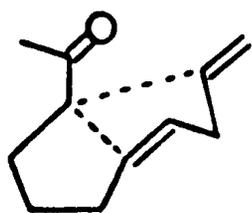
- 1) les possibilités de cyclisation thermique de diénones de type \underline{A} (R = H) (n = 2,3) (n' = 2,3).



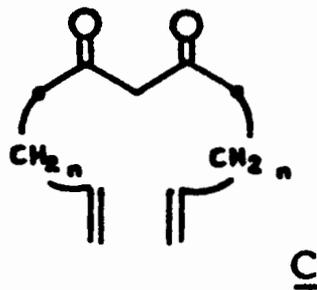
2) le cas d'une diènone \underline{A} ($R = CH_3, n = n' = 3$) difficilement éno-lisable, dont le comportement sera comparé à celui de la cétone \underline{B} .



- dans un deuxième chapitre, on examinera le comportement thermique de l'undécadiène-7,10 one-2 et de la (butène-3yl)-4 octène-7 one-2, voie d'accès à divers acétylperhydropentalènes.



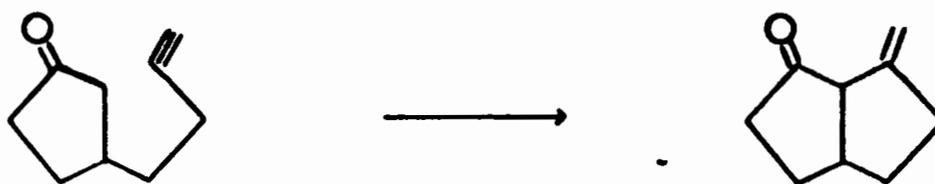
- un troisième chapitre, enfin, traitera du comportement thermique de diènediones facilement éno-lisables ($\underline{C}, n = 1, n = 2$), voie d'accès à des spirodiones difficilement préparables autrement.



Deuxième partie :

- Dans un premier chapitre, on exposera

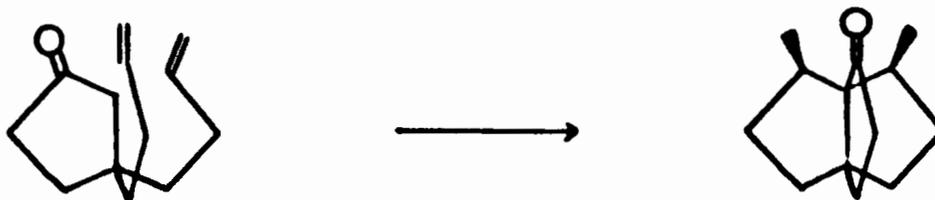
- Une réaction modèle de cyclisation d'ynone sur la (butyne-3yl)-3 cyclopentanone



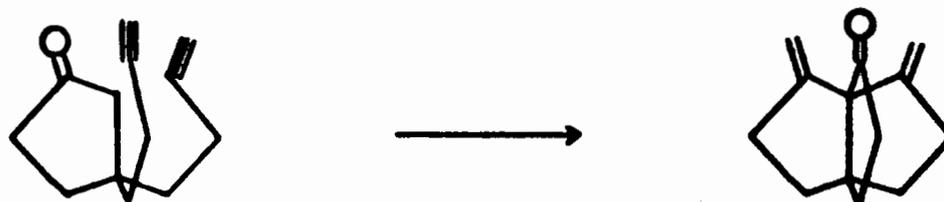
- deux méthodes générales, dont l'une originale, de synthèse de cyclopentanones disubstituées en 3,

- le comportement thermique des diénones et diyrones ainsi synthétisées :

- la di (butène-3yl) -3,3 cyclopentanone :

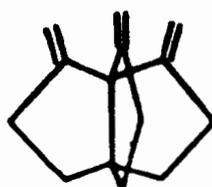


- la di (butyne-3yl) -3,3 cyclopentanone :

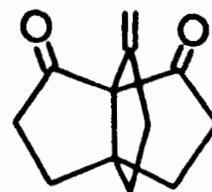
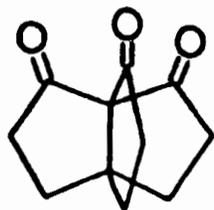


- Un deuxième chapitre traitera de

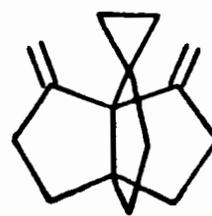
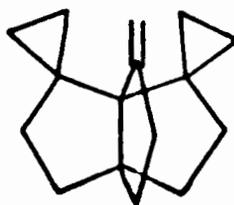
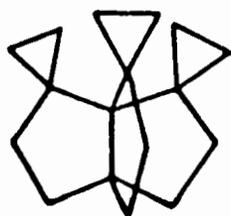
- la synthèse du triène dérivé :



- quelques voies d'accès à la trione correspondante ainsi qu'à l'enedione obtenue simultanément dans certains essais,



- la synthèse du tricyclo [0.3.3] trispiro [2².2⁸.2⁵] heptadécane ainsi que celle des produits de mono et de diméthylénation du triène.

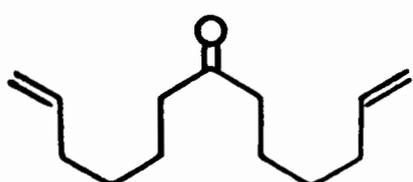


Dans un troisième chapitre, enfin, on examinera quelques propriétés spectrales et physicochimiques des divers propellanes préparés.

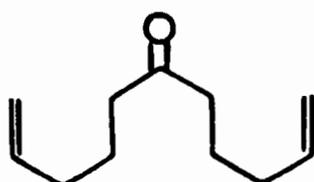
CHAPITRE I

DOUBLES THERMOCYCLISATIONS DE DIENONES - PHENOMENES DE COMPETITIVITE

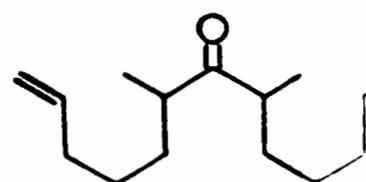
La possibilité de réaliser des doubles cyclisations thermiques a été étudiée tout d'abord à partir de diénones aliphatiques symétriques : la tridécadiène-1,12 one-7 (1), l'undécadiène-1,10 one-6 (2), la diméthyl-6,8 tridécadiène-1,12 one-7 (3).



1



2

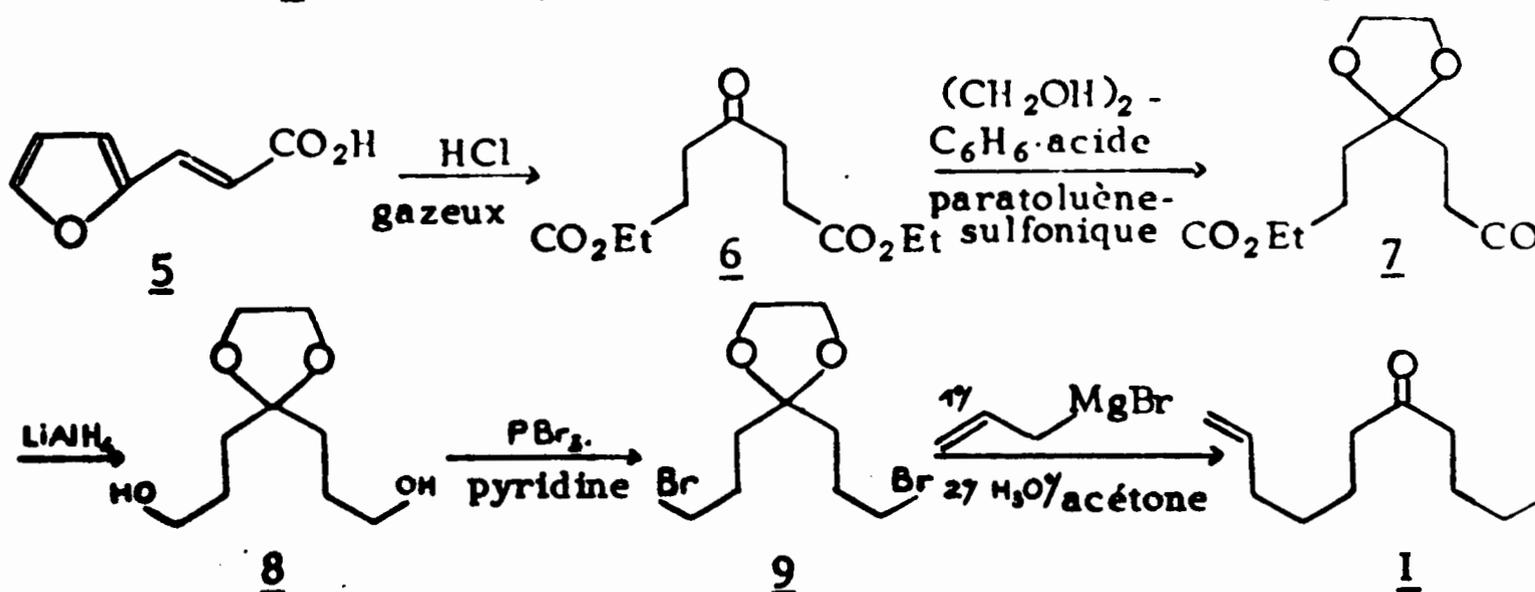


3

I - Synthèse des diénones

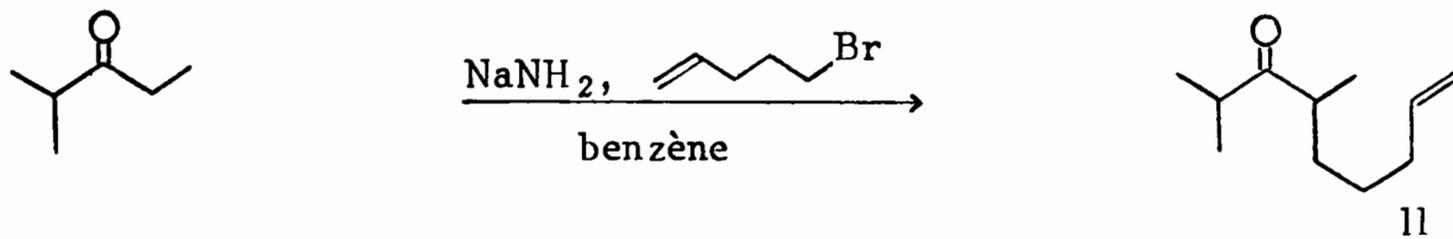
1) Tridécadiène-1,12 one-7 (1)

Cette cétone a été obtenue par action du magnésien du bromo-3 propène-1 sur le bis (bromo-3' propyl)-2,2 dioxolanne-1,3 (9). Ce dernier a été préparé par une suite de réactions classiques à partir du (propène-1 olque-3 yl)-2 furanne 5 (6). Après ouverture oxydante de cycle furannique par action d'HCl sec (6), le cétodiester 6 est cétalisé (7) et l'acétal 7 réduit en diol 8 par LiAlH_4 , puis converti en le dibromure correspondant (9)



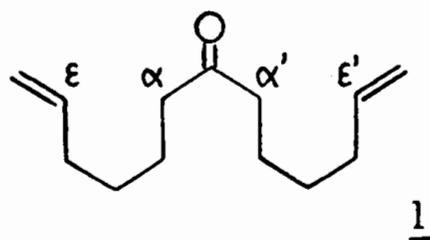
4) Synthèse de la diméthyl-2,2 nonène-8 one-3 (11)

La méthyl-2 pentanone-3 commerciale est alkylée dans les mêmes conditions que la cétone 10.

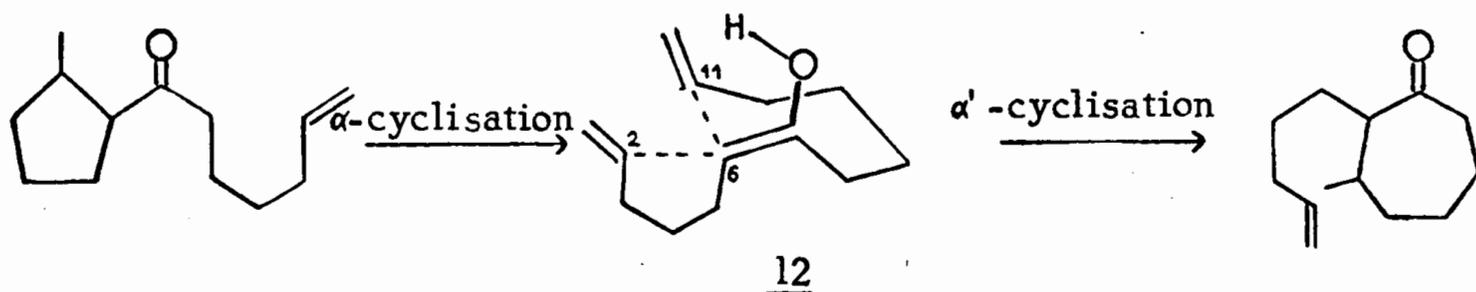


La cétone ϵ -éthylénique 11 est obtenue avec un rendement de 60%. Les caractéristiques spectrales sont en accord avec sa structure (voir partie expérimentale).

II - Comportement thermique de la tridéca-1,12 diène-7 one-1



On doit s'attendre, a priori, à une première α -cyclisation en cyclopentylcétone, via l'énol 12 par formation d'une liaison entre les carbones 2 et 6; l' α' -cyclisation, en cycloheptanone, par formation d'une liaison entre



les carbones 11 et 6 de l'énol est peu vraisemblable.

Résultats :

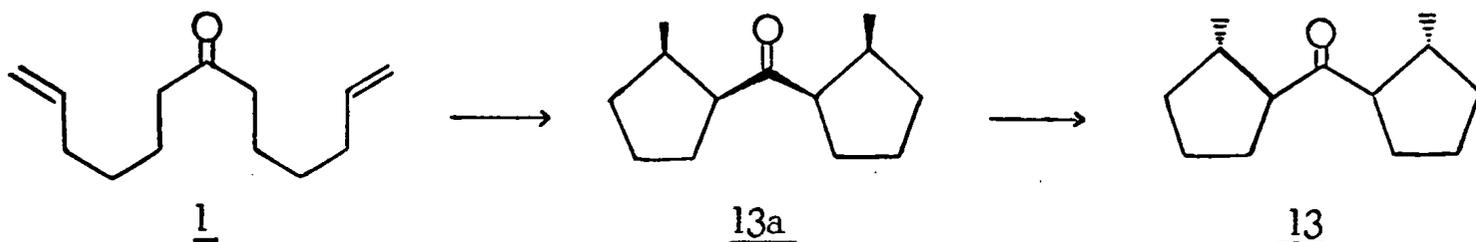
Chauffée en ampoule scellée la diénone 1 reste soit inchangée, soit se résinifie à mesure que l'on prolonge le temps de chauffage, ou que l'on augmente la température.

Par contre, après chauffage en phase vapeur à 370° pendant 3 heures l'analyse chromatographique du thermolysat, dont les spectres (IR et de RMN) indiquent la disparition des protons oléfiniques, révèle la formation de trois produits : A, B, C, élués dans cet ordre. Les produits A et B recueillis et chauffés séparément dans les mêmes conditions que 1 se convertissent

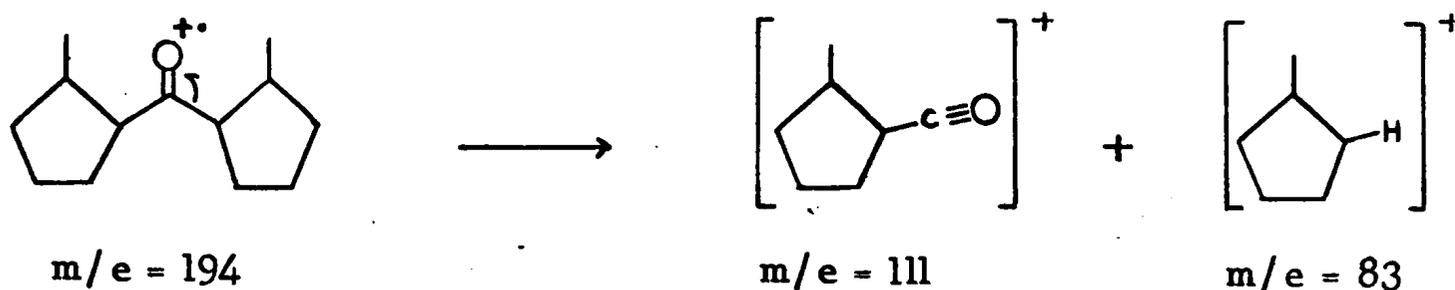
totallement en le produit C. Enfin un chauffage de la diènone 1 à 370° pendant six heures ne conduit plus qu'au seul produit C avec un rendement voisin de 90%.

De ces faits expérimentaux il ressort que les composés A, B et C ne peuvent correspondre qu'à un même squelette, et celui-ci doit pouvoir s'isomériser par chauffage. Seule la structure dicyclopentyl cétone 13a répond à cette exigence. Le produit C purifié par chromatographie de phase vapeur sur colonne Ucon Polar, présente en solution dans CCl₄ un spectre de RMN où l'on note la présence d'un doublet de méthyle centré à $\delta = 0,98$ ppm ($J = 7$ Hz) et dont l'aire est dans le rapport 3/8 avec celle des autres signaux de protons.

Ceci conduit à penser que la diènone 1 a subi deux α -cyclisations symétriques en le produit cinétique normal de la réaction, la cétone 13a, qui via deux énoisations successives s'épimérise en la trans, trans bis (méthyl-2 cyclopentyl) cétone 13 - produit thermodynamiquement le plus stable -.



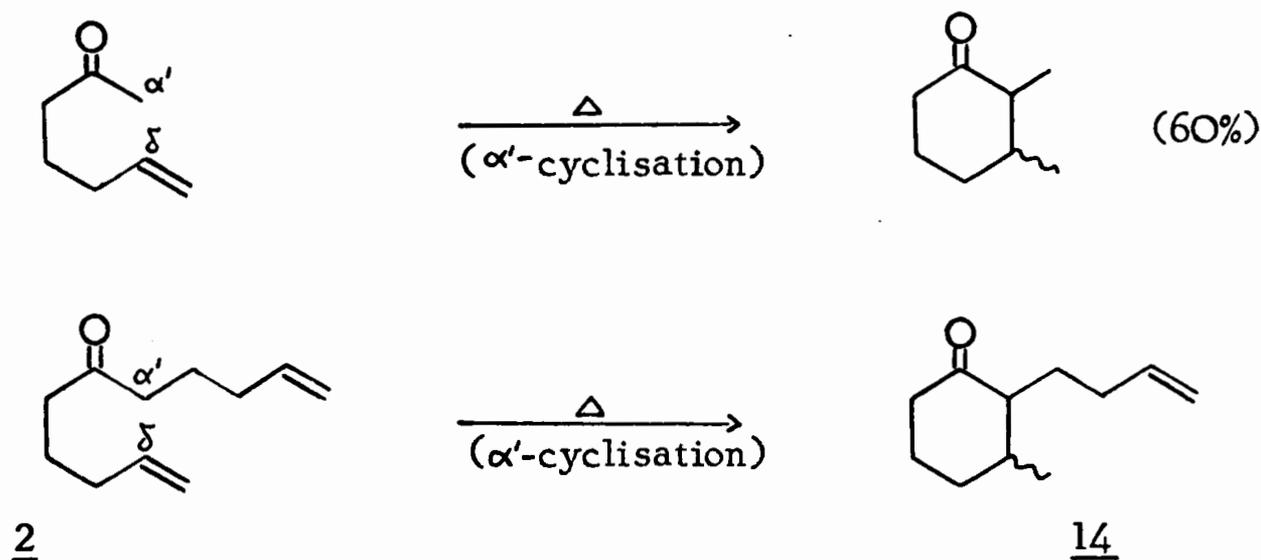
Ceci reflète bien les faits expérimentaux rencontrés en C.P.V. : les pics A et B doivent correspondre aux produits cinétiques et de monoépimérisation, qui par chauffage prolongé se transforment en le produit thermodynamique 13. Les dernières confirmations de la structure de 13 viennent, d'une part de la comparaison de son spectre de RMN avec celui du trans méthyl-2 acétylcyclopentane et, d'autre part de sa fragmentation en spectrographie de masse : Un composé tel que 13 doit présenter un signal de méthyle proche de celui du trans méthyl-2 acétylcyclopentane. Les valeurs respectives 0,98 et 1,01 ppm sont en bon accord. (Comparées à celle du cis méthyl-2 acétylcyclopentane : δ CH₃ = 0,81 ppm (2)). Le composé 13 de par sa symétrie doit présenter un spectre de masse relativement simple. A basse tension, il donne effectivement un spectre à trois pics : le pic moléculaire, $m/e = 194$, et deux autres $m/e = 111$, $m/e = 83$ aisément interprétés par une simple rupture α .



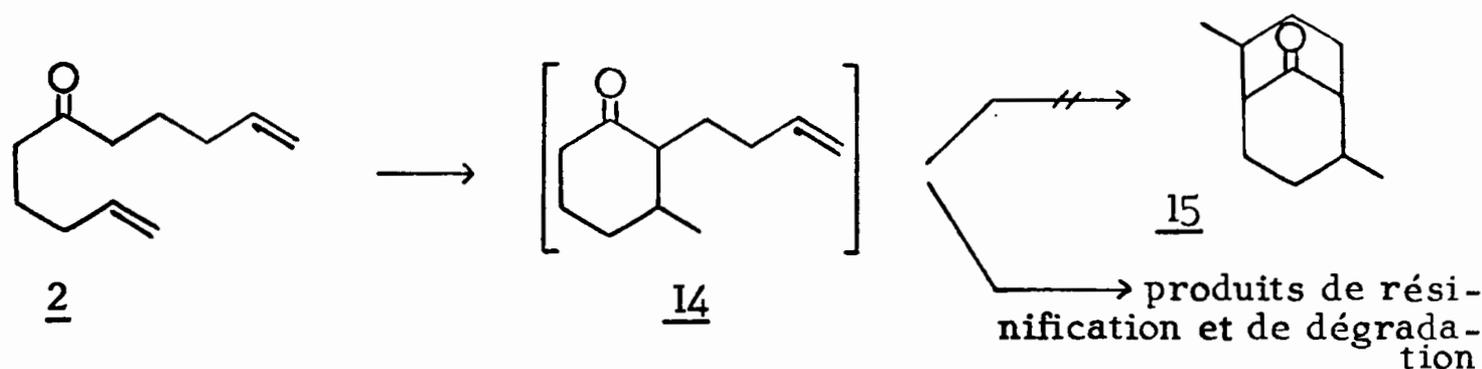
Ceci constitue un excellent exemple de double thermocyclisation et son aisance (rendement en produit cyclisé voisin de 90%) laisse espérer un comportement voisin pour des squelettes analogues.

III - Comportement thermique de l'undécadiène-1,10 one-6 (2)

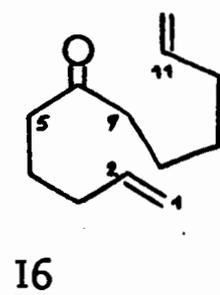
On pouvait, à priori, attendre de la δ -éthylénique cétone 2 un comportement thermique analogue à celui de la mono-énone correspondante (4b), à savoir la formation d'une cyclohexanone : la (butène-3) yl-2, méthyl-3



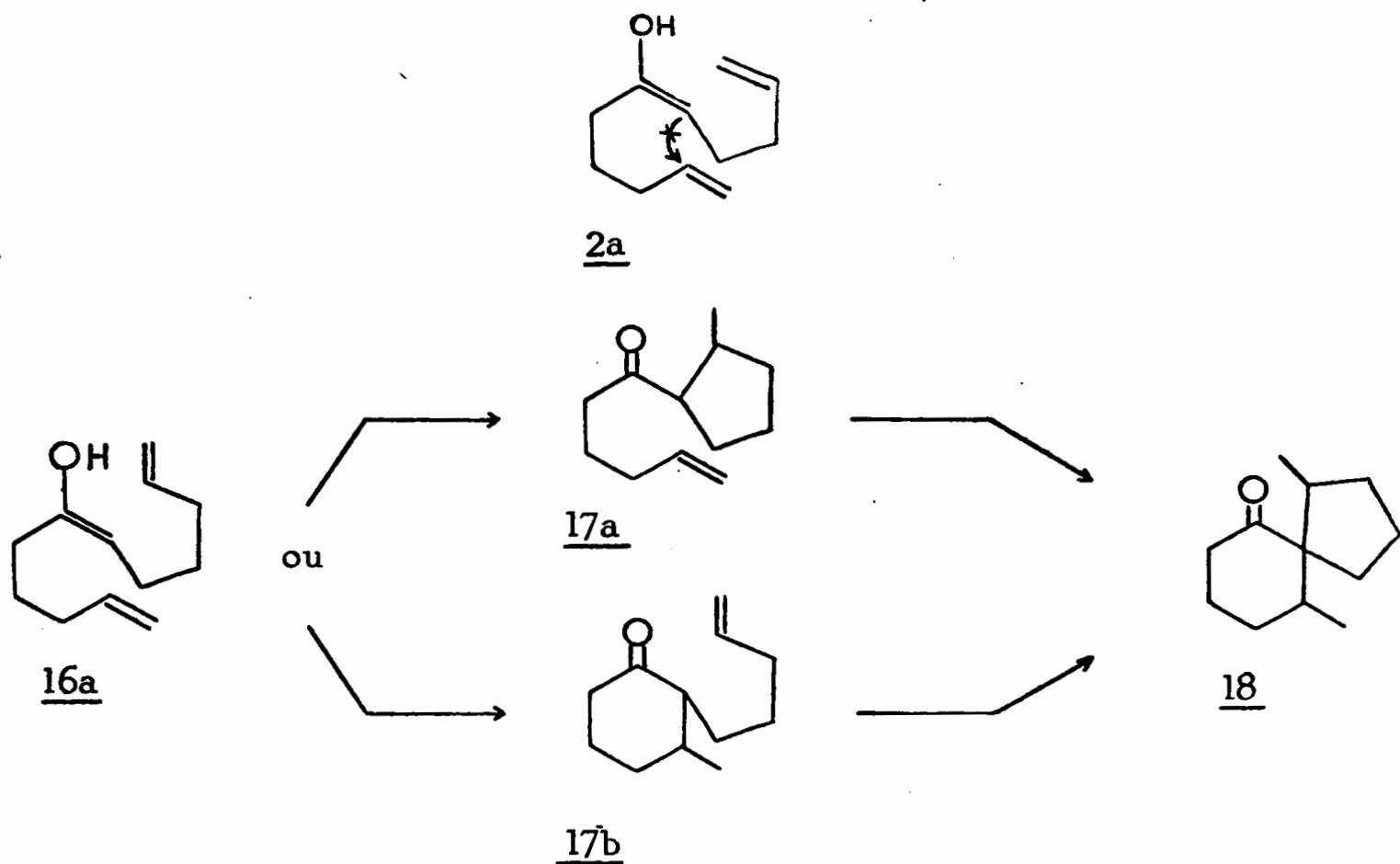
cyclohexanone 14, par α' -cyclisation. Comme il a été constaté dans ce laboratoire (13) que la mono-énone linéaire, par chauffage en tubes scellés, se résinifie, c'est l'étude en phase vapeur que nous avons faite, dans la zone de température où l' α' -cyclisation en cyclohexanone peut se faire : 350-380° (4b). Or, tous les essais effectués n'ont conduit qu'à des échecs.



IV - Comportement thermique de la dodécadiène-1,11 one-6 (16) : Compétition entre α -cyclisation d'une chaîne ε -éthylénique et α' -cyclisation d'une chaîne δ -éthylénique.



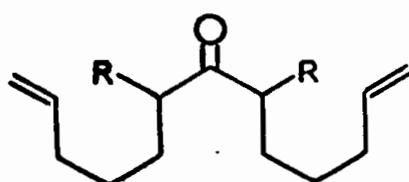
On sait que par chauffage de la diènone 16, dans ce laboratoire (4b), on a obtenu la diméthyl-1,10 spiro 4,5 décanone-6 (18) (deux isomères prépondérants sur les quatre possibles). Il est clair que le cycle cyclohexanone de 18 résulte d'une α' -cyclisation entre les carbones 2 et 7 de la chaîne δ -éthylénique et le cycle en C₅, d'une α -cyclisation entre les carbones 7 et 11 de la chaîne ϵ -éthylénique. N'ayant pu isoler la cétone monocyclique intermédiaire, les auteurs n'ont pas déterminé l'ordre dans lequel les deux cyclisations prennent place. La formation du premier cycle, par l'un ou l'autre des processus, met d'ailleurs en jeu le même énol 16a. Or, comme nous avons constaté dans le chapitre précédent la non cyclisation de la diènone 2 dont l'énol 2a est comparable à l'énol 16a, on peut raisonna-



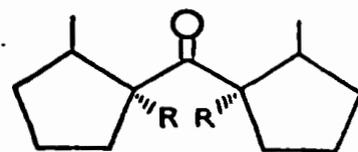
blement penser que la cyclisation de 16 a lieu via la cyclopentylcétone 17a, et non via la cyclohexanone 17b.

V - Comportement thermique de la diméthyl-6,8 tridécadiène-1,12 one-7 (3) Importance de l'énolisation

La diènone 3 ne diffère de 1 que par la présence de deux méthyles en α et α' du carbonyle.



1 : R = H
3 : R = CH₃



19 : R = CH₃

On peut donc attendre, à priori, une double α -cyclisation de 3 conduisant à la dicyclopentylcétone 19.

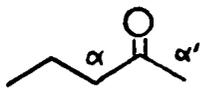
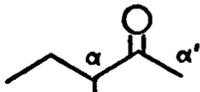
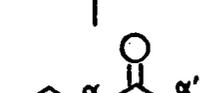
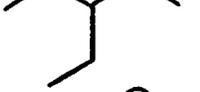
Résultats

Chauffée en ampoules scellées, cette cétone reste soit inchangée, soit se résinifie à mesure que l'on augmente la température ou que l'on prolonge le temps de chauffage.

De même les chromatogrammes de divers thermolysats obtenus par chauffage en phase vapeur montrent soit la présence du produit de départ uniquement (335° - 4h), soit la présence de celui-ci et d'une proportion très importante de fractions légères non identifiées (360° - 15h30mn ou 335° - 36h). Les spectres de RMN de ces échantillons ne comportent d'ailleurs aucun singulet de méthyle.

La non cyclisation de 3 peut provenir, entre autres, d'une énolisation défavorisée, d'une trop forte compression stérique dans l'état de transition interdisant l'"ene reaction", ou d'une trop grande fragilité de la molécule de départ, ou de la molécule cyclisée.

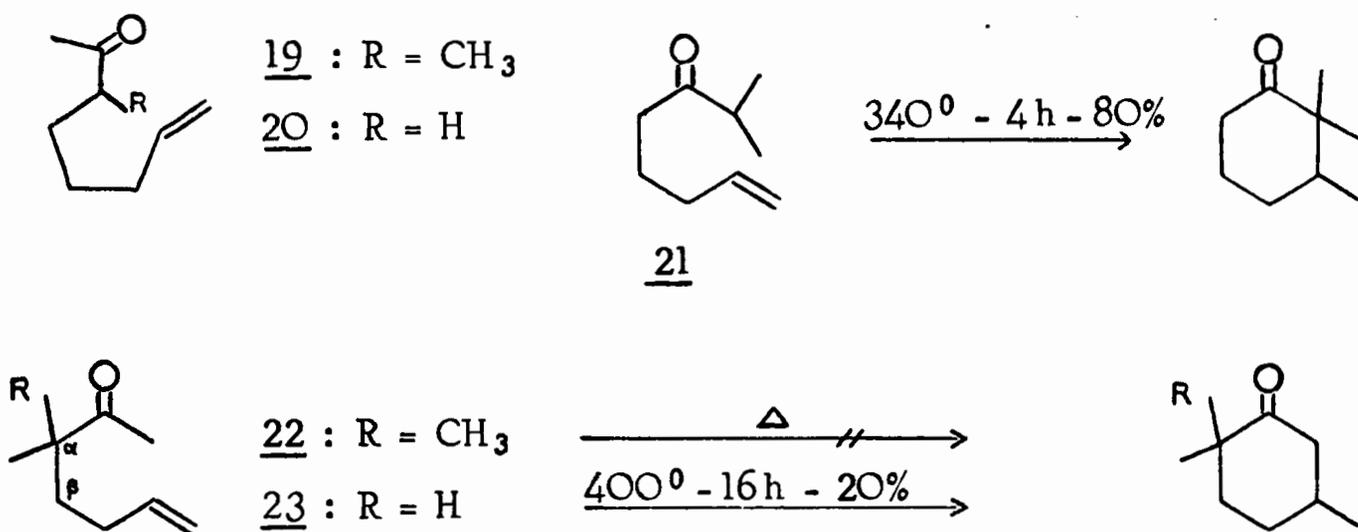
On sait que la formation acido-catalysée de l'énol (étape lente de la thermocyclisation dans les enceintes en verre pyrex (13) dont l'origine serait ici un effet de paroi) de méthylcétones ramifiées est ralentie du côté de la chaîne au fur et à mesure que son degré de ramification en α augmente, comme l'indique le tableau ci-dessous, dans lequel sont mentionnées les vitesses d'échange par le deutérium des protons en α et α' du carbonyle, pour des méthylcétones diversement ramifiées (14).

Cétones	Vitesse relative d'échange H/D	
	en α	en α'
	$v_1 = 1$	$v'_1 = 0,63$
	$v_2 = 0,14$	$v'_2 = 0,75$
	$v_3 = 0,077$	$v'_3 = 0,64$
		$v'_4 = 0,77$

Vitesses relatives d'échange par le deutérium des protons en α et α' du carbonyle (selon Rappe et Sachs (14)).

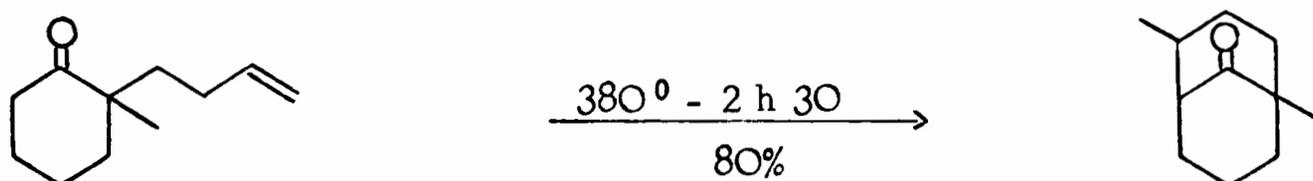
Solvant : Dioxanne - D_2O . Catalyseur : acide deutérochlorhydrique (solution 0,15 M de DCI dans D_2O).

Le rapport des vitesses d'énolisation du côté de la chaîne pour les deux premières cétones est de l'ordre de 1/7. Cependant, la méthyl-3 octène-7 one-2 (19) se cyclise à 100% comme l'octène-7 one-2 (20). Et d'autres résultats obtenus dans ce laboratoire suggèrent que la difficulté d'énolisation de 3 n'est pas nécessairement la raison principale de l'échec constaté : par exemple, la méthyl-2 octène-7 one-3 (21) se cyclise avec un excellent rendement (80%) (4b), tandis que les diméthyl-3,3 heptène-6 one-2 (22) et méthyl-3 heptène-6 one-2 (23) (4b), très rapidement énolisables en α' ne donnent que peu, ou pas de produit cyclisé ; la principale réaction étant alors la rupture de la liaison $C_{\alpha} - C_{\beta}$ (avec formation de butadiène).



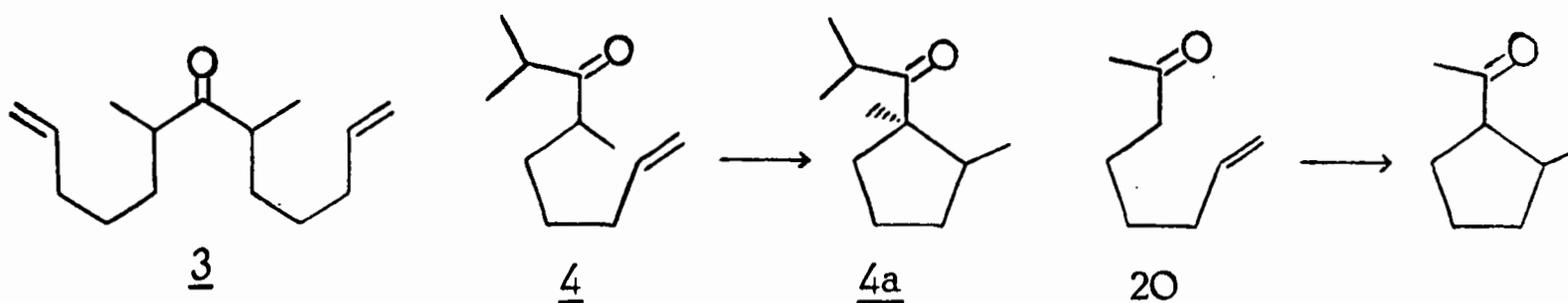
L'échec d'une tentative de cyclisation de 3 en présence d'un catalyseur d'énolisation, l'hydroxy-2 pyridine, dans laquelle la diénone et l'acide furent retrouvés inchangés, semble étayer ce raisonnement.

On pourrait incriminer aussi un encombrement stérique excessif qui rendrait impossible une approche optimale des divers centres réactionnels de 3 et 22, mais la cyclisation de la méthyl-2 (butène-3) yl-2 cyclohexanone (15), vient à l'encontre d'une telle hypothèse. Il faut reconnaître que la non



cyclisation de 3 surprend ; afin de préciser le rôle de l'énolisation dans cet échec, nous avons étudié le comportement thermique d'une monoénone de structure diisopropylique, analogue à celle de 3, à savoir la diméthyl-2,4 nonène-8 one-3 (4). En tube scellé, à 370⁰, 4 ne disparaît totalement qu'après 6h de chauffage (50% au bout de 2h). Le rendement en produit

cyclisé 4a n'est alors que de 15 à 20%. Or, dans les mêmes conditions de chauffage l'octène-7 one-2 (20) est cyclisée en une demi-heure avec un



rendement de 100% (1). L'énone 4 se cyclise donc beaucoup moins vite que l'octène-7 one-2 (20) et se dégrade fortement. Ce résultat confirme le précédent (non cyclisation de 3) et démontre que ces échecs sont attribuables à la structure diisopropylcétone. D'ailleurs, l'énolisation acido-catalysée de la diisopropylcétone elle-même, à cause de la compression stérique, est très lente ainsi que l'indique le tableau ci-dessous (16). 11

Cétone	Vitesse relative d'énolisation
Acétone	1
Diéthylcétone	0,96
Diisopropylcétone	0,064
Solvant : H ₂ SO ₄ 0,1 ou 0,5 M	
Vitesses relatives d'énolisation de quelques cétones selon Dubois et Toullec (16).	

n'est donc pas étonnant que les cétones 3 et 4, plus encombrées encore que la diisopropylcétone, ne se cyclisent pas parce qu'elles sont particulièrement rétives à l'énolisation.

En résumé la double thermocyclisation constitue une bonne voie d'accès aux spiro [4.5]décanones-6 à partir des diénones pouvant donner successivement une α et une α' -cyclisation ; la double α -cyclisation constitue par ailleurs une excellente méthode de synthèse des dicyclopentylcétone, à partir de diénones linéaires dont la synthèse est particulièrement rapide.

CHAPITRE II

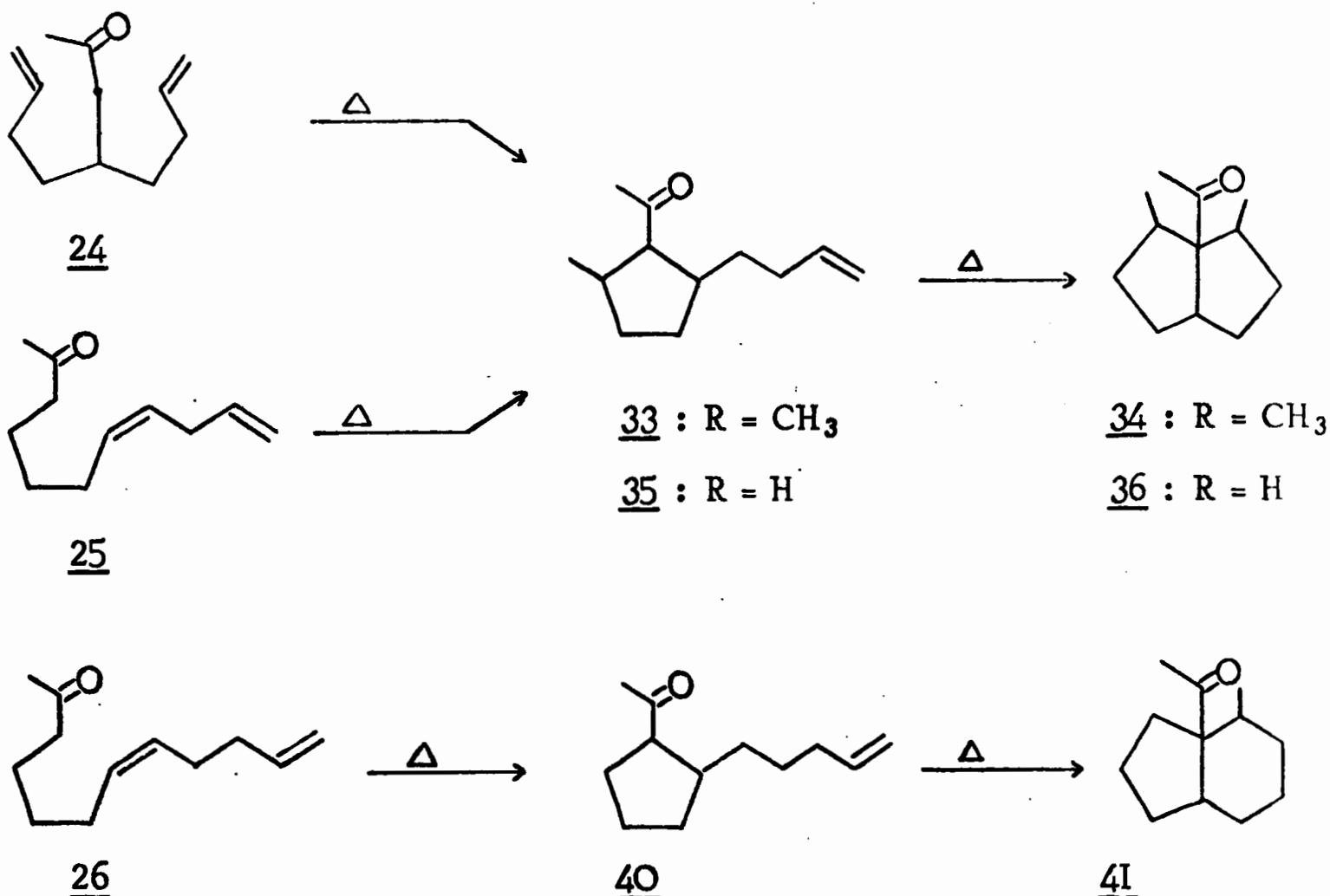
SYNTHESE D'ACETYL-3a PERHYDROPENTALENES 34, 36. TENTATIVE D'ACCES AU SQUELETTE HYDRINDANE 41.

La double cyclisation, par simple chauffage, d'une diènone convenable ayant été montrée réalisable, nous avons tenté d'appliquer cette méthode à la synthèse directe de cétones bicycliques.

Les trois diènones retenues sont :

- la (butène-3'yl)-4 octène-7 one-2 (24),
- l'undécadiène-7,10 one-2 (25),
- et la dodécadiène-7,11 one-2 (26),

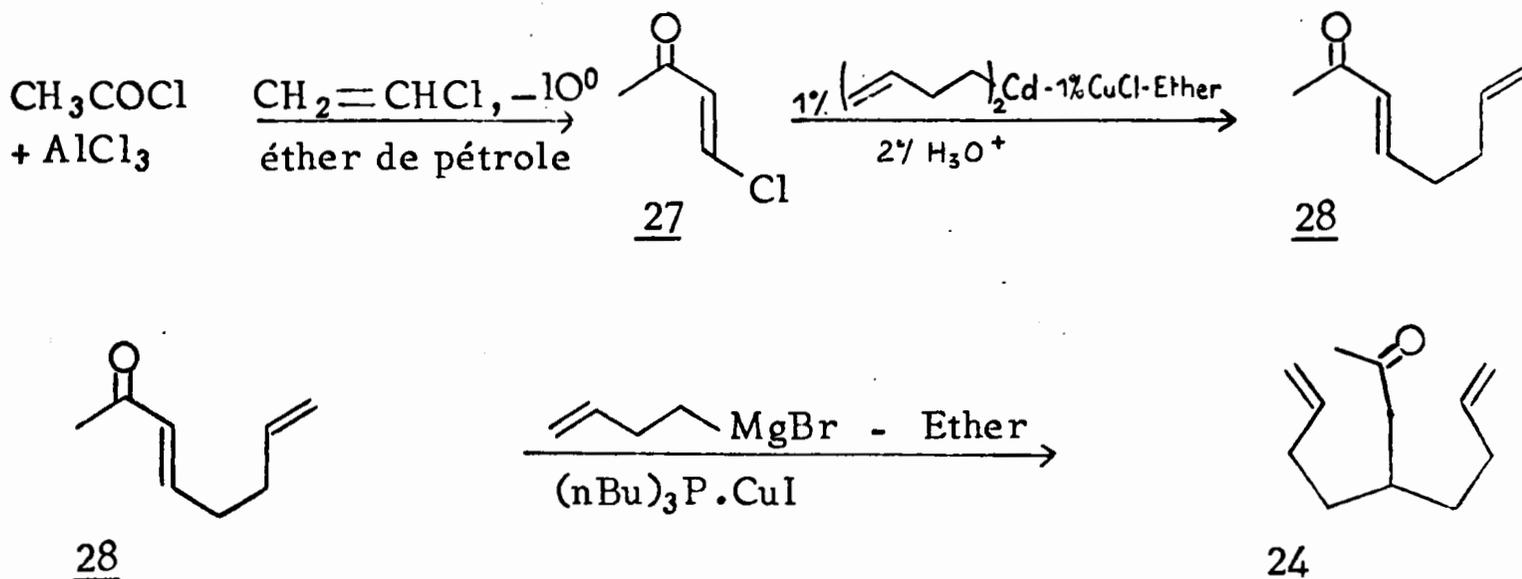
dont on pouvait attendre la double cyclisation en les cétones acétylbicycliques 34, 36 et 41 respectivement, via les cétones de monocyclisation 33, 35 et 40.



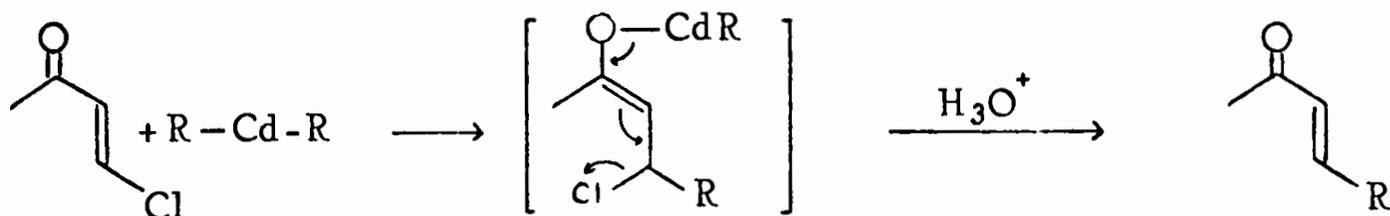
1) Synthèse des diènones 24, 25 et 26:

1) Synthèse de la (butène-3'yl) -4 octène-7 one-2 (24):

Cette diènone a été préparée en trois étapes, selon le schéma suivant, à partir des chlorures de vinyle et d'acétyle :



La trans chloro-4 butène-3 one-2 (27) (préparée selon (17)) présente les deux types de réactivité habituelle des ènones vis à vis des réactifs organométalliques ; selon Martin (18), avec les organocadmies en solution dans l'éther ou le benzène on oriente exclusivement l'addition en -1,4. Le produit est alors une ènone, probablement formée suivant un mécanisme d'addition-élimination (19),

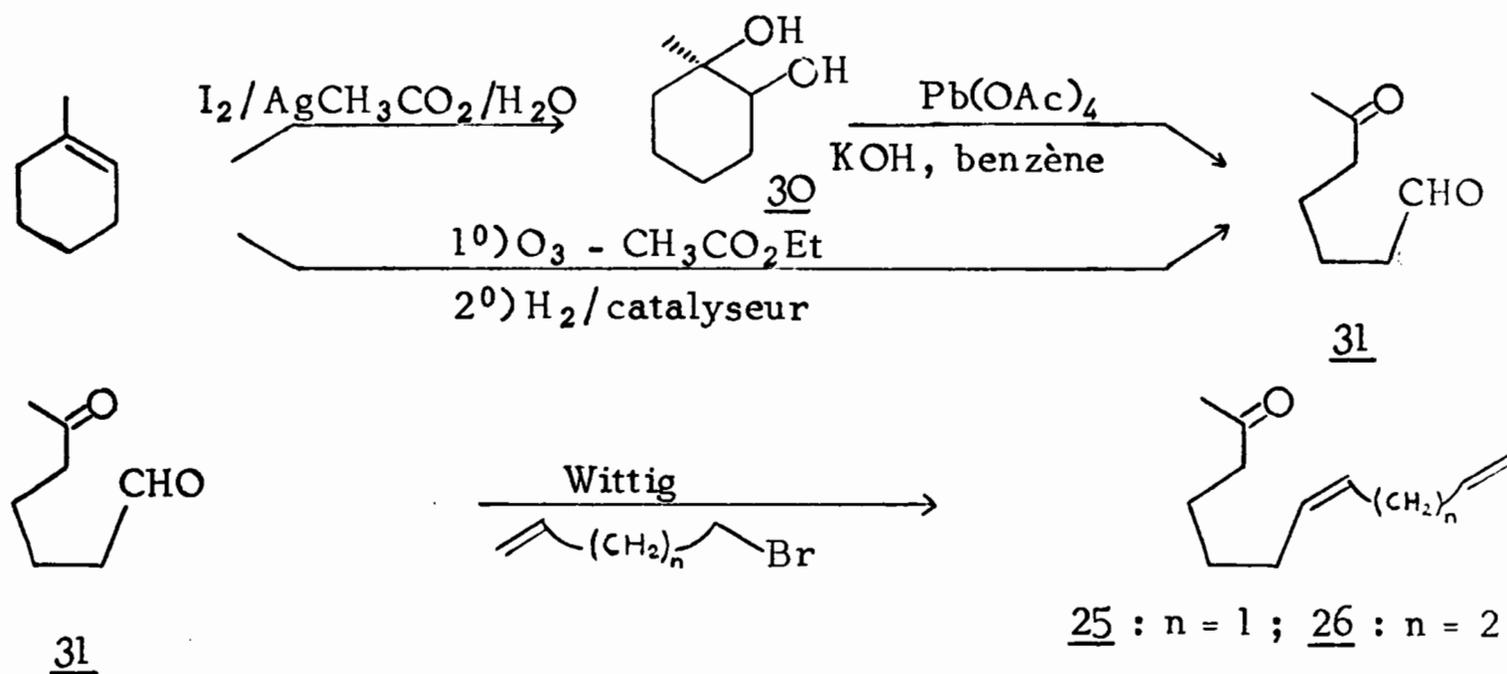


l'élimination ne s'opérant probablement qu'au moment de l'hydrolyse puisque l'on n'observe pas le produit d'une deuxième addition-1,4. La chloroènone 27 a donc été additionnée au cadmien du bromo-4 butène-1 dans les conditions indiquées (18). Les divers essais, conduits dans le benzène ou l'éther, n'ont pas donné plus de 2% de l'ènone 28, accompagnée d'une partie de la chloroènone 27 mise en jeu. Par contre l'addition de 1% de CuCl (20) au cadmien en solution étherée a donné l'ènone 28 avec un rendement de 35%. Le spectre de RMN de 28 présente un doublet centré à $\delta = 5,93$ ppm (proton oléfinique en α du carbonyle) dont la très forte constante de couplage ($J = 15$ Hz) est caractéristique d'une géométrie trans au niveau de la double liaison (voir partie expérimentale).

La (butène-3'yl)-4 octène-7 one-2 (24) a été obtenue par addition-1,4 d'une chaîne (butène-3) yle sur 28, selon House et coll. (21) : au magnésien du bromo-4 butène-1 dans l'éther (1 mole) est ajouté le complexe $(\text{nBu})_3\text{P} \cdot \text{CuI}$ (1,1 mole), puis l'ènone 28 (0,37 mole). Dans ces conditions, 24 est obtenue avec un rendement de 70-75% par rapport à 28. Les caractéristiques spectrales de 24 sont en accord avec sa structure (voir partie expérimentale).

2) Synthèse de l'undécadiène-1,10 one-2 (25) et de la dodécadiène-1,11 one-2 (26)

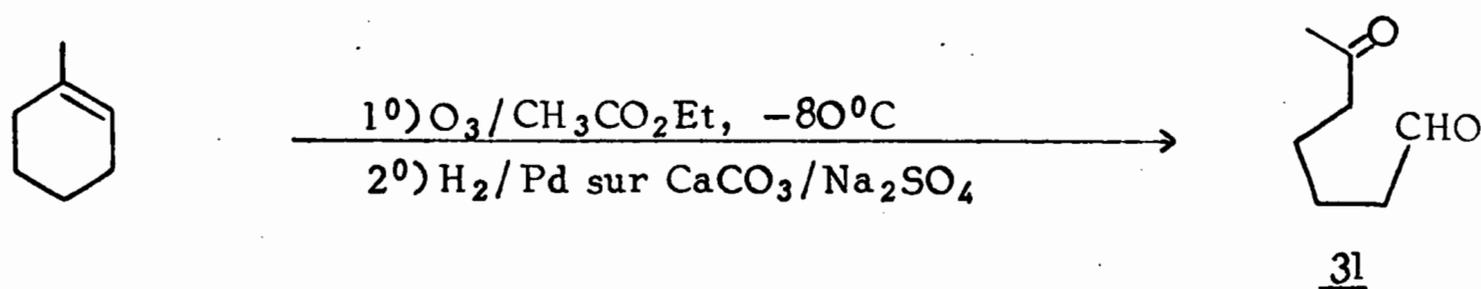
On prépare le céto-6 heptanal 31, qui par réaction de Wittig avec le bromoalcène adéquat donne les diénones 25 et 26 :



Le cétoaldéhyde 31 est préparé par oxydation avec le tétraacétate de plomb (22) du méthyl-1 cis cyclohexanediol-1,2 (30), lui-même obtenu par oxydation iodique du méthyl-1 cyclohexène (23), (24).

Il est connu que les diols cis sont oxydés plus rapidement que les diols trans par le tétraacétate de plomb (25). La méthode consistant à oxyder le méthyl-1 cyclohexène dans l'acide acétique "humide" (23) a donc été retenue puisqu'elle conduit uniquement au diol cis, alors que l'utilisation d'acide acétique anhydre conduit au diol trans exclusivement (23). Nous n'avons pas utilisé la méthode à l'hydroperoxyde de tertiobutyle (23), plus facile à mettre en oeuvre, mais qui conduit à des produits secondaires par oxydation allylique. Le point de fusion trouvé pour le diol (67^0) est en accord avec la littérature ($67 - 68^05$) (23). Mais l'oxydation de ce diol cis par le plomb tétraacétate selon (26) n'a pas permis d'isoler le cétoaldéhyde 31 avec un rendement suffisant pour que cette préparation soit retenue.

Le méthyl-1 cyclohexène a alors été ozonisé dans l'acétate d'éthyle, et l'ozonide réduit catalytiquement par l'hydrogène.

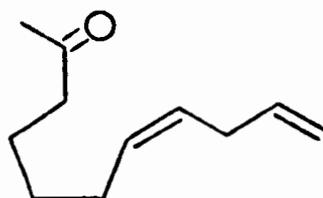


Le méthyl-1 cyclohexène est seulement ozonisé à 80 - 90% (pour éviter la formation de polymères), puis réduit lentement, à 0°C, par l'hydrogène en présence de palladium adsorbé sur carbonate de calcium. (L'utilisation d'autres catalyseurs d'hydrogénation tels que platine d'Adams, palladium sur sulfate de baryum, ne permet pas d'éviter totalement la formation d'acide). L'hydrogénation est conduite en présence de sulfate de sodium qui absorbe au fur et à mesure l'eau formée dans la réaction. Par filtration on obtient une solution du cétoaldéhyde 31 de bonne pureté qui a été utilisé tel quel vu sa grande sensibilité à l'oxydation et à la cétolisation (27). Les diénones 25 et 26 sont obtenues par action de l'ylure adéquat sur le cétoaldéhyde 31. L'ylure est lui-même préparé dans le benzène par action du tertioamylate de sodium sur le sel de phosphonium du bromo-4 butène-1 (pour la diénone 25) ou du bromo-5 pentène-1 (pour la diénone 26). La différence de réactivité entre les deux fonctions carbonyles du cétoaldéhyde est telle qu'en introduisant l'ylure par défaut dans une solution de ce dernier maintenue entre 0° et 10°C, la fonction aldéhyde est seule touchée. Cette façon d'opérer a été utilisée avec succès dans la synthèse de cétoesters insaturés (26). Avec le cétoaldéhyde 31, les rendements obtenus sont peu élevés (25 : 20%, 26 : 40%), mais en accord avec la littérature (28). Les caractéristiques spectrales des produits sont en accord avec les structures (voir partie expérimentale).

II - Synthèse d'acétyl-3a perhydropentalènes

1) Comportement thermique de l'undécadiène-1,10 one-2 (25)

A) En ampoules scellées



25

Chauffée en ampoules scellées à des températures de 300 à 380°, 25 reste soit inchangée, soit se résinifie à mesure que l'on augmente la température ou que l'on prolonge le temps de chauffage.

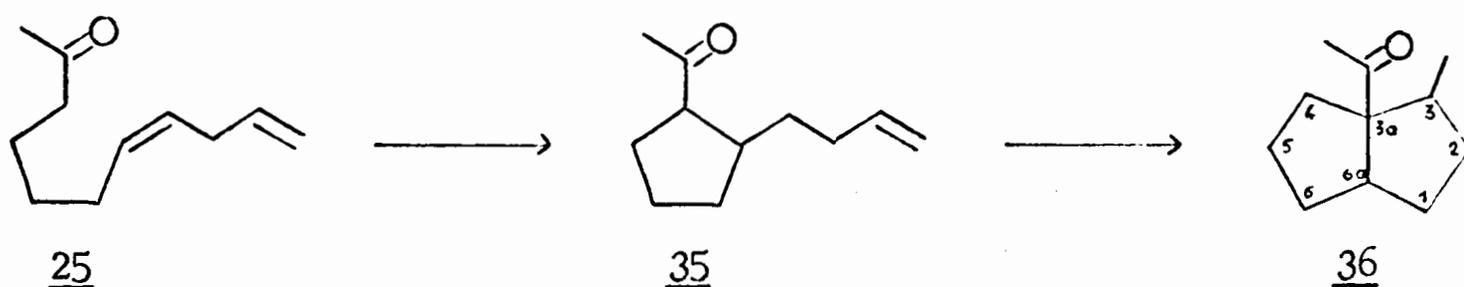
B) En phase vapeur

Après chauffage dans des conditions de plus en plus sévères (315° - 15 h ; 335° - 38 h ; 335° - 63 h), l'analyse chromatographique révèle la disparition progressive du pic correspondant à la diénone de départ - confirmée en RMN par la disparition progressive des signaux de protons éthyléniques - et l'apparition de deux nouveaux pics A et B élués dans cet ordre. En CPV préparative il n'a pas été possible d'obtenir A et B purs, séparément. Les spectres IR et de RMN du mélange ont été dressés, ainsi que ceux de la diénone récupérée. Le spectre IR de cette dernière est identique à celui de 25, sauf pour les bandes caractéristiques de la double liaison centrale à 970 et 715 cm⁻¹ dont les intensités sont retrouvées inversées : dans 25 c'est la bande à 715 cm⁻¹ caractéristique de l'isomère Δ -7 cis, qui est la plus intense, alors qu'après chauffage c'est la bande à 970 cm⁻¹, caractéristique de l'isomère Δ -7 trans.

Le mélange des deux produits, A et B, donne un spectre IR dans lequel les bandes de double liaison disubstituée (à 970 et 715 cm^{-1}) ont disparu. De très faibles bandes à 3080, 1650, 990 et 910 cm^{-1} subsistent, qui indiquent la conservation partielle du groupement vinyle terminal.

Le spectre de RMN présente notamment les caractéristiques suivantes : doublet centré à $\delta = 0,88$ ppm ($J = 6,5$ Hz) ; singulet centré à $\delta = 2,03$ ppm, accompagné d'un autre beaucoup moins intense à $\delta = 2,05$ ppm ; massif de protons éthyléniques entre 4,8 et 5,5 ppm caractéristique du groupement vinyle terminal.

Cet ensemble de données est cohérent avec la structure des deux produits attendus, à savoir les (butène-3'yl)-2 acétylcyclopentane 35 et méthyl-3 acétyl-3a perhydropentalène 36.



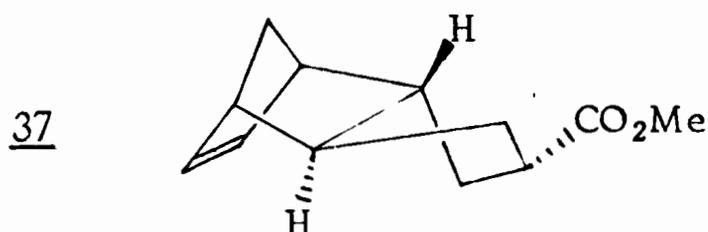
L'intégration des signaux de RMN correspondant réperables, indique la proportion approximative suivante : 35 : 25 - 30% ; 36 : 70 - 75%.

Stéréochimie du méthyl-3 acétyl-3a perhydropentalène 36

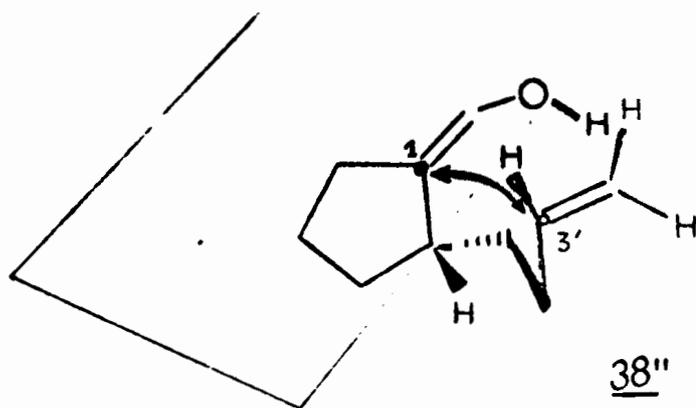
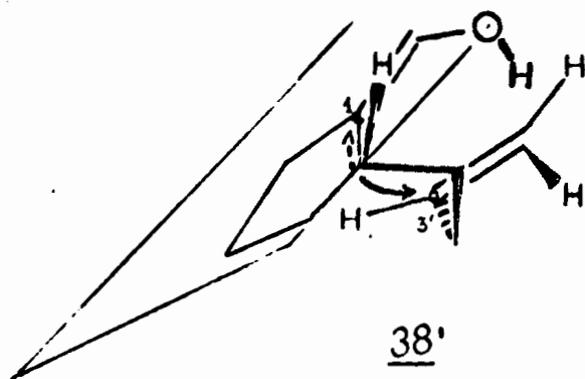
Les deux points à préciser sont :

- 1^o) la géométrie de la jonction de cycles,
- 2^o) la configuration relative du méthyle en 3 et de l'acétyle en 3a.

On sait que le cis perhydropentalène est de 6 kcal.M^{-1} plus stable que son isomère trans (29), et les exemples de perhydropentalènes substitués avec jonction de cycles trans sont rares. Cependant le dérivé 37 a été récemment synthétisé (30).

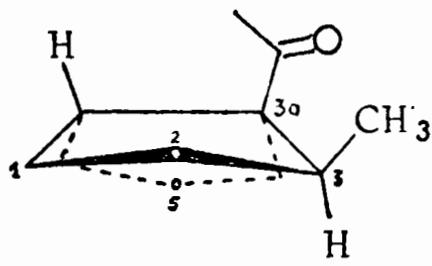


Les modèles des deux états de transition 38' et 38'' correspondant à la formation des acétylperhydropentalènes de jonction cis et trans, respectivement, donnent à penser que seule la jonction cis est réalisable par thermocyclisation. En effet, la chaîne est courte et les carbones 1 et 3' demeurent éloignés de plus de 3,5 Å dans 38'', alors que dans 38' ils ne sont distants que de 2 Å. La formation de l'isomère cis est favorisée et celle de l'isomère trans apparaît même improbable.



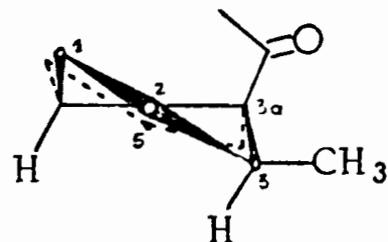
Stéréochimie en 3 et 3a

Le perhydropentalène 36 n'est pas épimérisable par énolisation. La stéréospécificité de l' "ene reaction" implique donc une stéréochimie relative cis entre le méthyle, né de la cyclisation, et l'acétyle. Les vues latérales ci-dessous montrent la position relative des méthyles et acétyles dans le cas des jonctions cis (a) et trans (b).



36

b



Dans la structure a, contrairement à b, la liaison C-CH₃ est parallèle à la liaison C-COCH₃.

Le spectre de RMN de 36 ne comporte effectivement qu'un seul doublet de méthyle tant dans le benzène que dans CCl₄. Il ne s'est donc formé qu'un seul isomère par thermocyclisation ; selon toute vraisemblance, il s'agit du méthyl-3 cis acétyl-3a cis perhydropentalène 36a. Le résultat est en accord avec les travaux déjà effectués dans ce laboratoire (31), (32), (33).

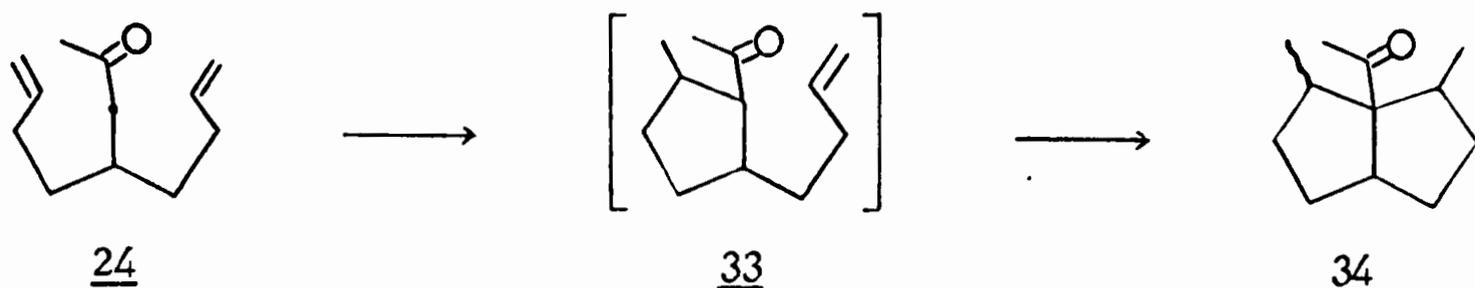
2) Comportement thermique de la (butène-3'yl)-4 octène-7 one-2 (24)

A) En phase vapeur

Cette cétone fait preuve d'une très grande inertie lors des chauffages en phase vapeur : on ne constate aucune formation de produit cyclisé, même après 20h de chauffage à 345° (absence de doublet de méthyle dans le spectre de RMN du thermolysat). Dans le but de faciliter, éventuellement, son énolisation, on a ajouté 10 µl d'eau à un échantillon de 200 µl de la diènone 24 et l'ensemble a été chauffé à 335° pendant 14 h. La distillation du thermolysat conduit à un liquide (120 µl) dont l'analyse chromatographique révèle qu'il se compose pour 20% de la diènone 24 et pour environ 4% de produits de cyclisation. Les 76% restant sont probablement constitués par des produits de coupure de la diènone 24. Le chauffage en phase vapeur a donc été abandonné.

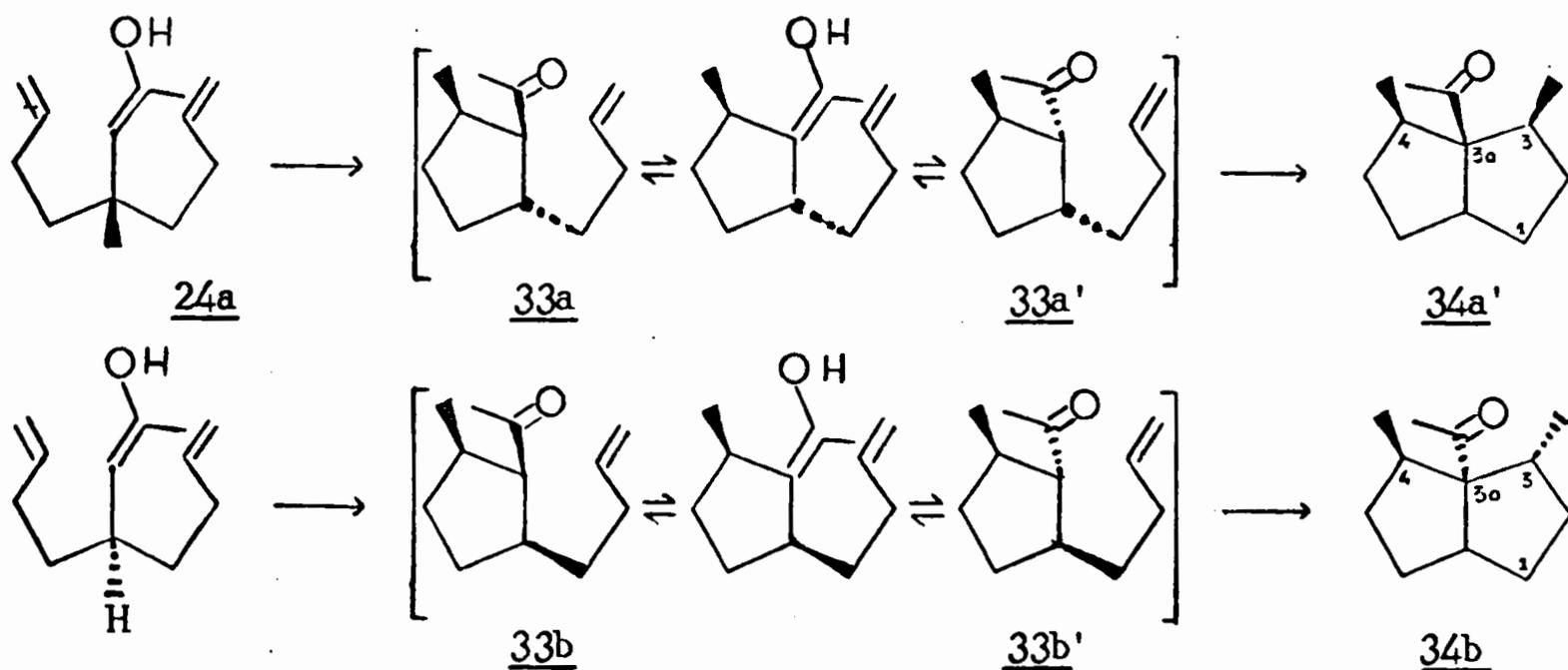
B) En tubes scellés

Après chauffage de la diènone 24 pendant 6h à 335°, l'analyse par CPV du thermolysat indique la disparition totale de 24 et le chromatogramme présente un seul nouveau pic. Le produit correspondant est collecté (R = 20%) et examiné : les spectres IR et de RMN révèlent l'absence de groupement vinyle, impliquant l'absence du produit monocyclisé 33.



Le spectre de RMN présente par contre

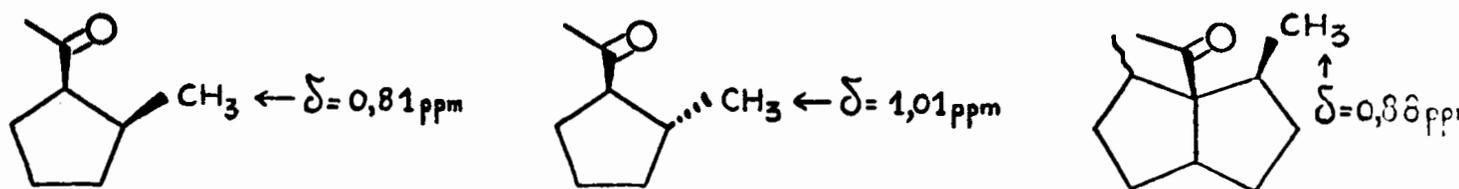
- deux singulets de méthyle d'acétyle à $\delta = 1,96$ et $2,01$ ppm,
 - deux doublets de méthyle ($J = 6$ Hz) centrés respectivement à $\delta = 0,87$ et $1,06$ ppm, impliquant la présence d'au moins deux produits de cyclisation. Le schéma ci-dessous montre que, vu la géométrie de l'énol 24a de la diènone 24, l'on doit effectivement s'attendre (voir p.20) à la formation de deux perhydropentalènes stéréoisomères 34a et 34b, non épimérisables, via l'un et l'autre des deux acétylcyclopentanes stéréoisomères 33a et 33b, épimérisables respectivement en 33a' et 33b'. Les épimères ayant un énol commun, deux perhydropentalènes stéréoisomères 34a via 33a et 33a' et 34b via 33b et 33b' sont donc formés.



Spectres de RMN de 34a et 34b

On sait que dans les méthyl-2 acétylcyclopentanes cis et trans, les doublets de méthyle en 2 sortent respectivement à $\delta = 0,81$ et $1,01$ ppm (1), et on a vu que dans l'acétyl-3a cis méthyl-3 cis perhydropentalène 36a le méthyle en

3 sort à δ 0,88 ppm. Ces valeurs permettent d'attendre un déplacement



chimique de 0,87 ppm pour les méthyles en 3 de 34a, 34b et en 4 de 34a ; et de 1,06 ppm pour le méthyle en 4 de 34b.

La comparaison des aires des différents signaux des méthyles permet d'attribuer aux méthyles d'acétyle de 34a et 34b les déplacements chimiques respectifs de 1,96 et 2,01 ppm, et indique par ailleurs que les deux perhydro-pentalènes sont présents dans la proportion 3 à 1.

C) Chauffage de la (butène-3'yl)-4 octène-7 one-2 (24) en solution dans le cyclododécane

Vu la médiocrité du rendement en produit de cyclisation par chauffage de la diènone 24 en tube scellé on a examiné son comportement dans un solvant non polaire, méthode réunissant à priori les avantages de la phase vapeur (dilution) et de la phase liquide (pression et vitesse).

Résultats

La diènone 24 en solution à 15% dans le cyclododécane est chauffée en ampoule scellée à 335° pendant 6h. Les produits cyclisés sont alors isolés par CPV ; le rendement global est de 35 à 40%, pratiquement double de celui obtenu par chauffage de la diènone 24 seule en tube scellé.

III - Comportement thermique de la dodécadiène-7,11 one-2 (26)

A) En ampoules scellées

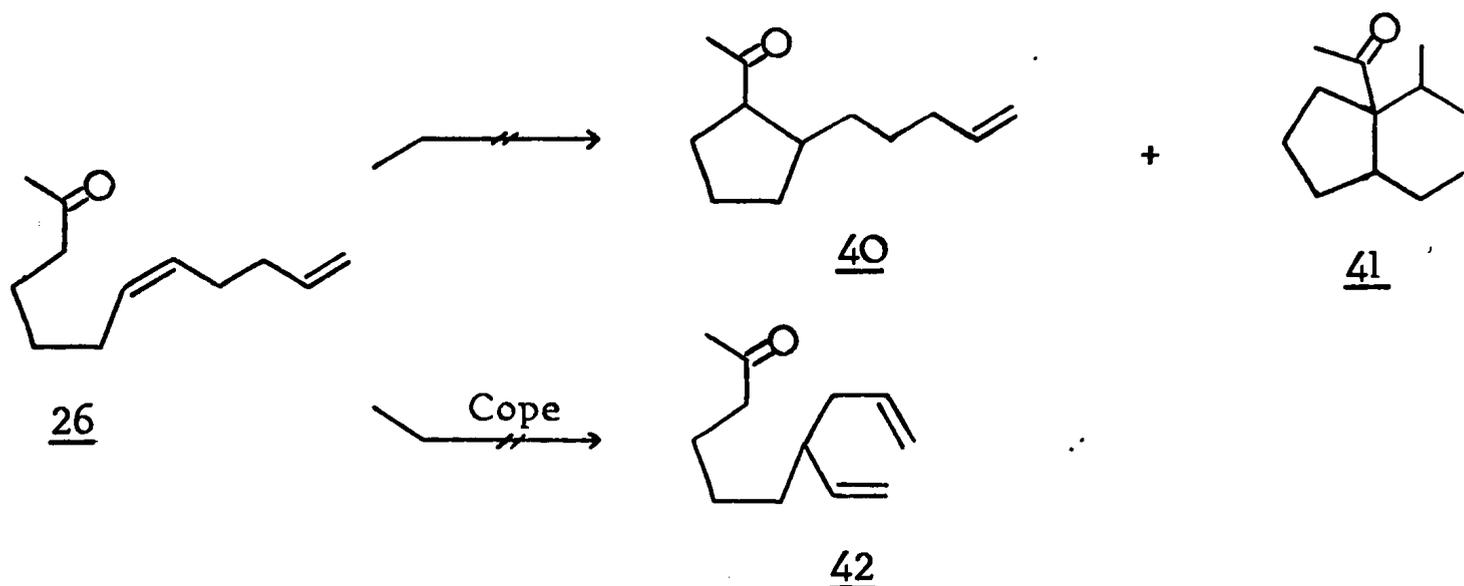
Chauffée en ampoules scellées à des températures de 300 à 390°, la diènone 26 reste soit inchangée, soit se résinifie quand l'on augmente la température ou que l'on prolonge le temps de chauffage.

B) En phase vapeur

Après chauffage à 305° pendant 4 heures la cétone de départ est retrouvée inchangée. On constate seulement dans le spectre infrarouge une isomérisation cis \rightarrow trans au niveau de la double liaison centrale.

Après chauffage à 355° pendant 1h 45 mn, l'analyse chromatographique en phase vapeur du thermolysat distillé révèle la présence, à côté du composé de départ (67%) de deux nouveaux pics (8 et 5%) ainsi que de fractions légères (20%). De plus, le taux de récupération par distillation est inférieur à 30%. L'augmentation des durées de chauffage ou de la température provoquent

principalement la fragmentation de la diènone. Les spectres infrarouges des thermolysats bruts montrent une disparition très rapide des bandes caractéristiques de la double liaison terminale. Ce résultat implique la non formation dans la réaction de produits tels que 42 naissant d'une éventuelle transposition de Cope. Ceci est confirmé par les essais à 305° dans lesquels la diènone de départ est retrouvée inchangée.



Par chauffage, la diènone 26 ne semble donc conduire qu'à des produits de fragmentation ou de résinification.

IV - Conclusions du chapitre II

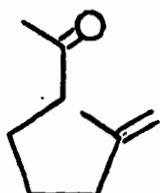
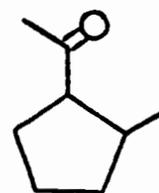
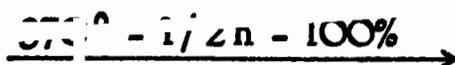
1) Sur le comportement thermique des diènones 25 et 26



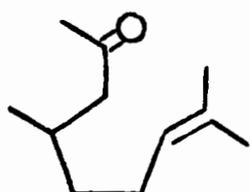
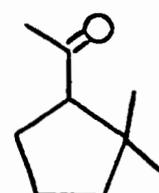
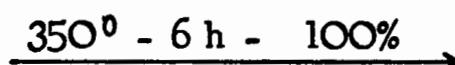
On sait que la cyclisation thermique de l'octène-7 one-2 (20) est quantitative de même, pratiquement, que celle de la méthyl-7 octène-7 one-2 (43) (1). Par contre, on sait aussi que la cyclisation thermique de la diméthyl-4, nonène-7 one-2 (44) est difficile et le rendement faible, alors que le cétoester 45 subit aisément la cyclisation.



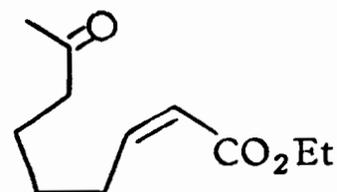
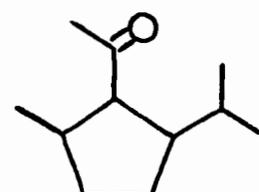
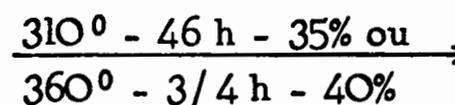
20



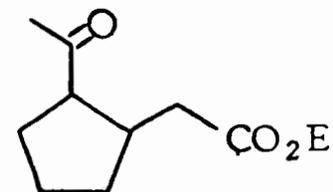
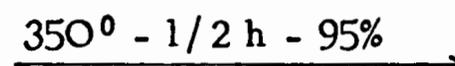
43



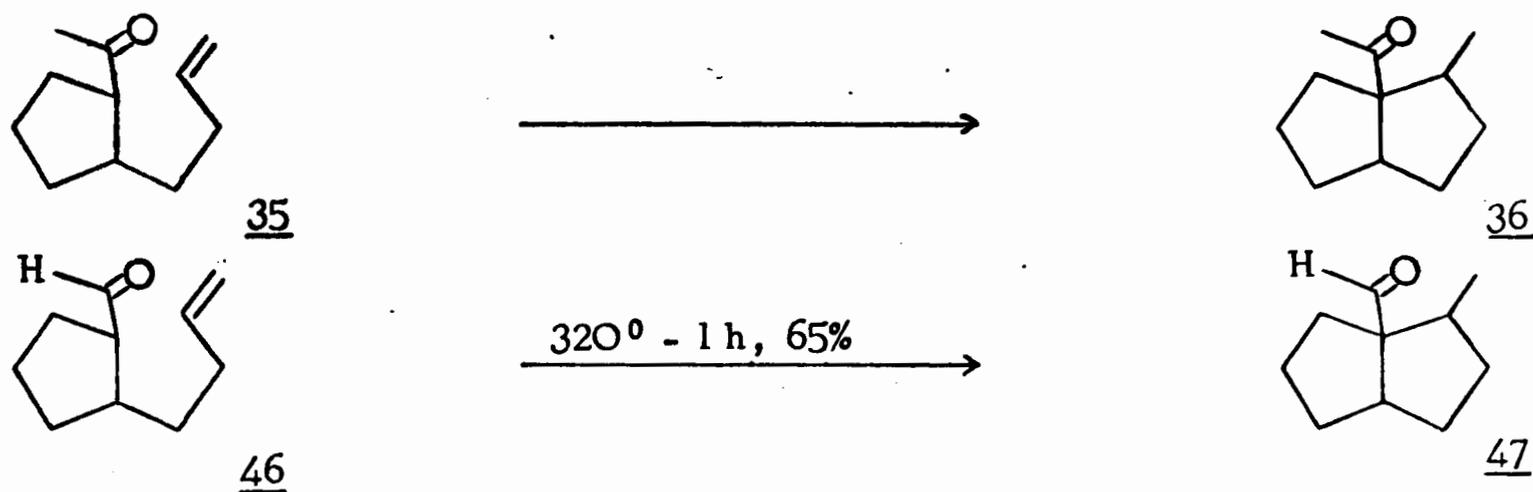
44



45

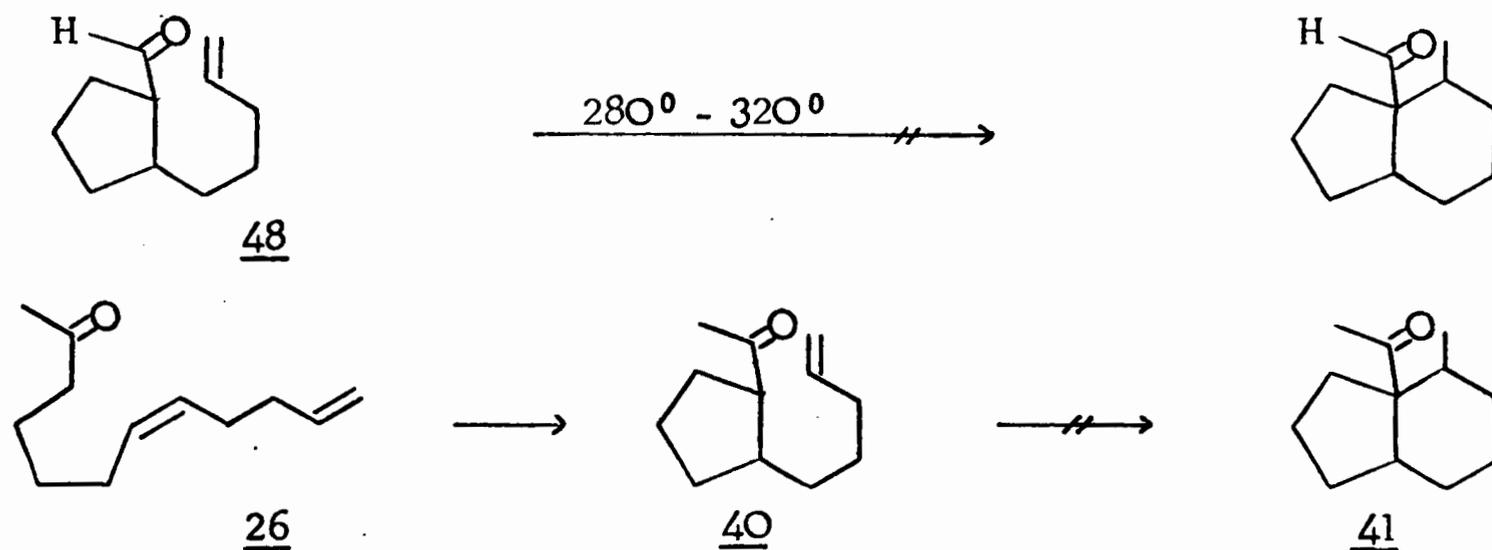


Les polarisations différentes de la double liaison C=C des cétones 20, 43, 44, 45 semblent être à l'origine des différences ici constatées. De ce point de vue, la première cyclisation des énones 25 et 26 apparaît défavorisée. Par contre, la seconde cyclisation de 25, à savoir la conversion de 35 en 36 doit se faire sans difficulté. En effet, il a été montré que le (butène-3)yl-2-cyclopentanecarboxaldéhyde 46, bien que plus fragile que la méthyl-cétone correspondante 35, se cyclise à 65% en formyl-3a-cis-méthyl-3-cis-perhydropentalène 47 par chauffage pendant 1 h à 320° (32).



Le mauvais rendement constaté dans la double réaction $\underline{25} \rightarrow \underline{36}$ (p.20) (~ 15 à 20%) est vraisemblablement dû à la difficulté du premier stade, $\underline{25} \rightarrow \underline{35}$, la dégradation de $\underline{25}$ devenant alors le processus principal.

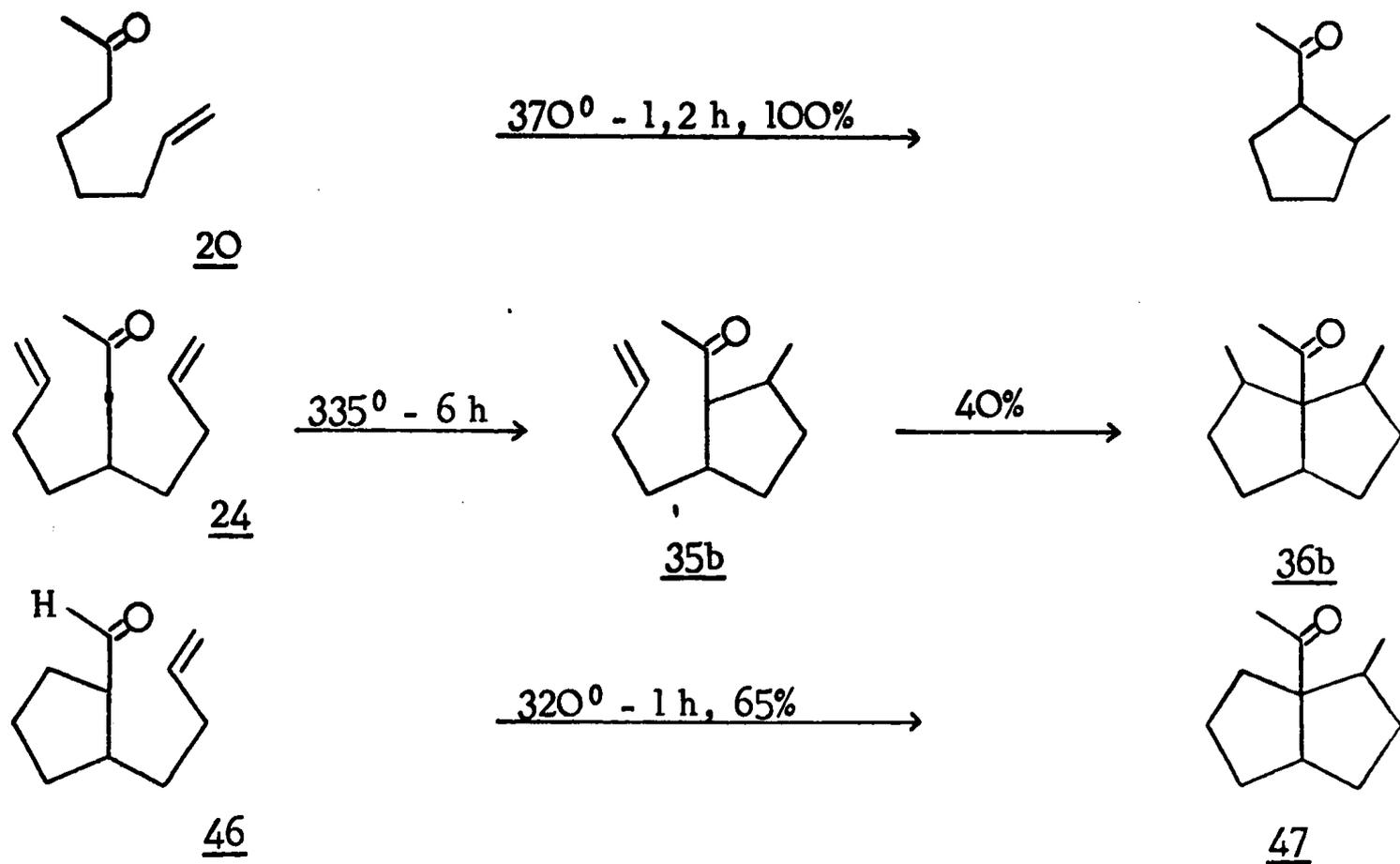
Le comportement thermique encore plus décevant de la diènone $\underline{26}$ serait explicable par la difficulté du second stade : la formation d'un cycle en C_6 , connue maintenant comme assez difficile dans de telles réactions (33). Ainsi, alors que le (butène-3) yl-2 cyclopentane carboxaldéhyde $\underline{46}$ se cyclise à 320° avec un rendement de 65% , le (pentène-4) yl-2 cyclopentanecarboxaldéhyde $\underline{48}$ se dégrade totalement dans de telles conditions (33). Le produit de monocyclisation de la diènone $\underline{26}$ éventuellement formé, à savoir $\underline{40}$, se



dégraderait comme l'aldéhyde $\underline{48}$.

2) Sur le comportement thermique de la diènone $\underline{24}$

La première cyclisation de cette diènone est identique à celle de l'octène-7one-2 ($\underline{20}$) (seule, la substitution de la chaîne diffère entre ces deux cétones), tandis que la seconde est identique à celle du (butène-3) yl-2 cyclopentanecarboxaldéhyde $\underline{46}$.

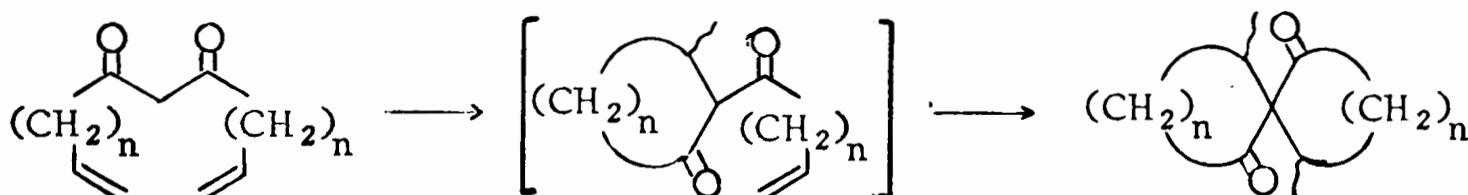


Les considérations thermodynamiques qui pourraient justifier l'écart entre les rendements de cyclisation de 24 et 46 n'apparaissent pas clairement.

CHAPITRE III

SYNTHESE ET COMPORTEMENT THERMIQUE DE DIENEDIONES SYMETRIQUES.

Les diènonnes étudiées dans les chapitres précédents, sauf 1, se sont révélées thermiquement fragiles. Sachant que l'étape lente d'une cyclisation est l'énolisation (13), il nous a semblé judicieux de tenter la thermocyclisation de deux β -dicétones diéthyléniques, à savoir des composés déjà partiellement énolisés, susceptibles de conduire, par double thermocyclisation, à des spirodiones intéressantes :



52 : n = 2

62 : n = 3

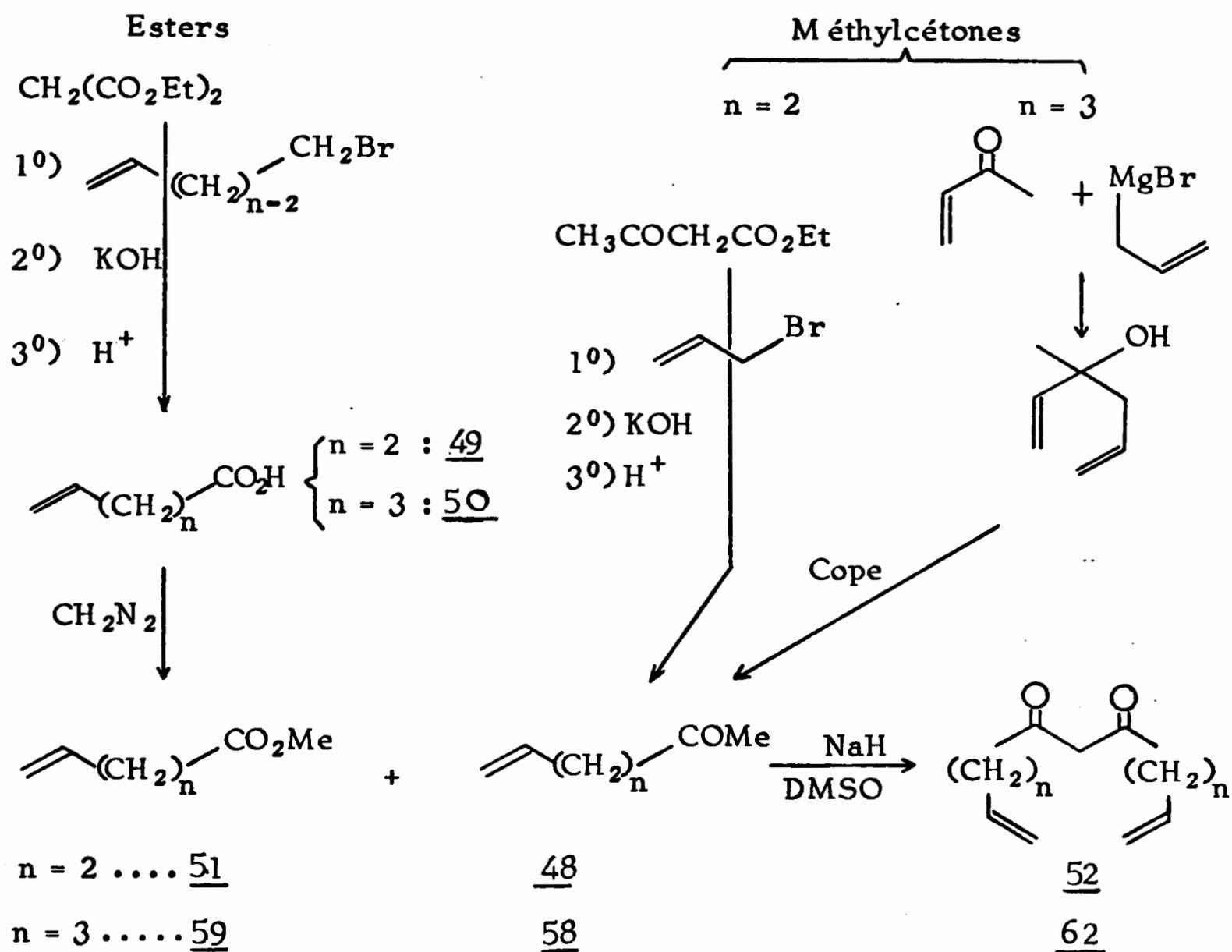
- l'undécadiène-1,10 dione-5,7 (52) pouvant conduire au squelette spiro [4.4] nonanedione-1,6, dione pour laquelle une seule voie de synthèse - peu commode - (34) existait au moment où ce travail a été entrepris ;

- la tridécadiène-1,12 dione-6,8 (62) pouvant conduire au squelette spiro [5.5] undécanedione-1,7 dont, à notre connaissance, il n'existe encore aucun représentant.

I - Synthèse des undécadiène-1,10 dione-5,7 (52), et tridécadiène-1,12 dione-6,8 (62)

Les dienediones 52 et 62 ont été préparées par acylation des méthylcétones 48 (hexène-5 one-2) et 58 (heptène-6 one-2), à l'aide des esters 51 (pentène-4 oate de méthyle) et 59 (hexène-5 oate de méthyle), eux-mêmes obtenus par une suite de réactions classiques, à partir du malonate d'éthyle et du bromalcène adéquat.

DIVERSES ETAPES DE LA SYNTHÈSE DES DIENEDIONES 52 et 62



Synthèse des esters 51 et 59

Le pentène-4 oate de méthyle 52 et son homologue supérieur, l'hexène-5 oate de méthyle 59, sont préparés par alcoylation du malonate d'éthyle avec le bromo-3 propène-1 (35) et le bromo-4 butène-1 respectivement suivie d'une saponification des diesters intermédiaires, d'une décarboxylation en acides pentène-4 oïque 49 et hexène-5 oïque 50, et d'une réaction avec le diazométhane.

Synthèse des méthylcétones 48 et 58

Le produit d'allylation de l'acétylacétate d'éthyle est saponifié, puis décarboxylé en milieu acide ; on obtient l'hexène-5 one-2 (48).

L'heptène-6 one-2 (58) a été préparée par transposition de Cope, effectuée par chauffage, du méthyl-4 hexadiène-1,5 ol-4, lui-même obtenu par

réaction du magnésien du bromo-3 propène-1 (35) sur la méthyl vinylcétone.

Alcoylation des méthylcétones 48 et 58 par les esters 51 et 59 respectivement

Il est connu que les alcoolates métalliques, ou les métaux alcalins eux-mêmes, sont de mauvais agents intermédiaires d'acylation des méthylcétones par les esters à chaînes longues (36). L'acylation des cétones par les anhydrides d'acides en présence de trifluorure de bore (36) est à proscrire dans le cas des composés non saturés. Bloomfield a montré (37) que l'utilisation de l'hydrure de sodium dans le diméthylsulfoxyde, au lieu et place d'un alcoolate alcalin dans la réaction d'acylation des méthylcétones par les esters méthyliques donne de meilleurs rendements en produit d'acylation. Ceci étant probablement dû à la nature de la base : l'hydrure réagit avec le diméthylsulfoxyde qui donne la base conjuguée, l'anion diméthyloxyde, totalement soluble et très fortement basique (38). C'est cette méthode qui a été utilisée pour la préparation des diènediones 52 et 62.

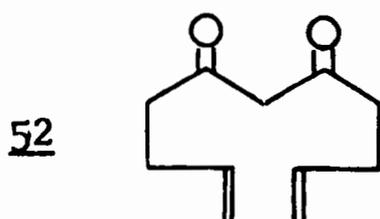
Les diènediones 52 et 62 ont été purifiées par leurs chélates cuivriques (37). Les caractéristiques spectrales sont en accord avec leurs structures, et montrent en particulier que les deux formes tautomères, β -dicétone et cétoénol, existent simultanément (au voisinage de la température ordinaire) tant à l'état (liquide) pur qu'en solution dans le tétrachlorure de carbone :

- Diènedione 52 : Le doublet de bandes carbonyles ($\nu_{C=O}$ dans la forme dione) attendu à $1725 - 1705 \text{ cm}^{-1}$ est très faible. Les bandes $\nu_{C=O}$ attribuables aux formes chélatée et non chélatée du cétoénol sont très intenses : la bande $\nu_{C=O}$ (libre) du cétoénol (1650 cm^{-1}) se présente comme un épaulement étroit sur la bande $\nu_{C=O}$ (chélaté) à 1615 cm^{-1} . La bande $\nu_{C=C}$ du cétoénol (1605 cm^{-1}) se confond avec la bande à 1615 cm^{-1} .

Dans le spectre de RMN (solvant CCl_4) la présence d'un singulet à 5,4 ppm (aire 0,86) et d'un autre singulet élargi (aire 0,86) à 15,25 ppm implique la présence de la forme énol, le H d'énol étant lié au carbonyle restant par liaison hydrogène. D'après l'intégration 52 est énoalisée à 86%.

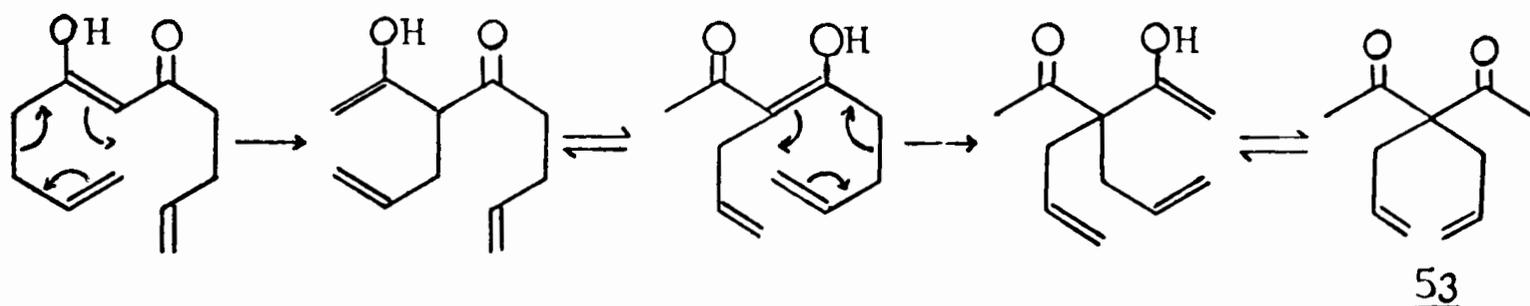
- Diènedione 62 : Les caractéristiques spectrales de 62 sont en tout point comparables à celles de 52. Cependant le doublet $\nu_{C=O}$ de la forme dione est ici plus intense que les bandes attribuées aux formes cétoénoliques. 62 est beaucoup moins énoalisée que 52, ce qui est confirmé dans les spectres de RMN : plus de 90% de forme dione dans CCl_4 , et 55% dans CDCl_3 .

II - Comportement thermique de l'undécadiène-1,10 dione-5,7 52



A/ En ampoules scellées

Par chauffage à 250° pendant 4 heures, on obtient un liquide dont le spectre de RMN ne montre, à côté des signaux de la diènedione de départ inchangée, aucun doublet de méthyle dans la région ($\delta = 1$ ppm) où sont attendus les signaux de méthyles des produits de cyclisation. On note seulement l'apparition d'un signal attribuable à un méthyle d'acétyle ($\delta = 2,07$ ppm) qui correspondrait à de petites quantités (<10%) de produit 53 né d'une double transposition de Cope. A plus haute température, on note principalement des dégradations.



B/ En phase vapeur

Après chauffage à 330°, l'analyse chromatographique en phase vapeur révèle, outre la disparition progressive du pic correspondant à la diènedione de départ 52 – confirmée dans le spectre de RMN du thermolysat par la diminution de l'intensité des signaux de protons oléfiniques – l'apparition de trois nouveaux pics A, B et C élués dans cet ordre. Après 48 h de chauffage à 330°, le chromatogramme de phase vapeur donne les résultats suivants :

- fractions légères : 45%
- diènedione de départ : 0%
- produit A : 12%
- produit B : 10%
- produit C : 18%
- produits supérieurs : 15%

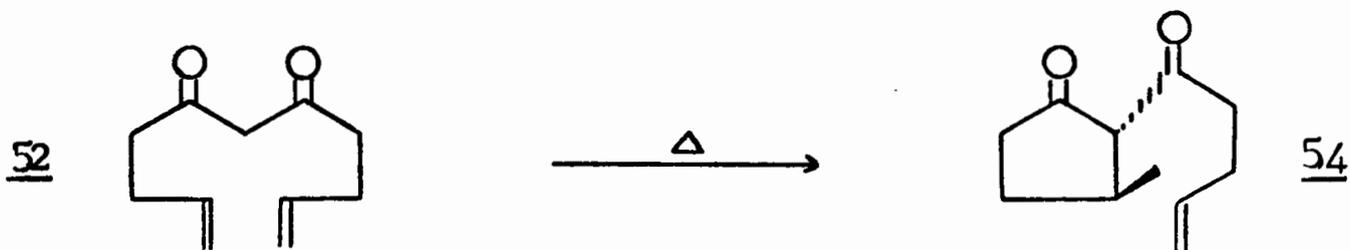
Les caractéristiques spectrales des trois produits, isolés par CPV, (IR, RMN et masse) sont les suivantes :

Le produit A donne un spectre IR dans lequel apparaissent quelques modifications par rapport au spectre de la diènedione 52 :

- les bandes caractéristiques du groupement vinyle terminal (à 3080, 990, 910 cm^{-1}) sont moins intenses ;
- les bandes carbonyles typiques du système β -dicétonique sont retrouvées ;
- l'apparition d'une bande à 1380 cm^{-1} , caractéristique de la présence d'un méthyle ($\delta_s \text{CH}_3$), est constatée.

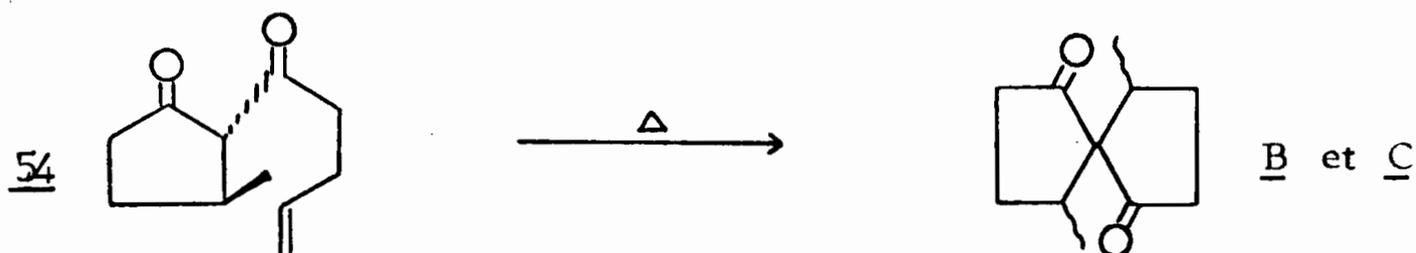
Le spectre de RMN présente un doublet de méthyle, dont l'aire est égale à celle des signaux de protons oléfiniques.

Ces données s'accordent avec la structure du premier terme de cyclisation, la méthyl-3 (pentène-4'one-1'yl)-2 cyclopentanone 54.

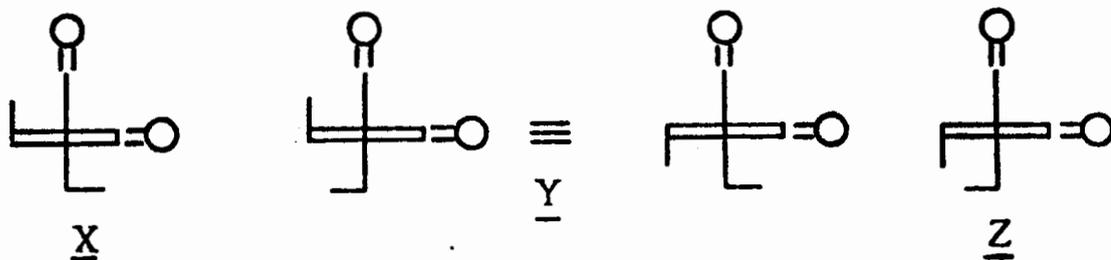
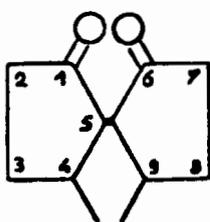


Les deux autres produits B et C, ne comportent plus de protons éthyléniques ; ceci est révélé par leurs spectres IR et de RMN. Leurs spectres IR, très semblables, ne présentent dans la région $\nu_{C=O}$ qu'un doublet à 1743 - 1707 cm^{-1} , à l'exclusion de toute bande de forme cétoénolique à 1650 et 1615 cm^{-1} .

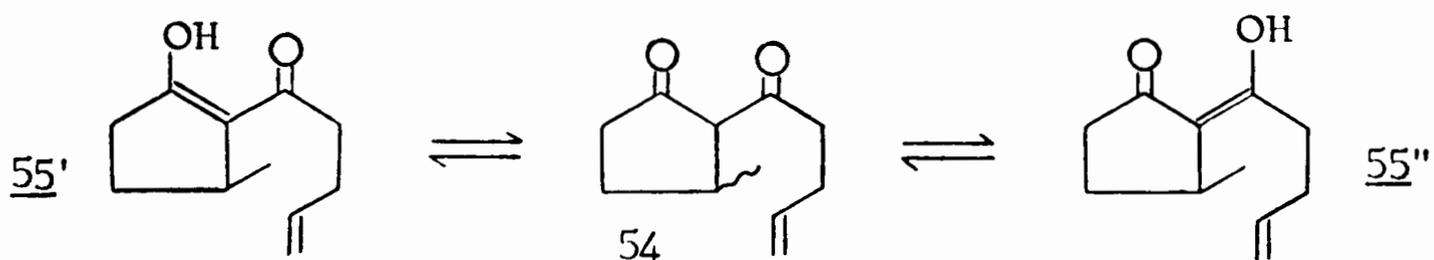
Leurs spectres de masse sont identiques. La seule différence notable apparaît dans les spectres de RMN à 100 MC : en solution dans CCl_4 , CDCl_3 ou le benzène, le produit B présente un seul doublet de méthyle (6 protons à $\delta=0,88$ ppm dans le benzène) ; par contre, le produit C présente deux doublets de méthyles ($\delta=0,83$ ppm (3 protons) et $\delta=0,74$ ppm (3 protons) dans le benzène). Ces résultats impliquent des structures spiraniques de double cyclisation pour les produits B et C.



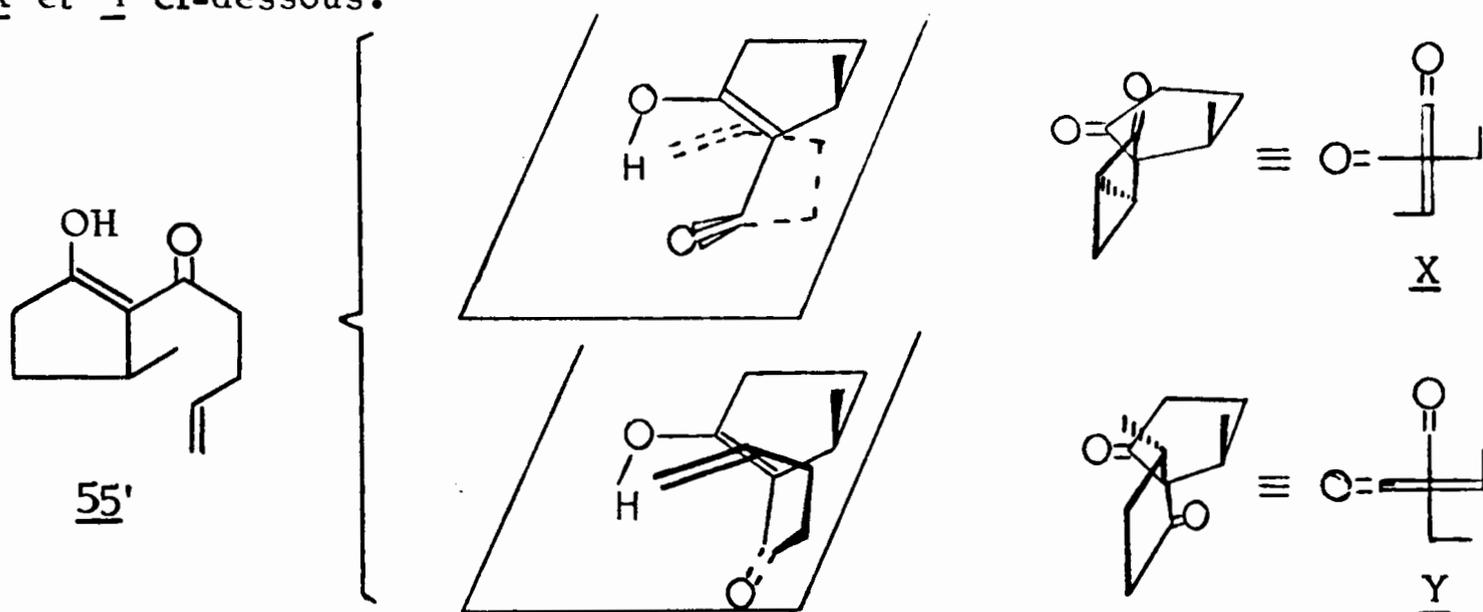
Il s'agit donc d'assigner deux des trois structures stéréoisomères possibles de la diméthyl-4,9 spiro [4.4] nonanedione-1,6 ci-dessous (X, Y, Z) aux produits B et C.



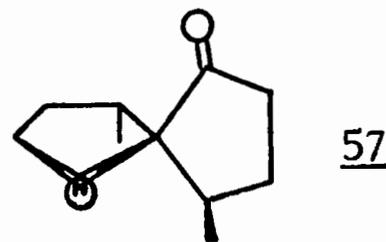
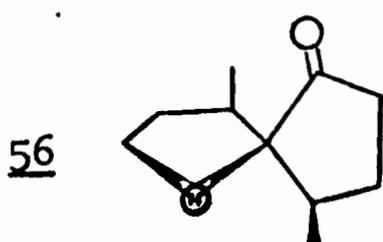
Nous allons montrer tout d'abord que compte-tenu de la géométrie de l'état de transition, la cyclisation ne peut conduire qu'à deux des trois structures spiraniques : Les deux diènes stéréoisomères cis et trans 54 ne peuvent conduire qu'à un même énol à double liaison endocyclique 55' et à un autre même énol à double liaison exocyclique 55''. La cyclisation de ce dernier peut-



être raisonnablement rejetée. En effet, si l'énol participant à la réaction de cyclisation était celui du carbonyle de la chaîne, la cyclisation, de type α' , impliquerait un état de transition très tendu, donc beaucoup moins probable que celui engendré à partir de 55'. Tous les essais d' α' cyclisation pouvant conduire à des cyclopentanones ont d'ailleurs échoué dans notre laboratoire. Le modèle moléculaire de l'énol 55' montre deux possibilités de cyclisation thermique : soit méthyle et carbonyle d'un même côté du plan du cycle, soit de part et d'autre de ce plan. Le méthyle né de la cyclisation étant en cis par rapport à la liaison C-O de l'énol, 55' ne peut donc conduire qu'aux isomères X et Y ci-dessous.



La structure X présente deux méthyles chimiquement équivalents ; c'est donc celle du produit B, à savoir 56. La structure Y possède deux méthyles chimiquement non équivalents ; c'est donc celle du produit C, à savoir 57.



Le tableau ci-dessous donne les effets de solvant observés pour 56 et 57 comparés à celui de la méthyl-3 cyclopentanone 47 (39).

		δ CDCl ₃	δ C ₆ H ₆	$\Delta\delta$
<u>47</u>	(1)	(1) 1,14	0,76	0,38
<u>56</u>	(2)	(2) 1,05	0,88	0,17
	(2)	(2) 1,05	0,88	0,17
<u>57</u>	(2)	(2) 1,05	0,83	0,22
	(1')	(1') 1,14	0,74	0,40

Déplacements chimiques et effets de solvants sont pratiquement les mêmes pour le méthyle (1) de la méthyl-3 cyclopentanone 47 et pour l'un des méthyles (1') de la dione 57. Ils sont identiques pour les deux méthyles de la dione 56.

Etude de la fragmentation des spirodiones 56 et 57 en spectrométrie de masse

Les spectres de masse de 56 et 57 présentent les pics suivants : (à la tension d'accélération des électrons de 70 V) :

56 : 125,099 : 100%

180 : 25%

(autres pics inférieurs à 20% : 55, 53, 43, 41, 39)

57 : 125,098 : 100%

180 : 23%

(autres pics inférieurs à 20% : 55, 53, 43, 41, 39).

Les masses exactes des fragments m/e 125 sont connues à $\pm 0,003$ unités près, ce qui permet de les attribuer sans ambiguïté à l'ion C₈H₁₃O⁺ de masse théorique 125,097.

Dans l'étude ci-après, on va montrer que :

1^o) la fragmentation connue (40) de la spiro [4.4] nonane dione-1,6 (60) (Schema I) permet d'expliquer les spectres de 56 et 57, tant dans leur étroite similitude que dans la composition de l'ion de masse 125 (Schéma II).

2^o) la fragmentation est la même pour les trois diones et en particulier le transfert d'hydrogène de Mac - Lafferty (Schema III), qu'on pouvait attendre pour 56 et 57 par suite de la présence d'hydrogènes en γ des carbonyles, n'a pas lieu, excluant par là même une éventuelle différenciation de ces deux épimères.

Schéma I :

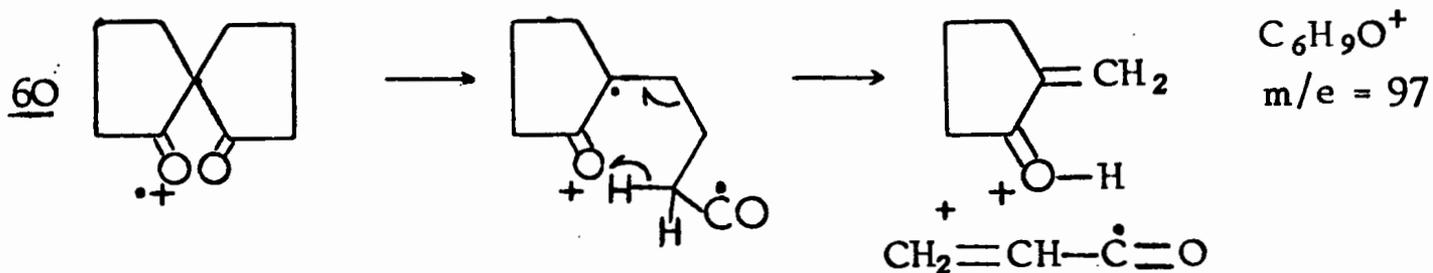
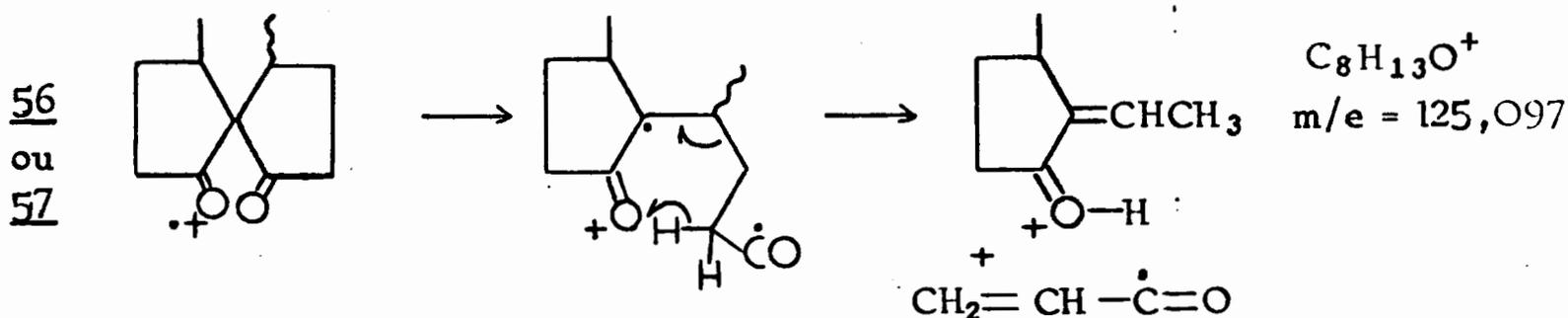
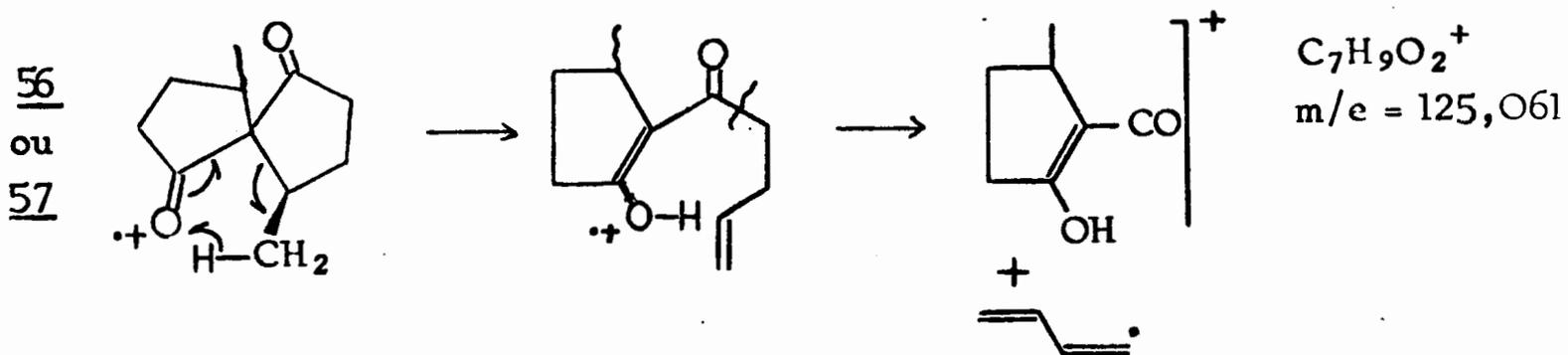


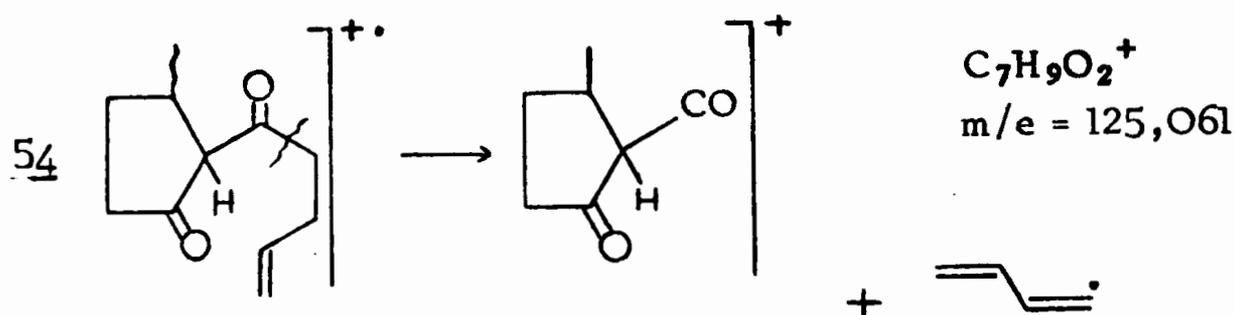
Schéma II :



Schema III :

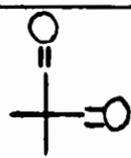
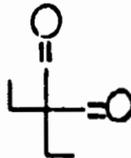
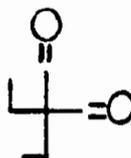


Schema IV :



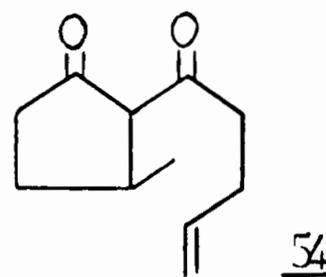
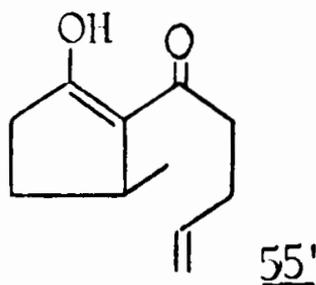
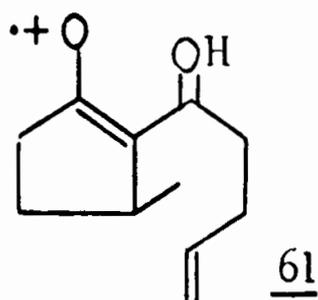
- Fragmentation de 56 et 57 selon le Schema II :

La présence des méthyles (en 4 et en 9) dans 56 et 57 n'a pas d'influence décelable sur la fragmentation du squelette spiranique : Celle-ci est la même, en ce qui concerne l'intensité des pics notamment, pour 56, 57 et la spiro [4.4] nonanedione-1,6 (60) (voir tableau ci-dessous). La stéréochimie du méthyle en 4 qui diffère chez 56 de 57 n'a donc aucune influence sur les intensités relatives des pics M^+ et $C_8H_{13}O^+$.

Composés	Pic de base		Pic moléculaire (en % du pic de base)	
	(à 70 ev)	Composition	152	180
<u>60</u> 	97	C_6H_9O	23%	
<u>56</u> 	125	$C_8H_{13}O$		25%
<u>57</u> 	125	$C_8H_{13}O$		23%

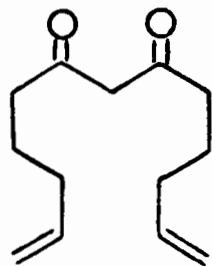
On ne constate pas de transfert d'hydrogène en γ de type Mac - Lafferty pour 56 et 57, bien que la littérature indique la possibilité de ce transfert pour des hydrogènes (en γ) situés à moins de 1,8 Å de l'oxygène d'un carbonyle (41), ce qui est le cas pour 56 comme pour 57.

D'un éventuel transfert de Mac - Lafferty résulterait le fragment 61 qui aurait une structure identique à celle de l'énol 55' de l'(oxo-1' pentène-4'yl)-2'



cyclopentanone 54. Il est raisonnable de penser qu'une éventuelle fragmentation de 61, se ferait ultérieurement selon le schema IV et conduirait au fragment $C_7H_9O_2^+$ de masse exacte 125,061. L'absence de ce pic dans les spectres de 56 et 57 montre que le transfert d'hydrogène en γ d'un carbonyle ne se fait pas. La fragmentation des spirodiones 56 et 57 procède donc uniquement de la rupture caractéristique de la structure spiro [4.4] nonanedione-1,6 exposée dans le schema I.

III - Comportement thermique de la tridécadiène-1,12 dione-6,8 (62)



62

La diènedone 62 a été purifiée comme son homologue 52 par son chélate cuivrique ; diverses tentatives de vérification de sa pureté par C.P.V. ont mis en évidence sa grande fragilité : quel que soit le type de substrat utilisé, à la température de 180°C, on a noté l'apparition de nombreux pics alors que la chromatographie en couche mince sur plaque de silice avec différents éluants a toujours donné une tache unique. Il est donc probable qu'à la température de l'injecteur de l'appareil de C.P.V. (180°), 62 se décompose déjà partiellement.

Comportement en ampoules scellées et en phase vapeur

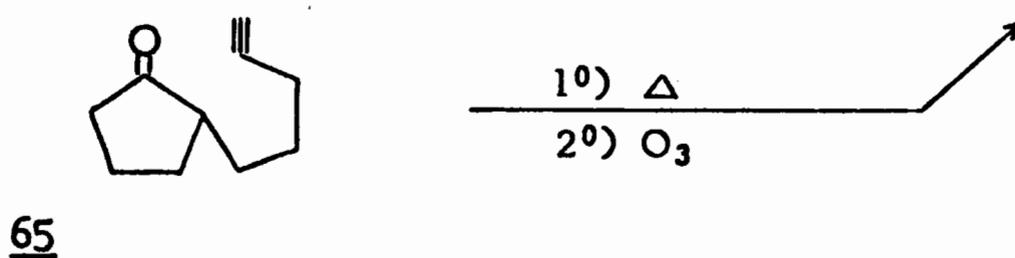
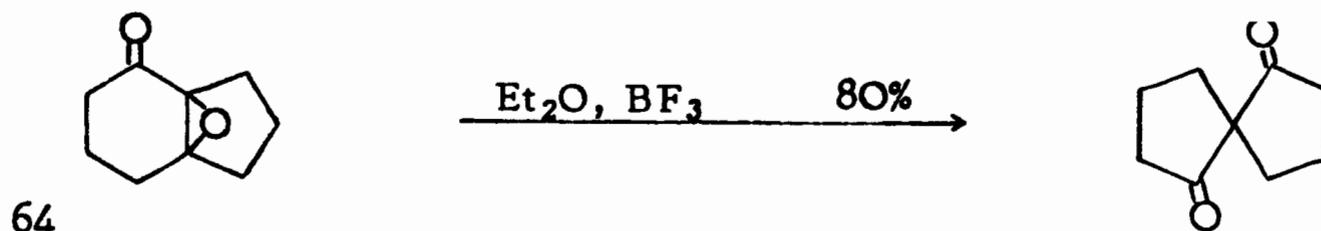
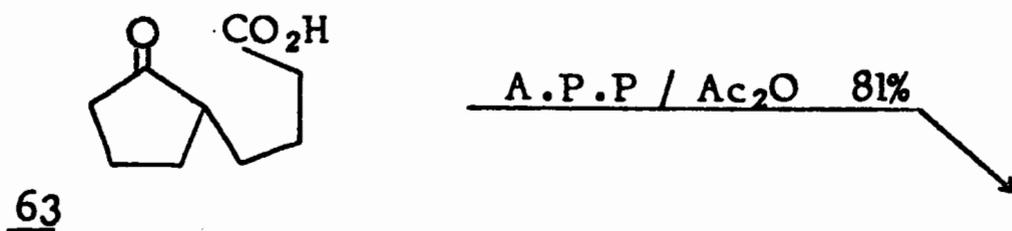
Par chauffage à des températures variant entre 250° et 350°, on note l'apparition de résines, et l'analyse chromatographique révèle la disparition progressive de la diènedione de départ ainsi que la présence de fractions légères en quantités importantes. Il n'a pas été possible de mettre en évidence un éventuel produit de cyclisation, tant en C.P.V. que par l'analyse des spectres de RMN des divers thermolysats.

IV - Conclusion sur le comportement thermique des diènediones 52 et 62

Ces composés sont facilement dégradables thermiquement. La fragilité particulière du second, 62, est telle que son chauffage n'a donné que des produits de dégradation et de résinification. Mais le premier, 52, a donné des résultats très intéressants : la formation des spirodiones 56 et 57 jusqu'ici inconnues.

Nota : Trois synthèses de la spiro [4.4] nonanedione-1,6 ont été publiées récemment :

- 1 - cyclisation intramoléculaire du cétoacide 63 dans l'acide polyphosphorique, en présence d'anhydride acétique (42) ;
- 2 - réarrangement de l'époxycétone 64 en présence d'éthérate de trifluorure de bore (43) ;
- 3 - cyclisation thermique d'une ynone 65, suivie d'une ozonolyse (44).



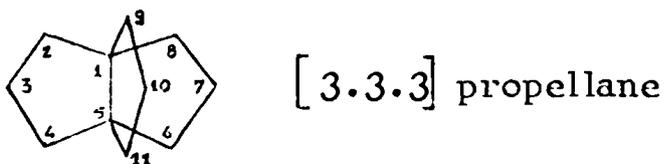
La thermocyclisation de diènediones de type 52 apparaît comme une voie d'accès au moins aussi intéressante, même du point de vue synthétique, aux spiro [4.4] nonanediones-1,6.

DEUXIEME PARTIE

DOUBLE THERMOCYCLISATION DE DIALCENYL- (ET ALCYNYL)-3,3 CYCLOPENTANONES

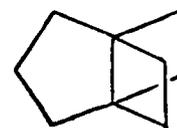
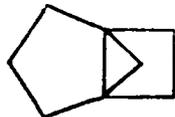
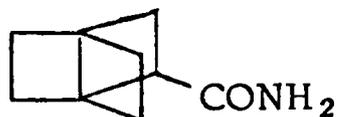
SYNTHESE EN SERIE PROPELLANIQUE

La double cyclisation thermique de la (butène-3'yl) -4 octène-7 one-2 (24) en acétylperhydropentalène 34 (p. 21) laissait entrevoir la possibilité de synthétiser par chauffage de bis (butène-3'yl) -3,3 cyclopentanone des composés tricycliques ayant une liaison commune, ou propellanes, habituellement dénommés à l'aide du nombre d'atomes contenus dans chaque cycle ; par exemple :



Au cours de ces dernières années, la chimie des propellanes s'est développée rapidement. Les domaines actuellement explorés sont très divers. Par exemple :

- réactivité de la liaison commune aux trois cycles dans les propellanes à petits cycles : [2.2.2] propellane (Eaton et Temme III(50)), [3.2.1] et [3.2.2] propellanes (Wiberg et Burgmaier (51)),



- isomérisie de valence dans des propellanes polyinsaturés (Paquette et Coll., Vogel et Coll., Gunther et Coll., Simonetta et Coll. (52) :

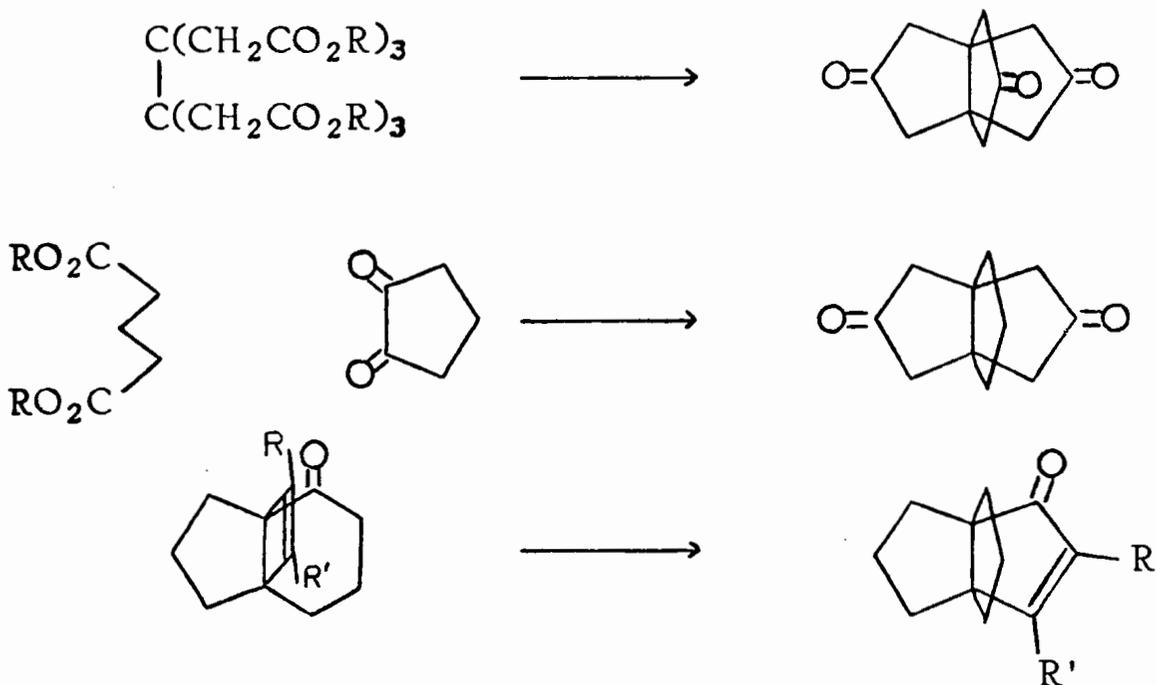


- interaction à travers l'espace entre groupements insaturés, par exemple dans le "triptindane" (54)



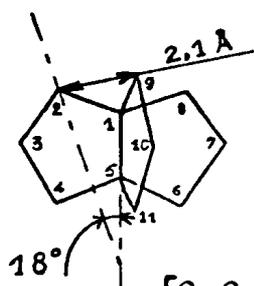
- stéréochimie de telles molécules (Ginsburg et Coll. (55a)).

Un livre particulièrement dense vient de paraître sur le sujet : "Propellanes" D. Ginsburg, Verlag Chemie, 1975 (56). Cependant, un petit nombre seulement de [3.3.3] propellanes sont décrits à ce jour ; ce sont : le "triptindane" (54), une trione obtenue par une triple réaction de Dieckmann (55b) (suivie d'une triple décarbéthoxylation), une dione (53) et quelques énones obtenues par réarrangement acido-catalysé de [4.3.2]propellénones (57).

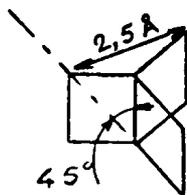


Pourtant, le squelette [3.3.3]propellane présente deux particularités intéressantes que révèle l'examen des modèles moléculaires. Ce sont la faible amplitude de déformation des cycles (pas plus de 20° de part et d'autre du plan moyen d'un cycle, et la faible divergence (18°) des axes de symétrie de groupements divalents liés aux carbones 2, 8 et 9 ainsi que la distance très réduite ($2,1 \text{ \AA}$) (plus courte que dans les autres propellanes) entre ces carbones, qui

laisse prévoir une possibilité d'interaction entre groupements insaturés occupant ces positions.



[3.3.3]propellane

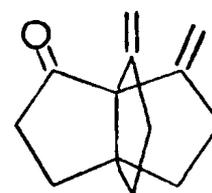
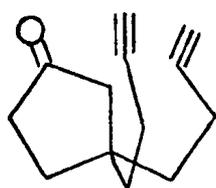


[2.2.2]propellane

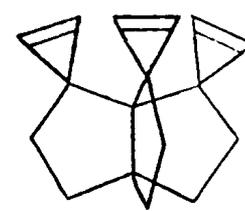
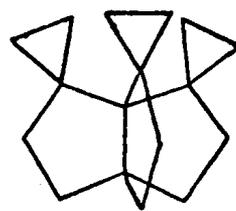
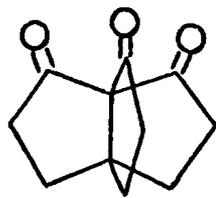
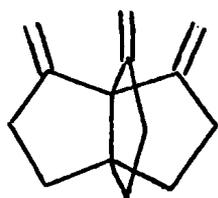


[4.4.4]propellane

La double thermocyclisation nous a semblé une bonne voie d'accès aux [3.3.3]propellanes fonctionnalisés en 2, 8 et 9, en cyclisant non pas une diènone (les centres insaturés disparaissent alors, éliminant toute possibilité de fonctionnalisation ultérieure en 8 et 9), mais une diynone qui doit conduire à un propellane insaturé en 2, 8 et 9, donc éminemment fonctionnalisable en ces positions, et intermédiaire de synthèse vers des composés originaux de



la série : triène, trione, hydrocarbures trispiraniques saturés ou insaturés, etc.

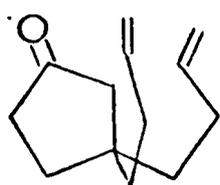


CHAPITRE I

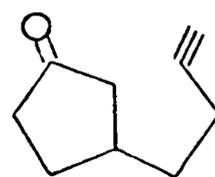
LA DOUBLE THERMOCYCLISATION, MODE D'ACCES AUX [3.3.3] PROPPELLANES FONCTIONNALISES EN 2, 8 ET 9.

I - Réactions modèles

A l'époque où ce travail a été entrepris, il n'existait pas de méthode efficace pour synthétiser les cyclopentanones disubstituées en 3 par des chaînes insaturées. Aussi, avant d'entreprendre la mise au point d'une méthode préparative adaptée, entre autre, à la synthèse de la bis (butyne-3'yl) -3,3 cyclopentanone, précurseur potentiel des propellanes insaturés en 2, 8 et 9, qui étaient notre objectif essentiel, nous avons jugé préférable d'étudier deux réactions de cyclisation modèles, l'une pour tester la possibilité d'obtention des systèmes tricycliques, l'autre pour étudier la première cyclisation de la bis (butyne-3'yl) -3,3 cyclopentanone. Ont donc été entreprises dans cet esprit la synthèse et l'étude du comportement thermique de la bis (butène-3'yl)-3,3 cyclopentanone 66 et de la (butyne-3'yl) -3 cyclopentanone 75.



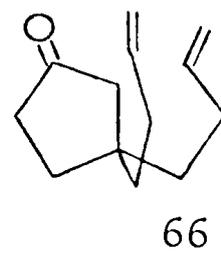
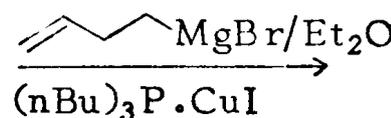
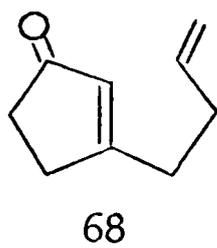
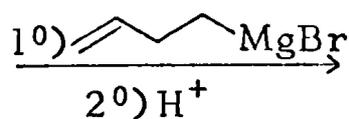
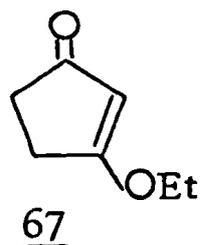
66



75

1) Synthèse de la bis (butène-3'yl) -3,3 cyclopentanone 66

La cétone 66 a été obtenue par une suite de réaction classiques : on a fait réagir le magnésien du bromo-4 butène-1 avec l'éthoxy-3 cyclopentène-2 one 67, préparée selon (58) par étherification directe de la cyclopentane-dione-1,3 (59), et hydrolysé en milieu suffisamment acide pour régénérer le carbonyle ; on a obtenu la (butène-3'yl) -3 cyclopentène-2 one 68 avec un rendement de 34% à partir de l'éther d'énol 67. L'addition -1,4 d'une chaîne



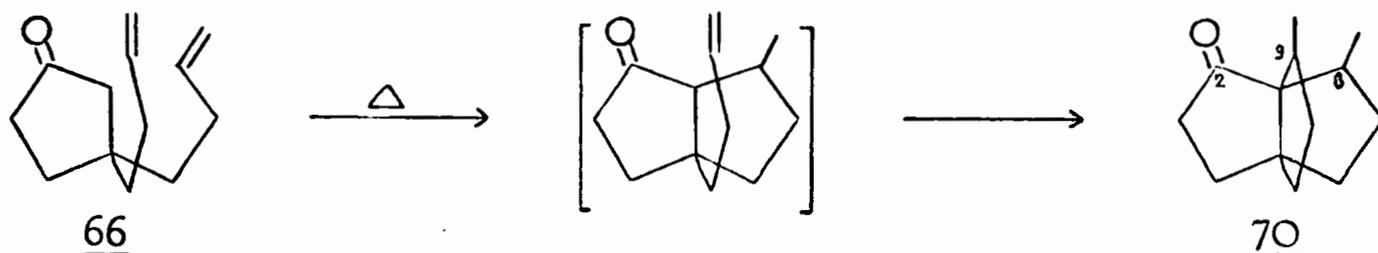
(butène-3)-yle sur 68 à l'aide du magnésien du bromo-4 butène-1 et du complexe $(\text{nBu})_3\text{P}\cdot\text{CuI}$ (voir p. 17) conduit à la bis (butène-3')-yl-3,3 cyclopentanone 66 avec un rendement de 70%. Les spectres des différents produits

sont en accord avec leurs structures (voir partie expérimentale).

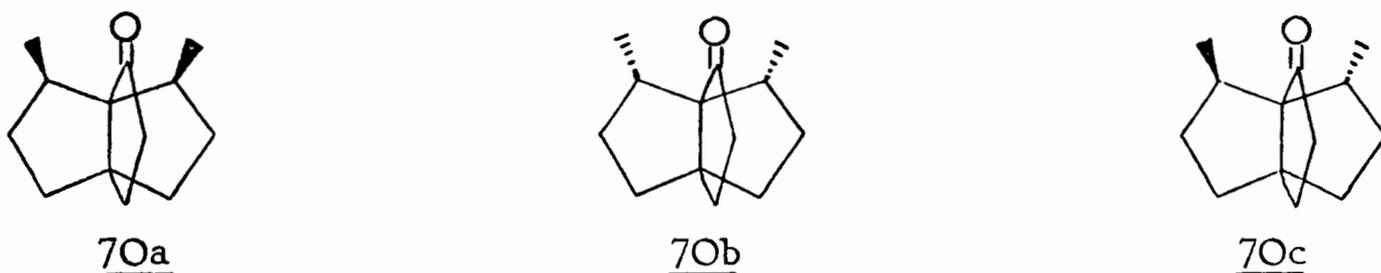
2) Comportement thermique de la bis (butène-3'yl) -3,3 cyclopentanonone 66

La diènone 66, en solution à 10% dans la décaline, est chauffée en ampoules scellées à 335° , sa disparition, suivie en CPV, est totale après 1,5h dans les essais analytiques et deux heures dans les essais préparatifs ; le chromatogramme du thermolysat présente trois nouveaux pics, d'aires relatives 8 : 1 : 1. Le produit correspondant au pic principal est collecté (les deux autres produits, en trop faible quantité, n'ont pu être collectés). C'est un solide blanc (F : 73°) à odeur camphrée dont les caractéristiques spectroscopiques sont les suivantes : IR (CCl_4) (cm^{-1}) : 1730 ($\nu_{\text{C=O}}$) ; 1390 ($\delta_{\text{S}} \text{CH}_3$) ; RMN (CCl_4) δ (ppm) : 0,95 (d, J = 6 Hz, 6H) ; 1,15 à 2,35 (m, 14H) ; M^+ : 192,150 ($\text{C}_{13}\text{H}_{20}$: 192,151).

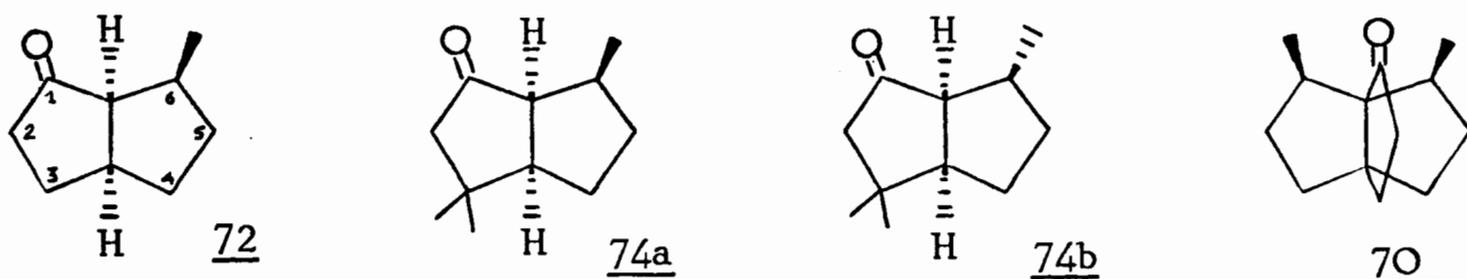
Ces données spectrales indiquent clairement qu'il s'agit du produit doublement cyclisé attendu, 70.



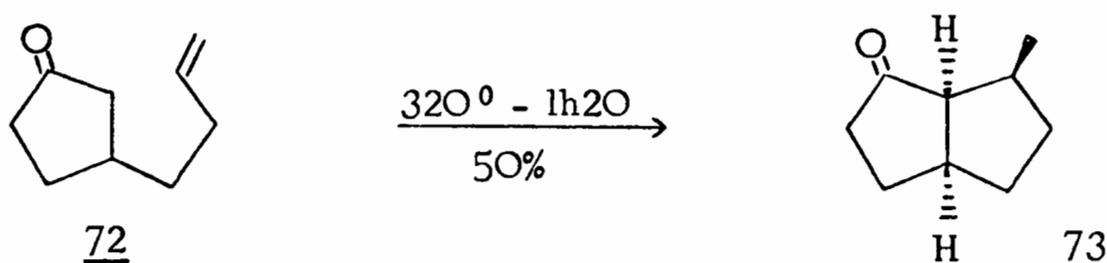
Celui-ci peut se présenter sous trois formes diastéréoisomères, selon la stéréochimie des méthyles en 8 et en 9. Deux d'entre-elles, 70a et 70b sont symétriques, la troisième 70c est dissymétrique.



La structure du composé doublement cyclisé 70 a été précisée de la manière suivante : aucun dédoublement des doublets de méthyles de son spectre de RMN n'est observé lorsqu'on change le solvant, ce qui permet d'exclure la structure 70c. La forme méso-trans 70b est très improbable, compte tenu de la stéréospecificité cis constamment observée dans la formation des cycles en C_5 . Par ailleurs, le signal doublet de méthyles apparaît à $\delta = 0,95$ ppm, valeur proche de celles observées pour les méthyles en 6 de 72 ($\delta = 0,96$ ppm) (33) et 73 ($\delta = 1,00$ ppm) (61) et très éloignée de celle observée pour le méthyle en 6 de 74 ($\delta = 1,11$ ppm) (61). On peut donc raisonnablement assigner au produit de double cyclisation 70 la structure méso-cis 70a.



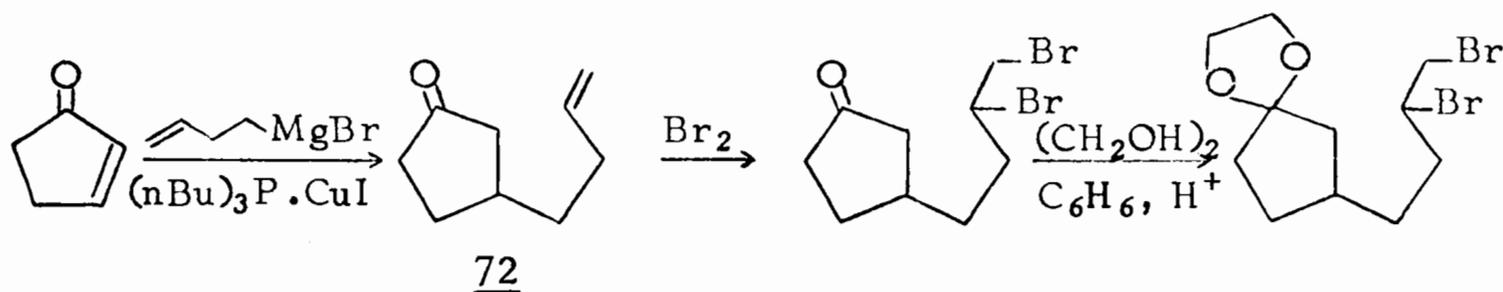
On notera que le produit cyclisé 70 est obtenu avec un rendement CPV de 50% identique à celui observé par Moinet (33) lors de la préparation de la cétone bicyclique 72 par chauffage de la (butène-3'yl) -3 cyclopentanone.



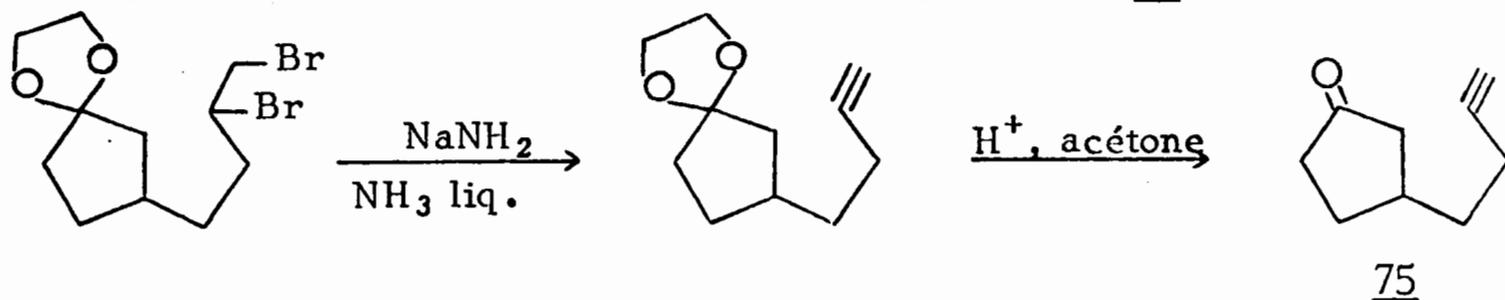
Ce résultat montre la possibilité de réaliser des squelettes propellaniques par double thermocyclisation avec un excellent rendement.

3) Synthèse de la (butyne-3'yl) -3 cyclopentanone 75

Cette cétone a été préparée par une suite de réactions classiques à partir de la cyclopentène-2 one, elle-même obtenue selon (62) : l'addition-1,4 d'une chaîne (butène-3)-yle à l'aide du magnésien du bromo-4 butène-1 en présence du complexe $(nBu)_3P \cdot CuI$ (voir p. 17) conduit à la (butène-3'yl) -3 cyclopentanone 72 déjà décrite (33). Celle-ci est alors bromée selon (63), bloquée sous forme de dioxolanne-1,3 puis doublement débromhydratée par l'amidure de sodium dans l'ammoniac liquide selon (64). Le carbonyle est



ensuite régénéré par transacétalisation dans l'acétone en présence d'acide chlorhydrique dilué. La (butyne-3'yl) -3 cyclopentanone 75 est obtenue avec

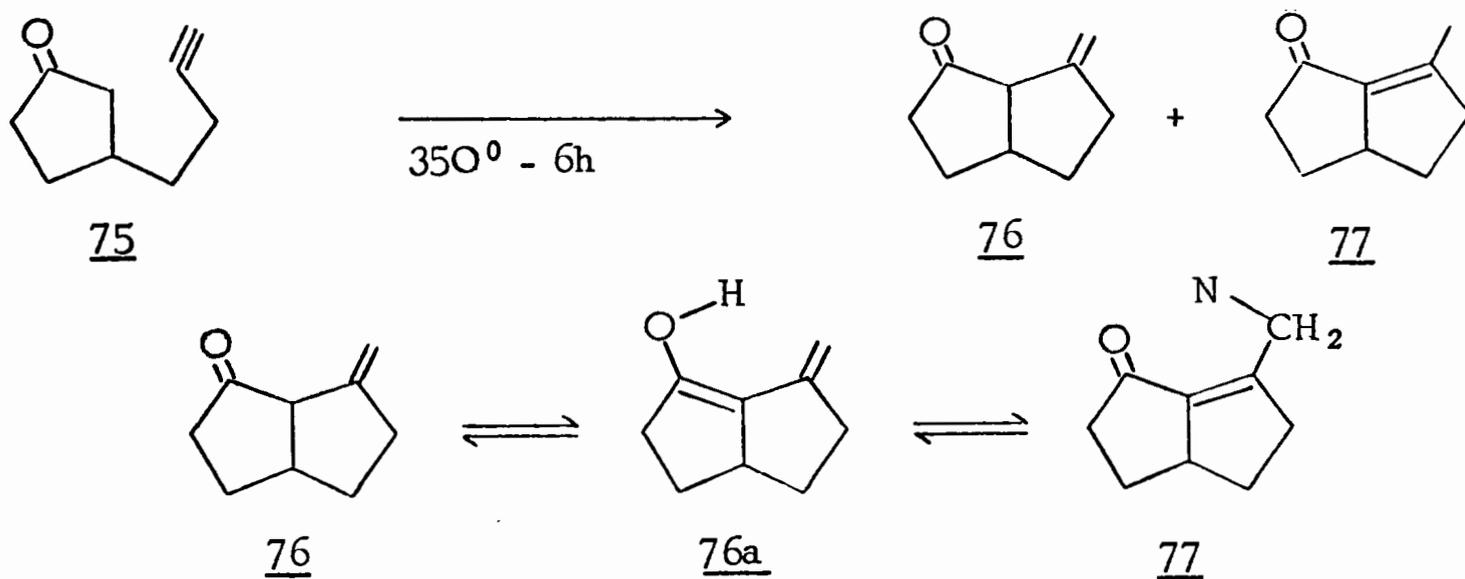


un rendement global de 15% par rapport à la cyclopentènone. Les spectres des différents produits sont en accord avec leurs structures (voir partie expérimentale).

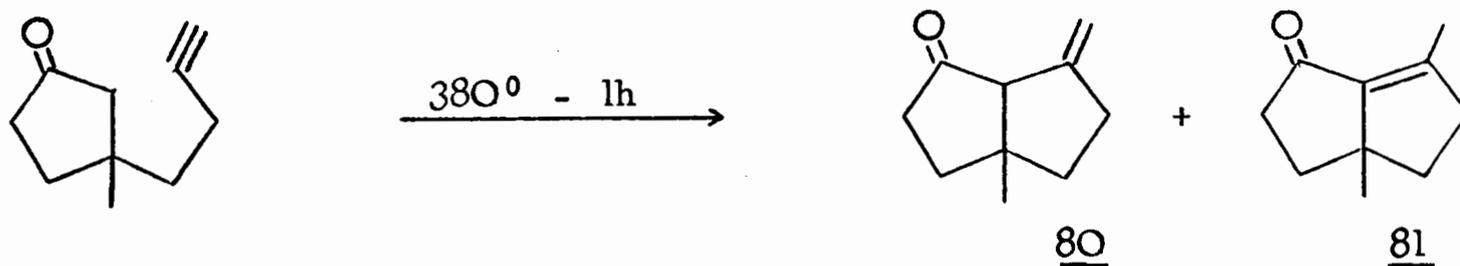
4) Comportement thermique de la (butyne-3'yl) -3 cyclopentanone 75

Après chauffage en phase vapeur à 350° pendant 6h, 95% de l'ynone 75 ont disparu, et le chromatogramme du thermolysat révèle l'apparition d'un seul nouveau pic, dissymétrique. Le mélange correspondant est collecté (R 50%). Son spectre IR ne présente pas la bande caractéristique du groupe ment acétylénique terminal ($\nu \text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$) à 3300 cm^{-1} , mais deux bandes $\nu \text{C}=\text{O}$ à 1745 cm^{-1} et 1715 cm^{-1} , ainsi qu'une bande assez forte à 890 cm^{-1} caractéristique de la double liaison $\text{>C}=\text{CH}_2$. Son spectre de RMN présente, entre autres, deux signaux multiplets à $\delta = 5,08$ et $4,92$ caractéristiques de protons méthyléniques et un singulet élargi à $\delta = 2,00$ ppm caractéristique d'un méthyle sur double liaison.

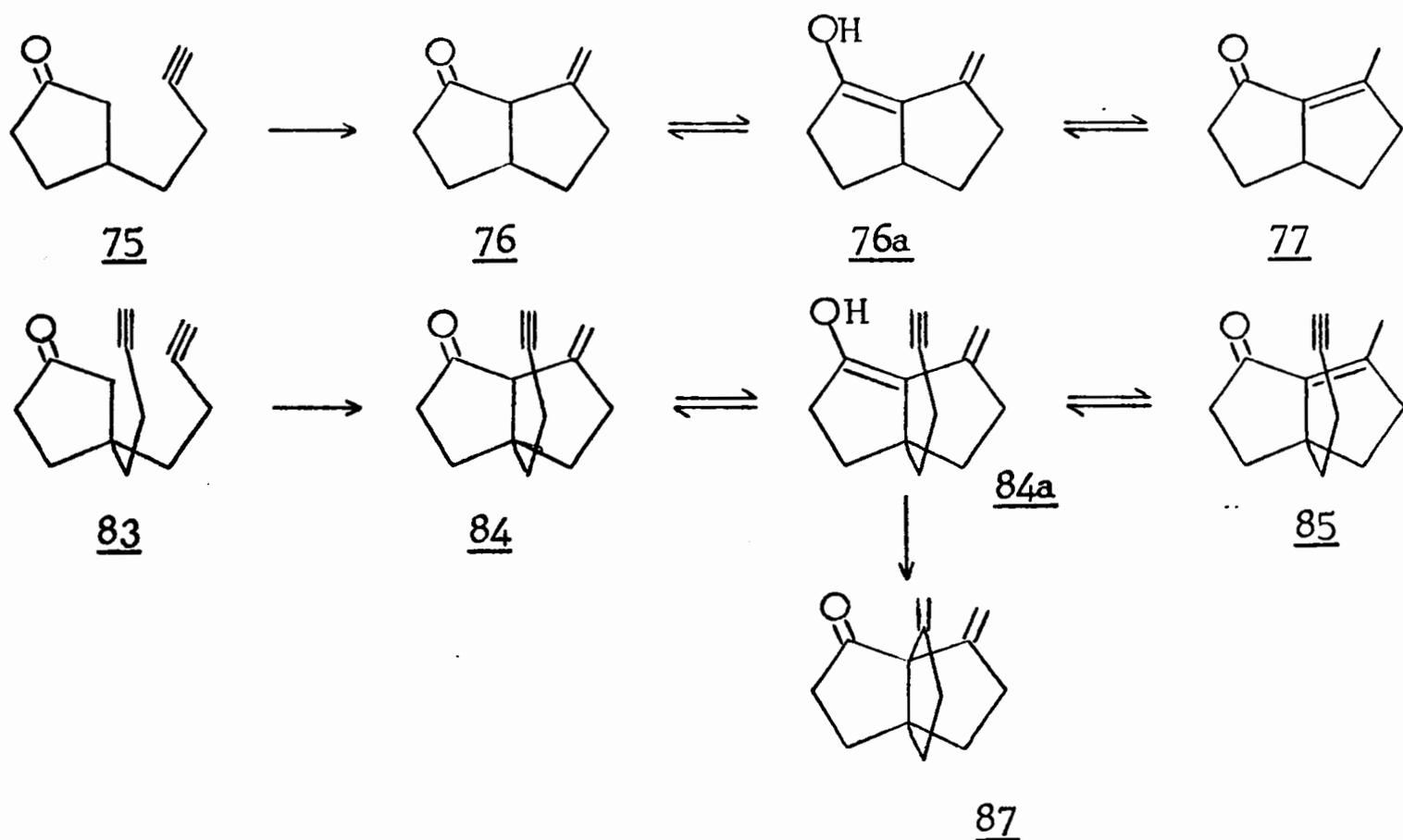
Ces données spectrales indiquent clairement que la cyclisation attendue (75 \rightarrow 76) a bien eu lieu, mais qu'elle a été suivie d'une rentrée partielle avec conjugaison de la double liaison de 76 par énolisation-cétonisation



au contact des parois en verre du thermolyseur. La proportion des deux énonés 76 et 77 déduite du spectre de RMN du mélange est d'environ 3 : 7. On notera que la cyclisation de la (butyne-3'yl) -3, méthyl-3 cyclopentanone 79, publiée récemment par Agosta et Wolf (65) conduit au mélange à l'équilibre des deux énonés 80 et 81 dans la proportion 31 : 69 à 380° .



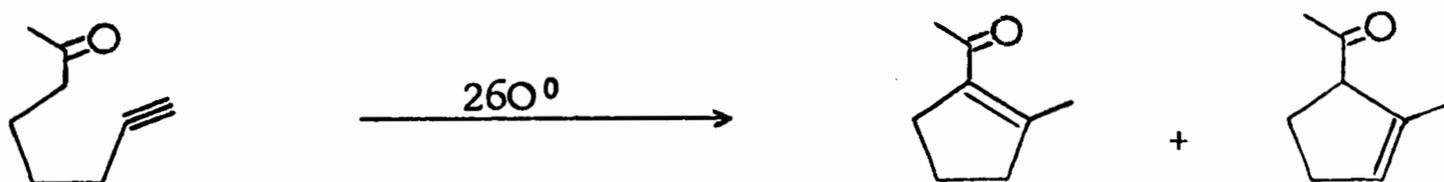
Conclusion : La cyclisation de l'ynone 75 en la méthylèncétone bicyclique 76 augure favorablement de la double cyclisation analogue projetée de la diynone 83, en dépit de la formation subséquente de l'énone conjuguée 77 ; en effet, la cétone bicyclique 85 qui, par analogie à la formation de 77 lors du chauffage de 75, devrait se former lors du chauffage de la diynone 83 est en équilibre avec l'énol 84a qui doit intervenir dans la deuxième cyclisation de 83.



Par ailleurs, l'énone endocyclique déconjuguée 78 ne semble pas se former lors du chauffage de l'ynone 75, non plus que son homologue méthylée en 3a 82, à partir de 79. Ces résultats méritent d'être soulignés puisqu'ils



diffèrent très sensiblement de ceux obtenus lors du chauffage de l'octyne-7 one-2 dont les produits de cyclisation sont les deux énones endocycliques (66)



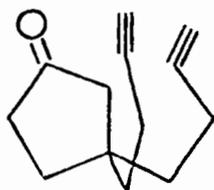
Nota : Outre son intérêt présent comme réaction modèle, la cyclisation thermique en phase vapeur de l'ynone 75 est actuellement la seule méthode de synthèse (65) de l'énone conjuguée 77. Nous avons par ailleurs recherché les conditions optimales pour la formation préférentielle de la méthylècétone 76, non encore décrite.

Chauffage en solution de la (butyne-3'yl) -3 cyclopentanone 75

L'ynone 75, en solution à 10% dans le cyclooctane, est chauffée en ampoules scellées à 360° pendant 3,5 min. L'analyse par CPV du thermolysat montre qu'il est alors constitué de l'ynone non cyclisée (45%), de la méthylècétone 76 (50%) et de son isomère conjugué 77 (5%). Le thermolysat est chromatographié rapidement sur colonne de silice pour éliminer la majeure partie du cyclooctane (95%), puis en CPV. La cétone 76 est ainsi obtenue pure avec un rendement de 40%. Si l'on accroît la durée du chauffage ou la température, l'énone conjuguée 77 est le produit majoritaire.

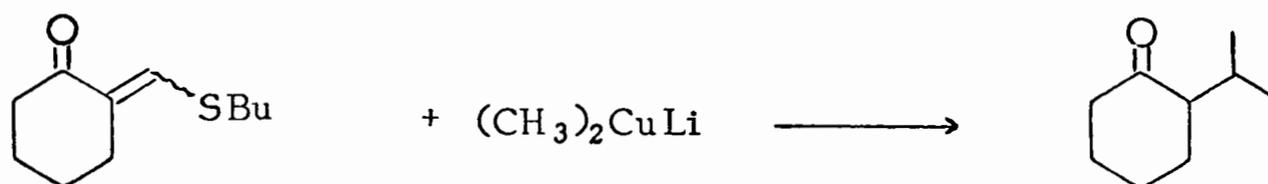
II - Méthodes de synthèse des cyclopentanones dialkylées en 3

Le problème principal dans la synthèse de la diynone 83 est l'introduction du groupement gem-dialcynyle en 3 du carbonyle.

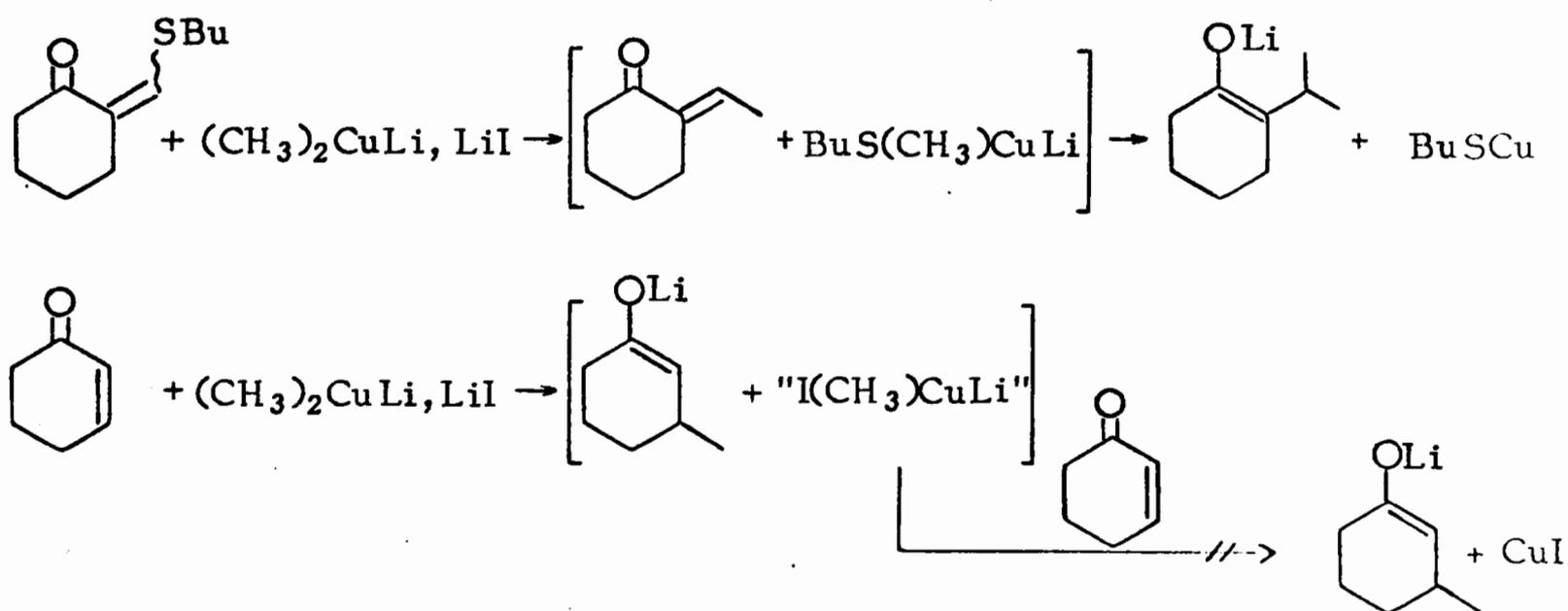


83

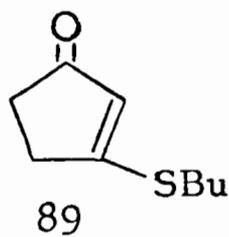
Au moment où ce travail a été entrepris la seule double alkylation de ce type, connue, était la réaction du diméthylcuprate de lithium sur la n-butylthiométhylène-2 cyclohexanone, qui en une étape donne presque quantitativement l'isopropyl-2 cyclohexanone (67). Outre sa commodité, cette réaction présente



un avantage essentiel sur les additions-1,4 de cuprates : un seul équivalent d'organométallique suffit pour introduire les deux groupements alkyles, l'alkylthio (alkyl) cuprate de lithium intermédiairement formé étant réactif vis à vis des énonés présentes, ce qui n'est pas le cas des halogénoalkylcuprates éventuellement formés lors des additions-1,4 classiques, qui conduisent à l'organo-cuivreux et LiI.

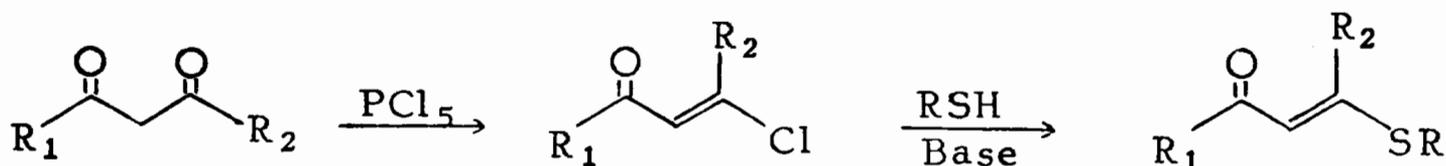


Pour appliquer cette séquence particulièrement séduisante à l'élaboration de la diynone 83, il était nécessaire de mettre au point une synthèse de la butylthio-3 cyclopentène-2 one 89, non encore décrite, ainsi que d'un halogéno-4 butyne-1 dont la fonction acétylénique vraie soit protégée en prévision de son emploi en présence de réactifs organométalliques.



1) Synthèse de la n butylthio-3 cyclopentène-2 one 89

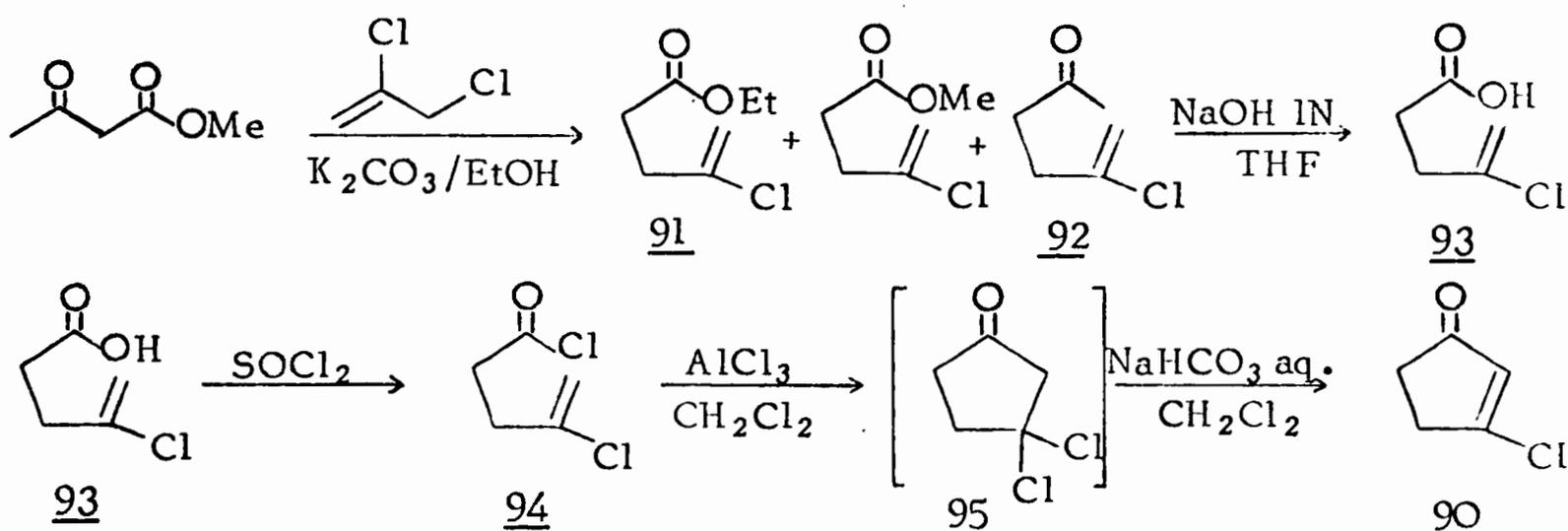
Les alkythioénones de ce types sont généralement préparées à partir des chloroénones correspondantes, elles-mêmes obtenues le plus souvent à



partir des diones-1,3 (68). La cyclopentanedione-1,3 ne pouvant être obtenue de façon préparative par les deux méthodes connues* (59a), (59b) non plus que la chloro-3 cyclopentène-2 one-1 (90) (70), cette dernière a été préparée

* Nota : Fabrycy et Paulack viennent de décrire très récemment une nouvelle synthèse de la cyclopentanedione-1,3 qui semble plus pratique que les précédentes (69).

selon la voie indiquée ci-dessous dont la dernière étape tire profit de la facilité d'acylation intramoléculaire des chlorures de pentène-4 oyles substitués en 4, en présence de chlorure d'aluminium (71) :

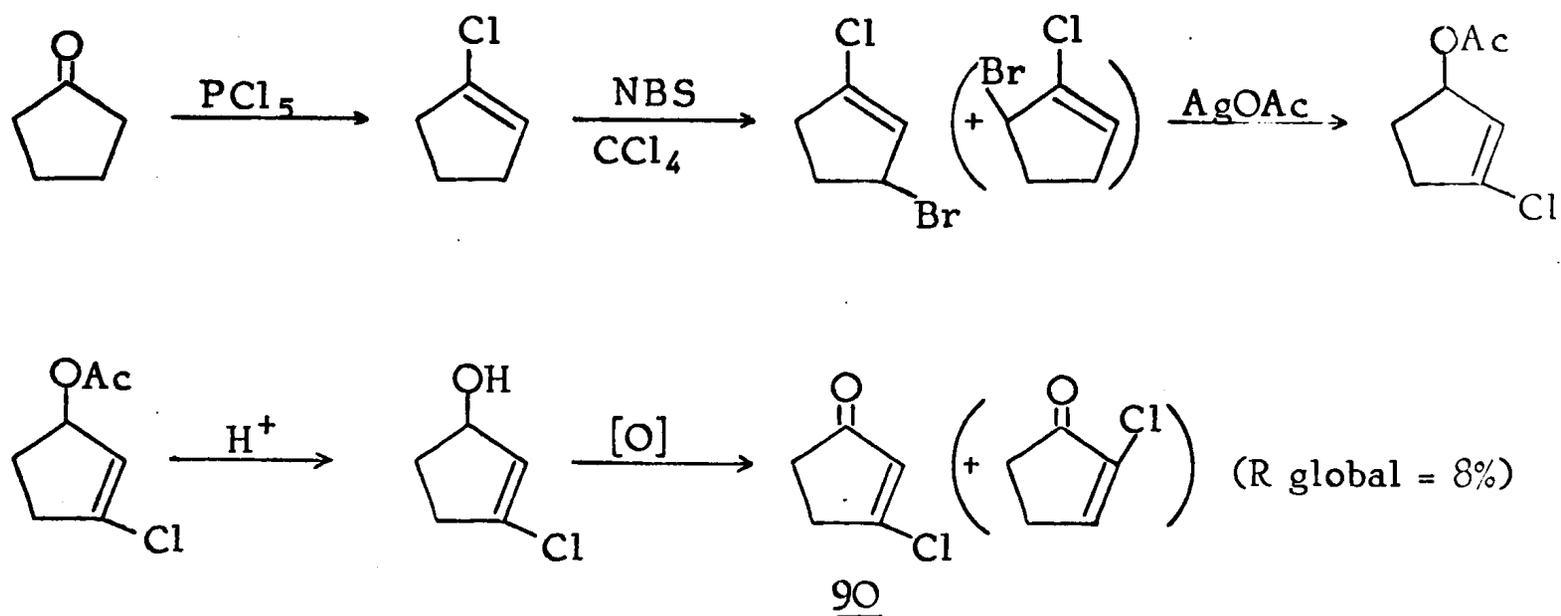


Par action du carbonate de potassium dans l'éthanol absolu (72) sur l'oxo-3 butanoate de méthyle^{**} en présence de dichloro-2,3 propène le cétoester est alcoylé puis le produit de l'alcoylation déacétylé in situ.

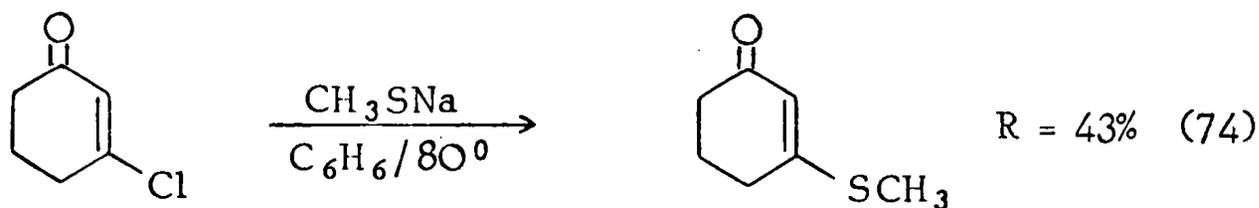
Après hydrolyse, la distillation des fractions volatiles conduit à un mélange de chloro-4 pentène-4 oate d'éthyle ($\sim 85\%$), de méthyle ($\sim 10\%$) et de chloro-5 hexène-5 one-2 (92) ($\sim 5\%$). Le mélange, soumis à l'action de la soude aqueuse 1N en présence de THF, conduit à l'acide chloro-4 pentène-4 oïque 93 pur (la cétone 92 étant extraite avant le relargage de l'acide) qui, recristallisé dans le pentane, est obtenu sous forme de paillettes blanches (R = 46% à partir du dichloro-2,3 propène). Par action de $SOCl_2$ sur l'acide 93 à 0° pendant 1 nuit puis distillation sous vide partiel le chlorure d'acide 94 est obtenu avec un rendement de 85 - 90%. Celui-ci, soumis à l'action du chlorure d'aluminium en quantité stoechiométrique conduit à la dichloro-3,3 cyclopentanone 95 qui n'est pas isolée. Instable, elle commence à se déchlorhydrater dès 0° en solution. Par distillation on obtient la chloro-3 cyclopenténone 90 (R : 50%) souillée par 1 ou 2% de la dichlorocétone 95, qui par sa déchlorhydratation spontanée provoque la polymérisation de la chloroénone 90 au bout d'une semaine de stockage. Pour pallier à cet inconvénient la dichlorocétone 95 a été déchlorhydratée chimiquement par action de $NaHCO_3$ sur sa solution chlorométhylénique selon (73). Par distillation la chloroénone 90 est obtenue pure avec un rendement amélioré (64%). Elle peut alors se conserver un mois au réfrigérateur. Cette séquence est la première synthèse stéréosélective de 90 puisque la bromation radicalaire utilisée par Mousseron et

^{**} Nota : L'oxo-3 butanoate de méthyle a été préféré à l'oxo-3 butanoate d'éthyle, plus coûteux et donnant l'ester 91 avec un rendement inférieur.

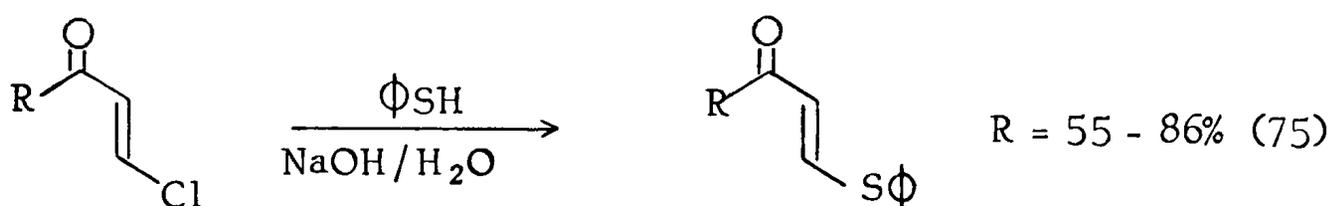
Jacquier (70) dans l'étape clé de leur synthèse de 90 n'est pas stéréosélective



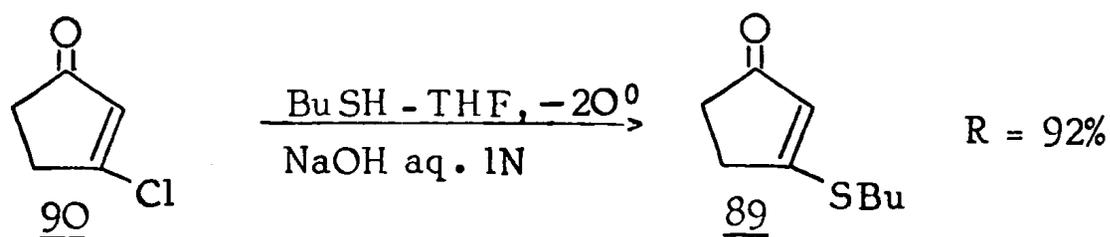
La méthode habituelle d'échange du chlore situé en β du carbonyle d'une cétone α,β -éthylénique par un groupement alkylthio, à savoir le chauffage de la chloroénone en présence d'un alkylthio oxyde de sodium dans le benzène (68), (74) est beaucoup trop brutale, ce qui nuit à son rendement ; on peut



le constater à la lecture des travaux de Kotchekov et Vinogradova (75) qui utilisent la soude aqueuse (normalité non précisée) pour effectuer cette réaction. Dans notre cas l'utilisation de BuSNa dans le benzène conduit à

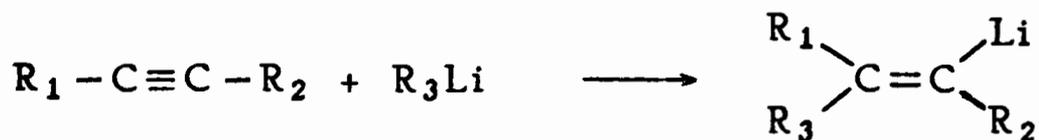


la butylthio-3 cyclopentène-2 one 89 avec un rendement de 46% seulement ; par contre, l'utilisation de conditions extrêmement douces (soude aqueuse 1N/THF/ -20°) donne la cétone 89 avec un rendement de 92% après distillation.

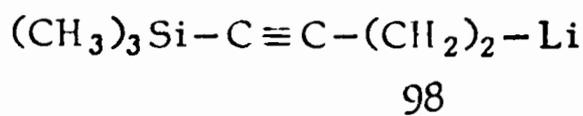


Les caractéristiques spectrales des différents produits sont en accord avec leurs structures (voir partie expérimentale).

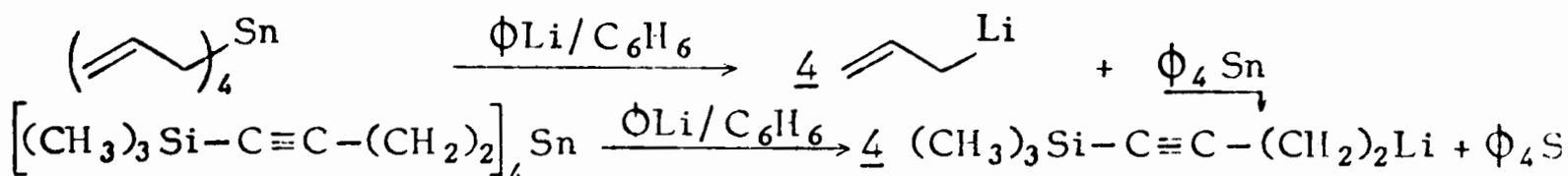
s'additionner sur les triples liaisons pour donner des lithiens vinyliques (82).



Nous avons essayé sans succès d'obtenir le lithien 98 comme l'a été l'allyllithium (83) : par action du phényllithium sur le stannate adéquat,

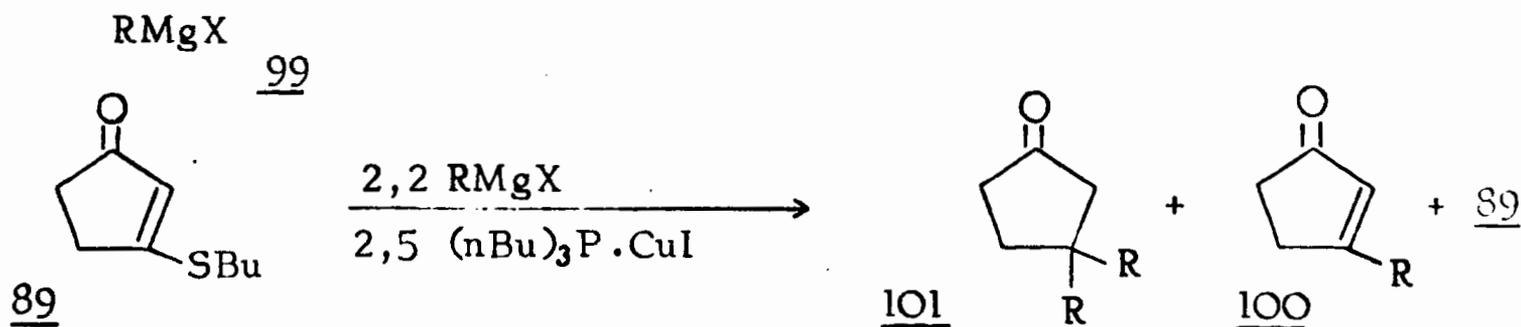


lui-même obtenu selon la méthode classique (84) par action de $SnCl_4$ sur l'organomagnésien. Malheureusement, aucune réaction n'a pu être observée et il n'est pas apparu de précipité de tétraphénylétain. Cet échec faisant

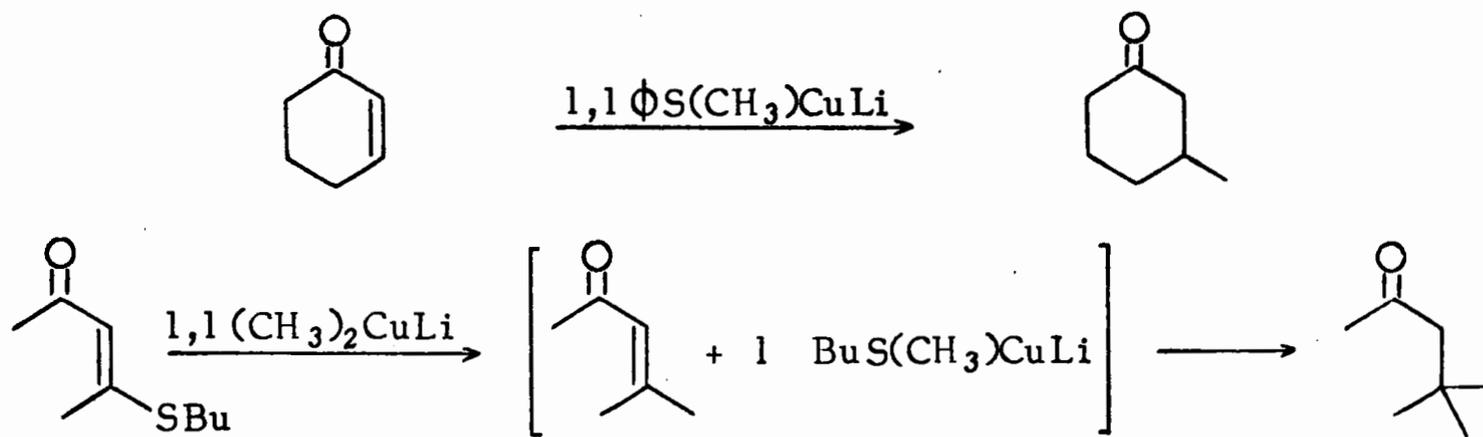


suite à une tentative infructueuse de préparer le (butène-3)-yl-lithium par la même méthode, nous nous sommes résolus à utiliser l'organomagnésien dans la suite de la synthèse.

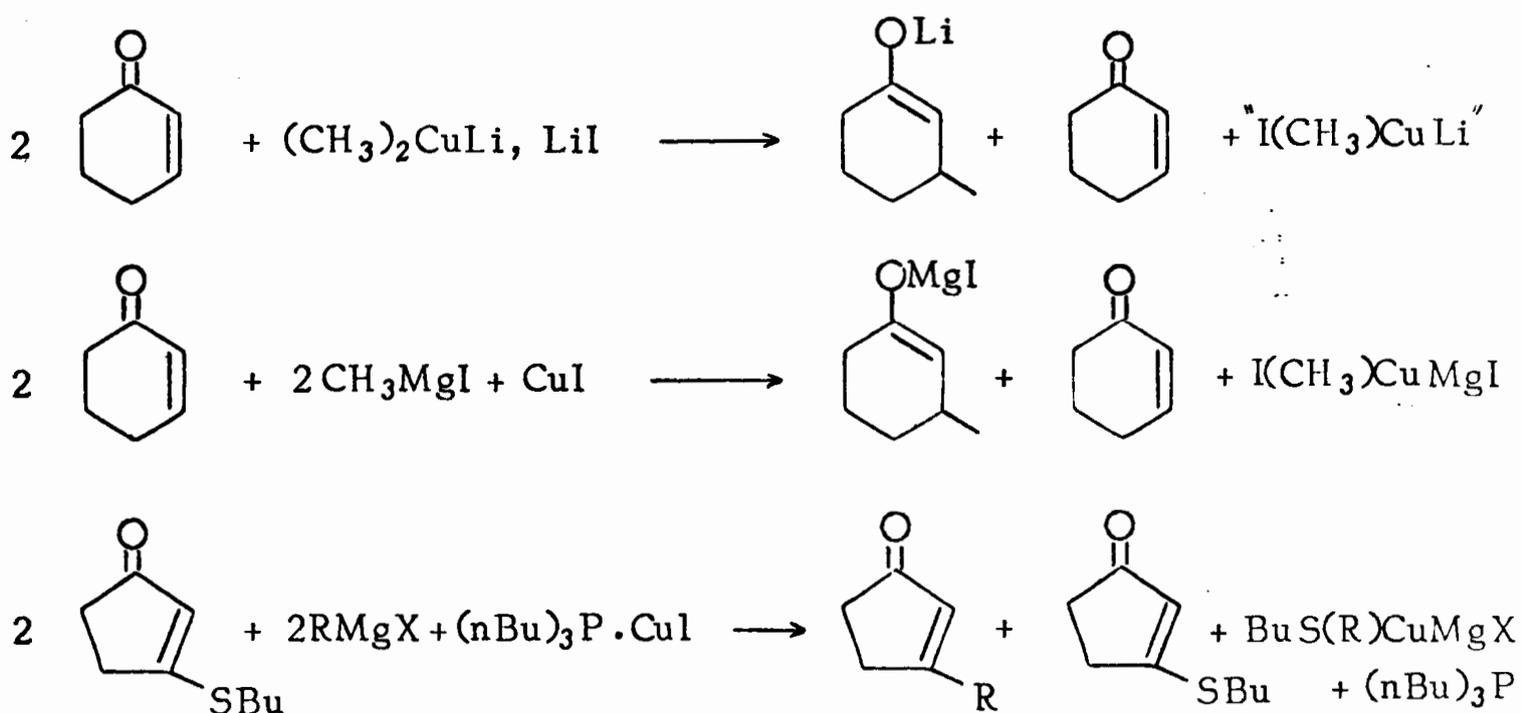
Par analogie avec l'addition-1,4 dans laquelle les cuprates magnésien ou lithiens peuvent être utilisés indifféremment, nous avons donc remplacé le cuprate lithien, utilisé par Coates (67) et Posner (85), par le cuprate magnésien (obtenu à partir du magnésien 99 et du complexe $(nBu)_3P \cdot CuI$, voir p. 17). Quand la cétone 89 est additionnée à une quantité stoechiométrique de cuprate, le produit de double alkylation 101 a été invariablement accompagné du produit de monoalkylation 100 et de la cétone de départ 89, tandis qu'il a été isolé seul (R = 50%) lorsque la cétone 89, le magnésien 99 et le complex



sont utilisés dans la proportion 1 : 5,5 : 6. Ce résultat montre clairement la différence de réactivité entre les lithioalkylthio (alkyl) cuprates (85), (86) et les magnésio alkylthio (alkyl) cuprates : les premiers sont susceptibles de transférer leur groupement alkyle par addition-1,4 sur une énone (85), (86), tandis que les seconds se comportent plutôt comme les halogéno (alkyl) cuprates



de lithium ou de magnésium, inertes vis à vis des énones :

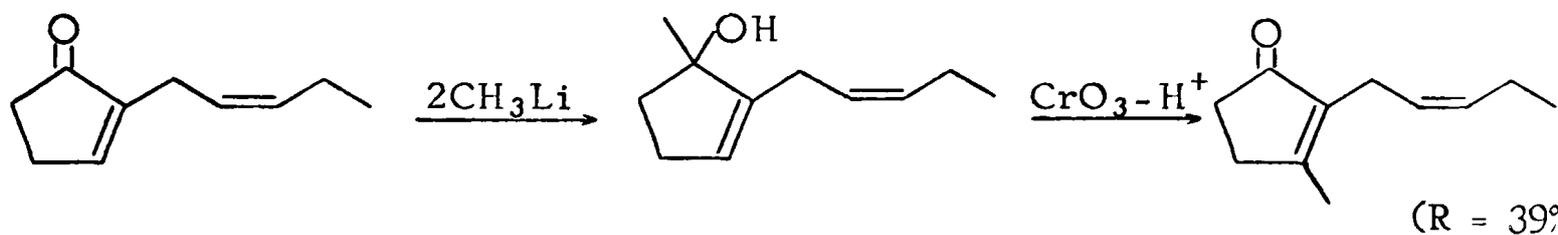


Nous avons confirmé cette observation en étudiant la réactivité de l'hétérocuprate mixte obtenu par action du magnésien 99 sur le thiophénoxyde de cuivre (I) (87) : lorsque le test de Gilman est devenu négatif, une quantité stoechiométrique de cyclopentène-2 one a été ajoutée. Après 1 h à 0°, l'énone a été retrouvée inchangée. Par contre dans les mêmes conditions, la cyclohexénone, en présence de $\phi S(CH_3)CuLi$ est totalement convertie en méthyl-3 cyclohexanone (86).

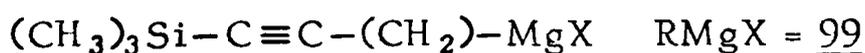
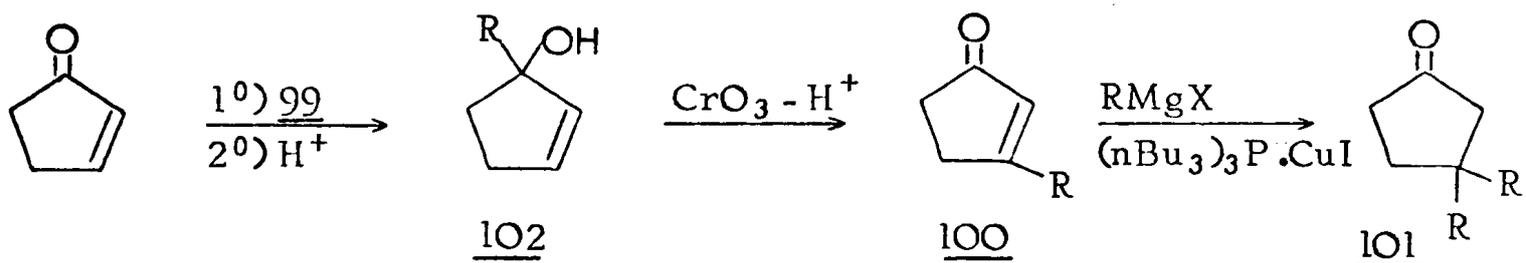
4) Conclusion

La réaction de double alcynylation de la butylthio-3 cyclopentène-2 one 89 s'avère donc très intéressante pour la préparation de la bis (butyne-3' yl)-3,3 cyclopentanone 83 ; cependant, la nécessité d'utiliser un gros excès de magnésien 98 en diminue la valeur, d'autant qu'elle s'accompagne de l'emploi d'un excès tout aussi important du complexe $(nBu)_3P \cdot CuI$ dont la séparation requiert deux chromatographies successives pour isoler la dialcynylcétone 101 pure.

Le mauvais emploi de la chaîne alcynyle dans la réaction précédente nous a incité à étudier une réaction de synthèse des alkyl-3 cyclopentène-2 one à partir de la cyclopentène-2 one déjà utilisée pour synthétiser la jasmone (88), (89), afin de savoir si elle permettrait un meilleur emploi de la chaîne alcynyle.

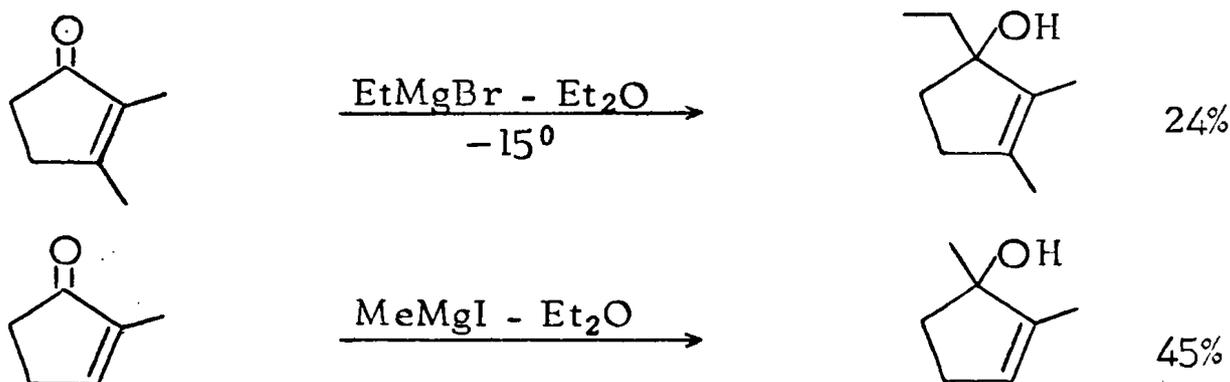


B) Synthèse de la bis (triméthylsilyl-4' butyne-3' yl) -3,3 cyclopentanone 101 à partir de la cyclopentène-2 one



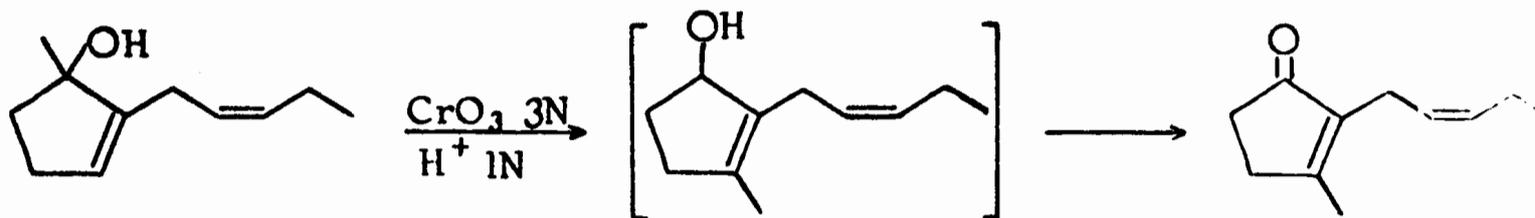
(Triméthylsilyl-4' butyne-3' yl) -3 cyclopentène-2 one 100

On sait que les organomagnésiens et la cyclopenténone conduisent au produit d'addition-1,2 avec un mauvais rendement (90), l'organométallique ayant surtout une action énolisante sur la cétone. La seule méthode qui permet

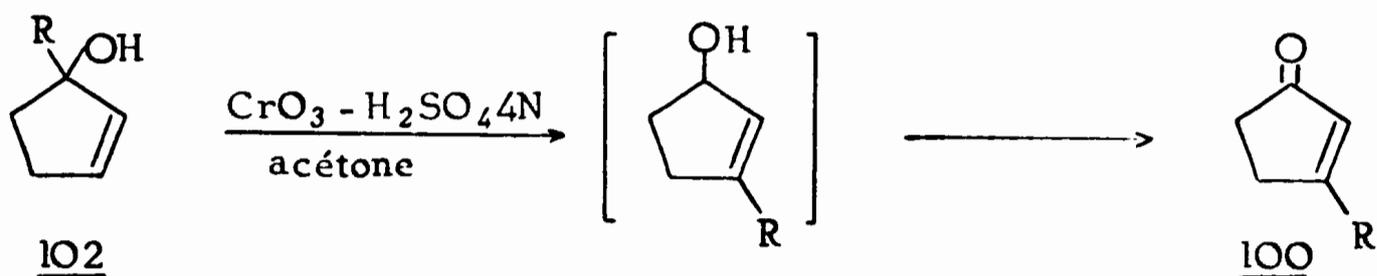


d'éliminer presque totalement l'énolisation est celle de Sorensen (91) : la cétone et le magnésien y sont ajoutés dans de l'éther au reflux.

Nous avons obtenu l'alcool 102 de cette manière, par action du magnésien 99 (1,4 - 1,5 éq.) sur la cyclopenténone, à peu près exempt de cétone (ainsi que l'indique le spectre IR du produit brut). Cet alcool n'est pas oxydé par une solution N/1 d'acide chromique, telle que celle utilisée par Büchi et Egger dans une synthèse de la jasmone (89). Nous avons donc employé

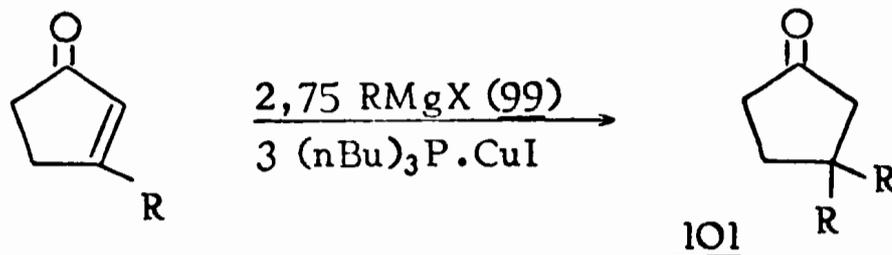


une solution beaucoup plus acide (4N) afin de faciliter la transposition de l'alcool allylique tertiaire 102. L'énone 100 est alors obtenue avec un rendement de 45 à 50% après chromatographie sur colonne de silice et distillation.



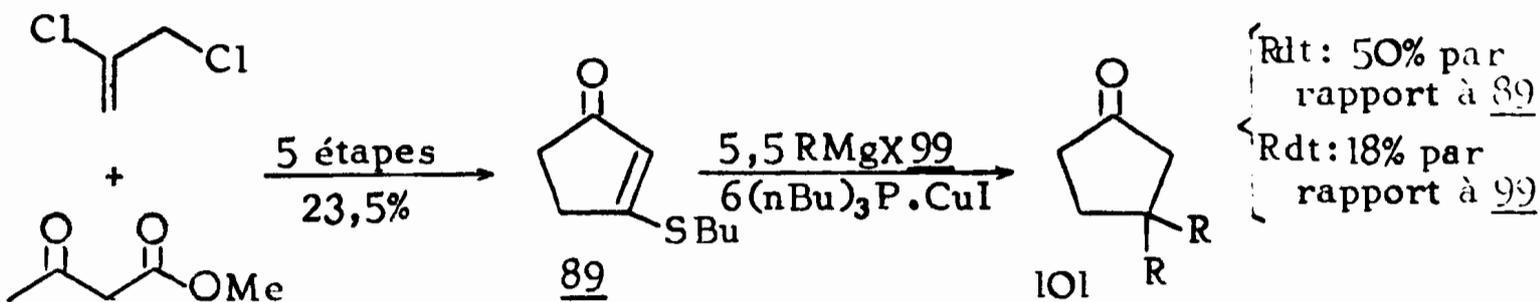
Bis (triméthylsilyl-4' butyne-3' yl) -3,3 cyclopentanone 101

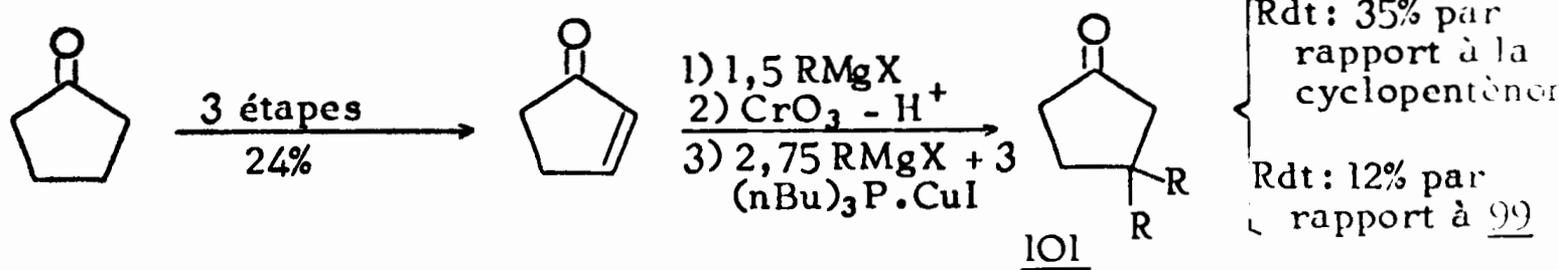
L'énone 100 est additionnée au cuprate obtenu par action du magnésien 99 sur le complexe $(nBu)_3P-CuI$ à -70° . La dialcynylcétone 101, seul produit de la réaction, est obtenue avec un rendement de 70 à 75% après chromatographie sur colonne de silice.



C) Comparaison des deux méthodes de synthèse de la bis (triméthylsilyl-4' butyne-3' yl) -3,3 cyclopentanone 101

Les résultats obtenus selon les deux méthodes sont rassemblés ci-dessous :

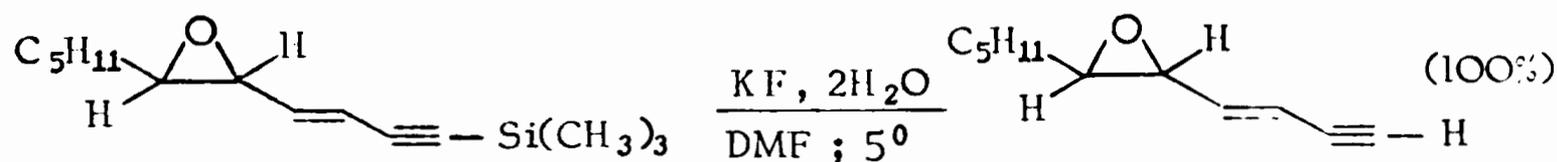




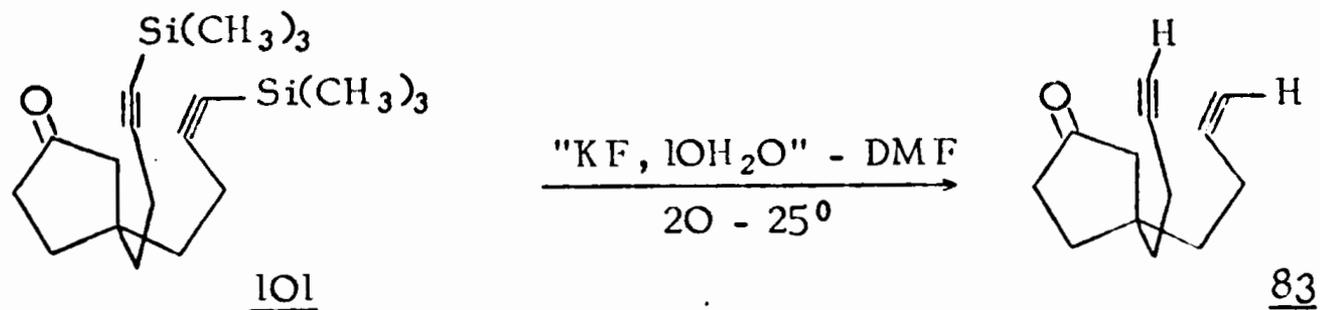
La double alkylation s'avère donc 1,5 fois plus efficace que la seconde méthode tant pour l'utilisation du substrat cétonique que de la chaîne. En outre, la séquence ne comporte qu'une seule étape délicate au lieu de trois. Son inconvénient majeur demeurant l'emploi massif d'une phosphine dont l'élimination est particulièrement laborieuse à l'échelle du dixième de mole.

D) Déblocage des fonctions acétyléniques de 101 : Obtention de la bis (butyne-3'yl) -3,3 cyclopentanone 83

Pour débloquer la fonction acétylénique de l'époxyde ci-dessous Corey et coll. (92) utilisent KF, 2H₂O en suspension dans le DMF. Ce réactif agit très rapidement sur la cétone 101, mais le spectre IR du produit



brut comporte deux bandes nouvelles à 1700 et 1680 cm⁻¹ qui semblent indiquer la présence de produits de condensation de la cyclopentanone. Nous avons donc diminué la basicité de l'ion fluorure en accroissant sa solvation. Avec 10 moles d'eau par mole de fluorure, le réactif hydrolyse les liaisons C-Si en 33h à 20 - 25° avec un rendement de 83%, après chromatographie et



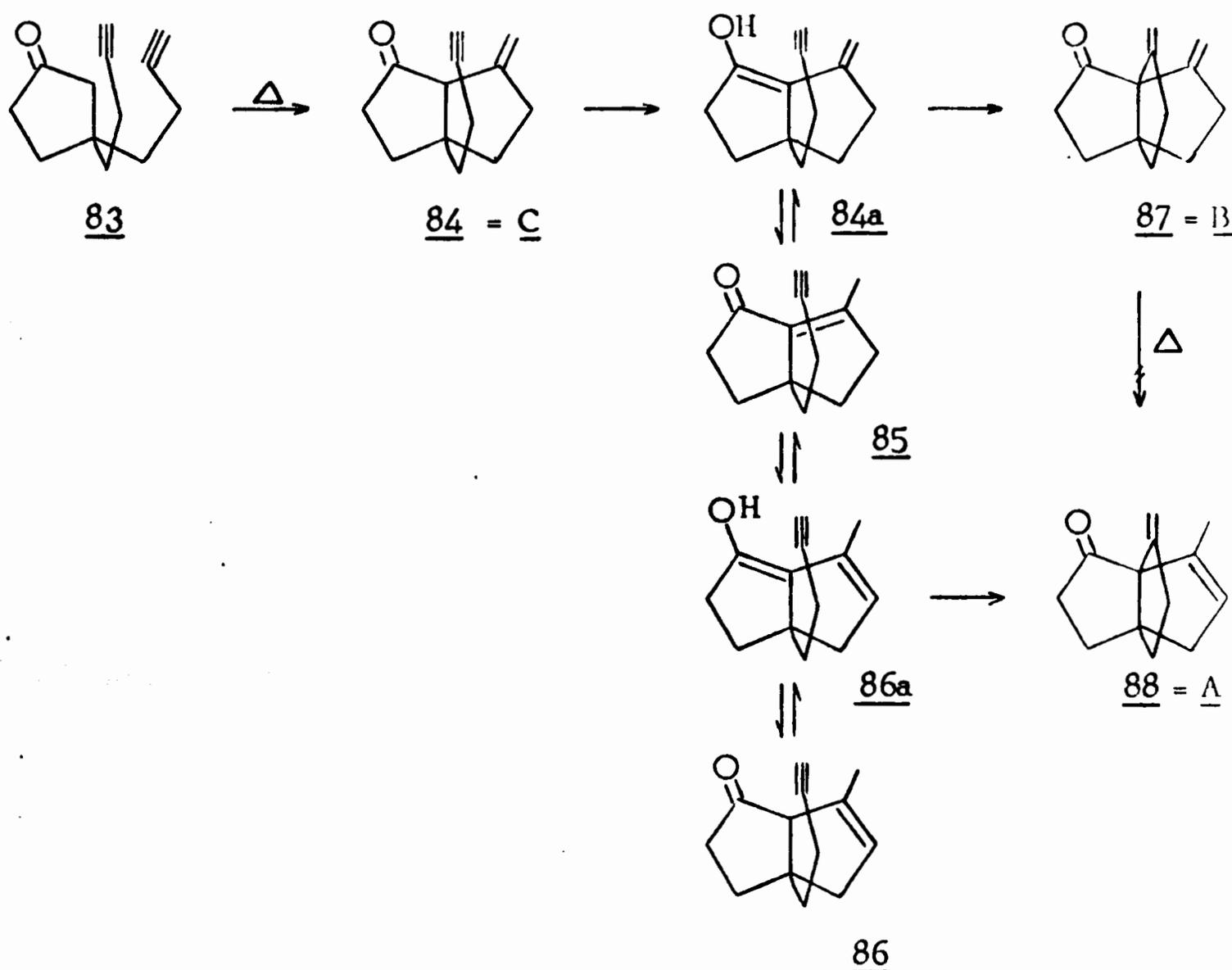
distillation. (Le spectre IR du produit brut ne présente plus les bandes à 1700 et 1680 cm⁻¹). La diynone 83 est obtenue sous forme d'un liquide incolore jaunissant très rapidement à l'air. Ses caractéristiques spectrales sont les suivantes :

IR (film) (cm⁻¹) : 3300 (FF), 2940 (FF), 2880 (F), 2130 (m), 1740 (FF), 1165 (

RMN (CCl₄) δ (ppm) : massif de 1,6 à 2,5 ppm culminant à 2,0 ppm.

III - Comportement thermique de la bis (butyne-3'yl) -3,3 cyclopentanone 83

La cétone 83, en solution à 10% dans la décaline, est chauffée à 290° pendant 100 min. en tubes scellés. L'analyse par CPV du thermolysat indique alors la disparition totale de 83 et l'apparition de trois produits A, B, C qui, séparés sur colonne de silice sont obtenus dans les proportions 9 - 90 - 1 respectivement, avec un rendement global de 70%. Le produit majeur, B, est le produit de double cyclisation attendu 87 tandis que A et B sont respectivement le produit d'isomérisation de 87 à savoir 88, et de monocyclisation 84. En effet, des spectres IR des produits A, B et C, seul celui de C comporte une bande $\nu_{C\equiv C-H}$ à 3300 cm^{-1} . Ils présentent tous trois les bandes à 3080, 1645 et 900 cm^{-1} caractéristiques du groupement $\geq C=CH_2$. De plus, le spectre IR de A comporte une bande à 795 cm^{-1} caractéristique d'une double liaison trisubstituée et leurs spectres de RMN indiquent que A, B et C possèdent respectivement 3, 4 et 2 protons oléfiniques.



La formation de ces composés est schématisée ci-dessus : les cétones monocycliques 84 et 85, par leur énol commun 84a doivent conduire au produit doublement cyclisé 87. Par ailleurs la cétone 85, par un transfert-1,5 d'hydrogène, peut s'isomériser en la cétone 86 via l'énol 86a dont la cyclisation devrait conduire à 88. Bien que la formation des cétones 85 et 86 n'ait pu être mise en évidence, c'est vraisemblablement via la

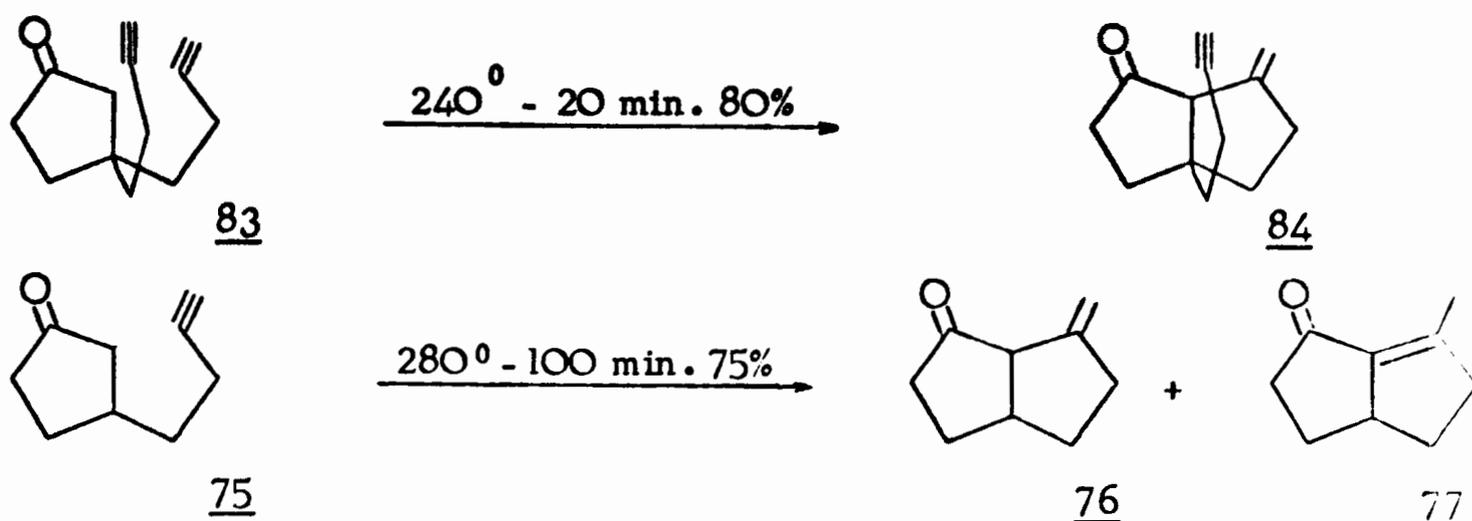
cétone 86 qu'est formée 88, car il a été constaté que la diénone 87 ne s'isomérisé pas dans les conditions employées ici pour la former.

Les caractéristiques spectrales des cétones de cyclisation 84, 87 et 88 sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

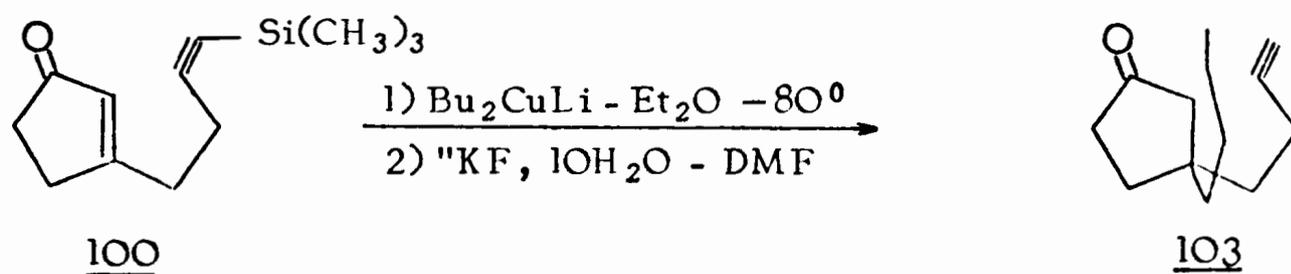
	<u>84</u>	<u>87</u>	<u>88</u>
RMN (ppm)	1,83(M) 2,05 à 2,70 (M) } 14H 4,92 (M) } 5,07 (M) } 2H	1,75 (M) (6H) 2,35 (M) (6H) 4,95(t) J = 2 Hz (2H) 5,20(t) J = 2 Hz (2H)	1,71 (M) } (13H) 2,30 (M) } 4,88 (M) (1H) 5,27 (M) (2H)
Solvant	CCl ₄	CDCl ₃	CDCl ₃
IR (cm ⁻¹) dans CDCl ₃	3300 (m) 3020 (f) 2070 (F) 1730 (TF) 1650 (m) 900 (F)	3100 (f) 1730 (TF) 1655 (m) 900 (F)	3075 (f) 3030 (m) 1725 (TF) 1645 (m) 900 (F) 865 (F)
UV	212 (2700) 297 (139) 306 (169) 316 (154)	214 (5400) 212 (5760) 291 (111) 304 (128) 302 (138) 314 (107)	211 (5050) 298 (141) 308 (174) 318 (165)
Solvant	Cyclohexane	Cyclohexane - EtOH à 95° GL.	Cyclohexane
Masse	M ⁺ = 188, 119 C ₁₃ H ₁₆ O = 188, 120	M ⁺ = 188, 119 C ₁₃ H ₁₆ O = 188, 120	M ⁺ = 188

On notera que les spectres UV des cétones 84, 87 et 88 présentent une bande anormale à $\sim 212 \text{ m}\mu$, ainsi que des ϵ très élevés pour la transition $n \rightarrow \pi^*$ (CO) à $\sim 306 \text{ m}\mu$.

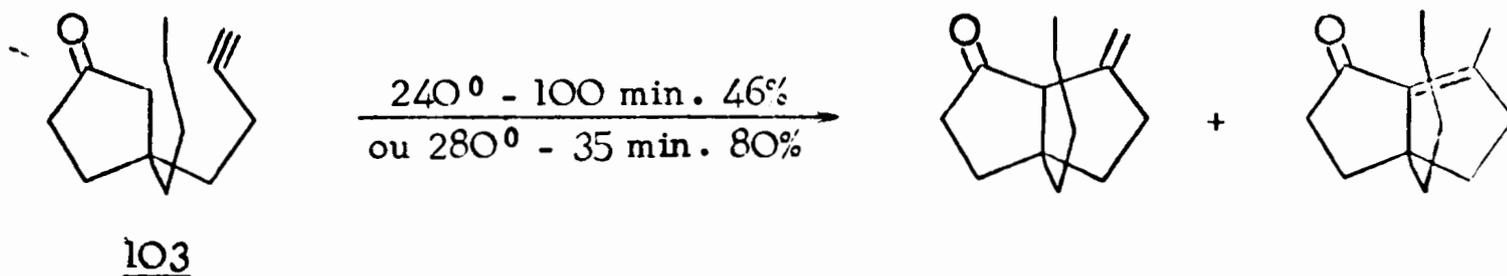
Remarque : Les conditions thermiques nécessaires à la cyclisation de la diénone 83 peuvent surprendre. En effet, elle subit la monocyclisation en la cétone 84 dès 180° dans l'injecteur de l'appareil de CPV et, chauffée en solution à 240° son taux de conversion en la cétone 84 atteint 80% après 20 min. Par contre, la (butyne-3')-yl-3 cyclopentanone 75 chauffée dans les mêmes conditions reste inchangée et après un chauffage à 280° pendant 100 min. elle n'est cyclisée qu'à 75%.



La différence de comportement entre les cétones 83 et 75 peut, à priori, provenir de la présence (dans 75) ou de l'absence (dans 83) d'un H en 3 ou de la présence (dans 83) de deux triples liaisons au lieu d'une seule (dans 75). L'examen du comportement thermique de la butyl-3 (butyne-3'yl) -3 cyclopentanone 103, obtenue par addition-1,4 du dibutylcuprate



de lithium sur l'énone 100 puis désilylation, apporte une réponse partielle. L'ynone 103, en solution à 10% dans la décaline, chauffée en tubes scellés à 240° pendant 20 minutes n'est cyclisée qu'à 10% (au lieu de 80% pour 83) ; à 280° , 80% sont cyclisés en 35 min. (au lieu de 100 min. pour 75). Bref, la cétone 103 se cyclise donc à 280° 3 à 4 fois plus vite que son homologue 75 et à 240° 12 à 15 fois moins vite que la diynone 83 ($83 \rightarrow 84$).



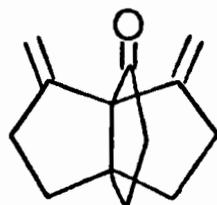
IV - Conclusion du chapitre I.

La double thermocyclisation de dialcényl- et dialcynyl-3,3 cyclopentanone offre donc une voie d'accès rapide aux [3.3.3] propellanones-2. En particulier, la bis (butyne-3'yl) -3,3 cyclopentanone 83 conduit avec un rendement de 63% à la diméthylène-8,9 [3.3.3] propellanone-2 (87). A partir de celle-ci de nombreux autres propellanes peuvent-être préparés ; ce sera l'objet du chapitre suivant.

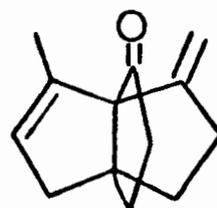
CHAPITRE II

SYNTHÈSE DE [3.3.3] PROPELLANES IDENTIQUEMENT FONCTIONNALISÉES EN 2,8 ET 9

Les anomalies constatées dans les spectres UV des diènones 87 et 88 incitaient à entreprendre la synthèse de la famille de composés allant

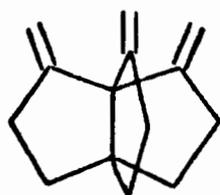


87

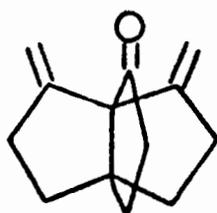


88

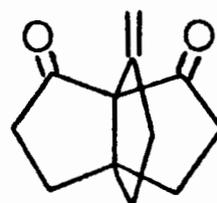
du triène 105 à la trione 107 et dont la diènone 87 est le premier terme carbonylé, afin de comparer les interactions entre systèmes π dans cette série propellanique.



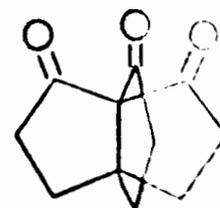
105



87

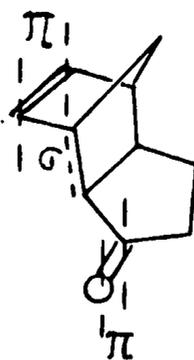


106



107

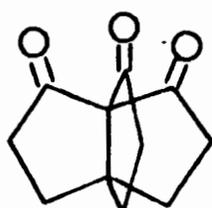
On sait en effet qu'outre la conjugaison existant dans les systèmes liés (diènes-1,3 ; α -diones; α,β -étones) deux autres facteurs de perturbation des groupements insaturés nonconjugués sont possibles (94) : l'homoconjugaison ou interaction directe à travers l'espace entre de tels groupements dont les orbitales π se recouvrent partiellement, et l'hyperconjugaison ou couplage à travers des liaisons σ pour certaines orientations particulières des orbitales π (95) comme dans la cétone ci-dessous (96).



L'étude de l'homoconjugaison peut être abordée par la spectroscopie UV ou la spectroscopie photoélectronique. D'une façon générale, les spectres UV présentent des bandes d'absorption ne correspondant pas aux chromophores isolés quand ceux-ci interagissent, indication d'une modification du niveau d'énergie d'une (ou des) orbitale(s) concernée(s) dans les transitions. Mais ils ne permettent pas de définir les contributions respectives de l'état fondamental et de l'état excité à la perturbation d'une transition donnée ; la perturbation intéressant l'état excité étant en règle générale plus importante que celle intéressant l'état fondamental correspondant (113a). Le spectre UV d'un polyène comme le norbornadiène peut s'interpréter de deux façons : soit en adoptant le concept d'homoconjugaison, lequel implique un recouvrement des orbitales π et donc une perturbation de l'état fondamental, soit en adoptant uniquement le concept de délocalisation de l'excitation (113a), lequel n'implique aucune perturbation de l'état fondamental. Pour de telles molécules, l'homoconjugaison ne peut être mise en évidence qu'en ayant recours à la spectroscopie photoélectronique, seule capable de déterminer les niveaux d'énergie des orbitales occupées par la mesure de leur potentiel d'ionisation. Ainsi, le spectre photoélectronique du norbornadiène (121) présente deux potentiels d'ionisations attribuables à des orbitales π , bien que les deux doubles liaisons soient identiques et donc, à priori, dégénérées en énergie : ce dédoublement des niveaux prouve l'homoconjugaison de ces deux doubles liaisons. (En l'absence d'homoconjugaison, le spectre n'aurait comporté qu'un seul potentiel d'ionisation pour les deux orbitales π).

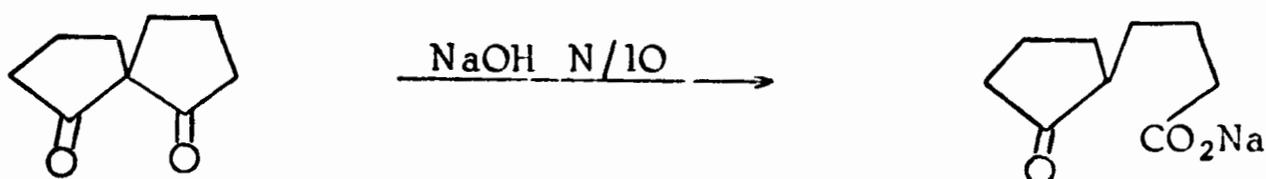
Dans le chapitre II sont donc présentées, entr'autres, la synthèse du triène 105, de l'enedione 106, de la trione 107, leurs caractéristiques spectrales et notamment le spectre de rayons X de la trione 107. La description et la discussion des spectres photoélectroniques et UV feront l'objet du chapitre suivant (III).

I - [3.3.3] Propellatrione-2,8,9 (107)

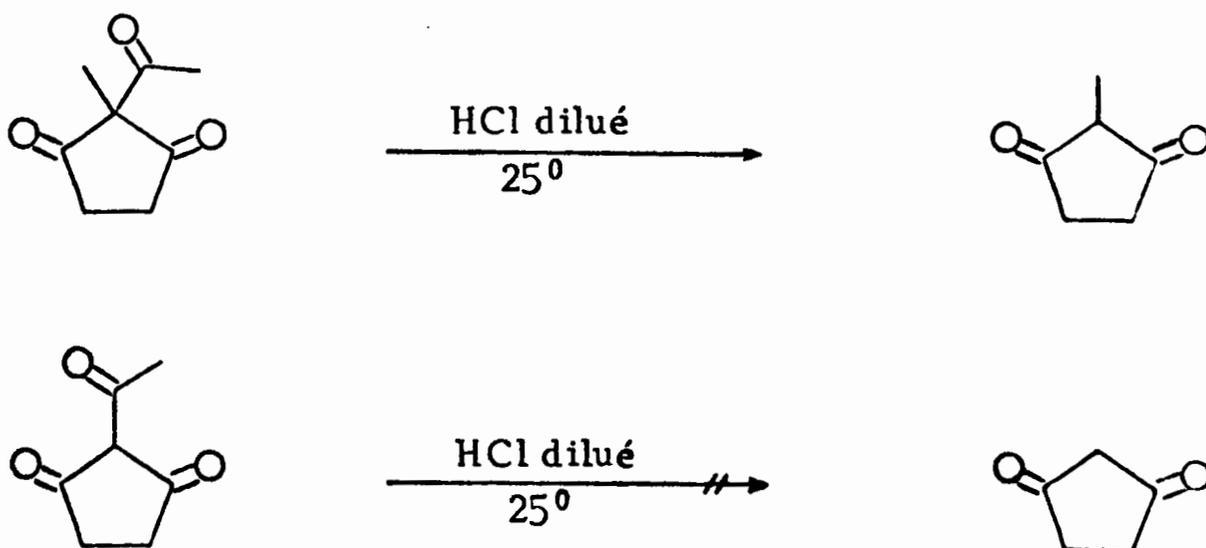


107

On sait que les composés β -dicarboxylés alkylés entre les deux carbonyles sont très sensibles aux attaques nucléophiles : ainsi, la spiro [4.4] nonanedione-1,6 se dose comme un acide par la soude aqueuse N/10 (34). Les composés β, β' -tricarboxylés alkylés sur le carbone central sont de plus



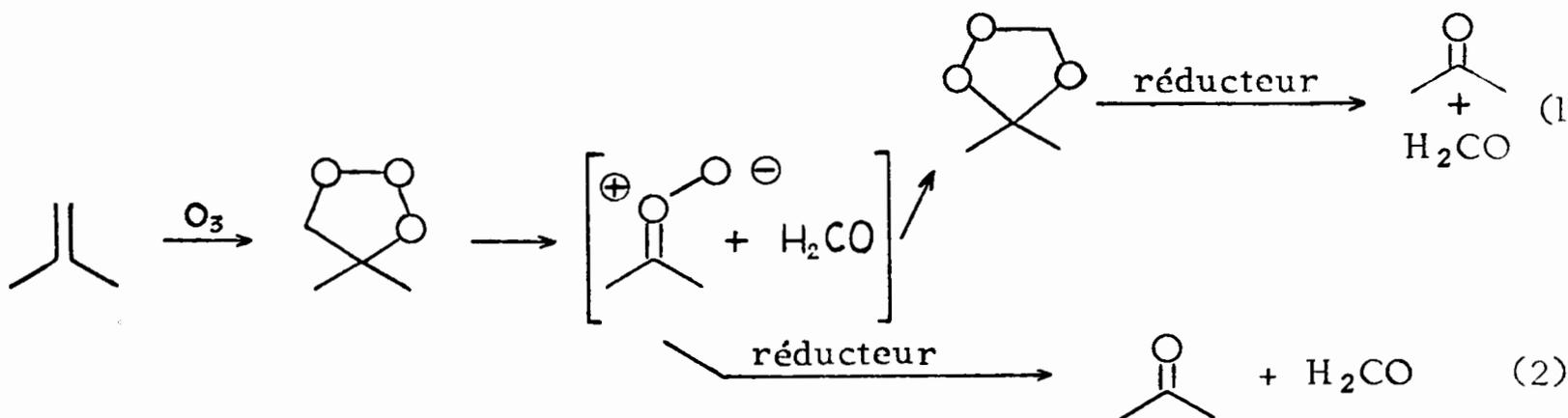
sensibles aux attaques électrophiles : ainsi, l'acétyl-2 méthyl-2 cyclopentane-dione-1,3 se déacétyle spontanément en milieu acide chlorhydrique aqueux (97) alors que son homologue non méthylée est stable dans ces conditions (59b).



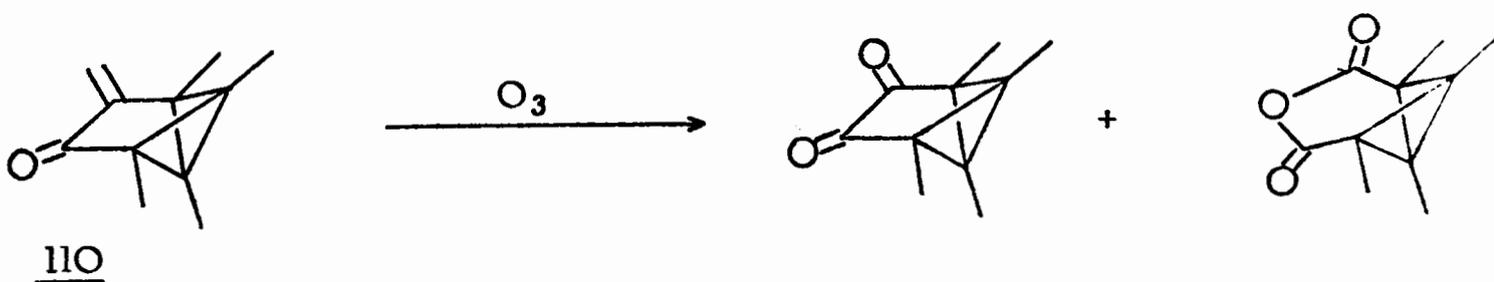
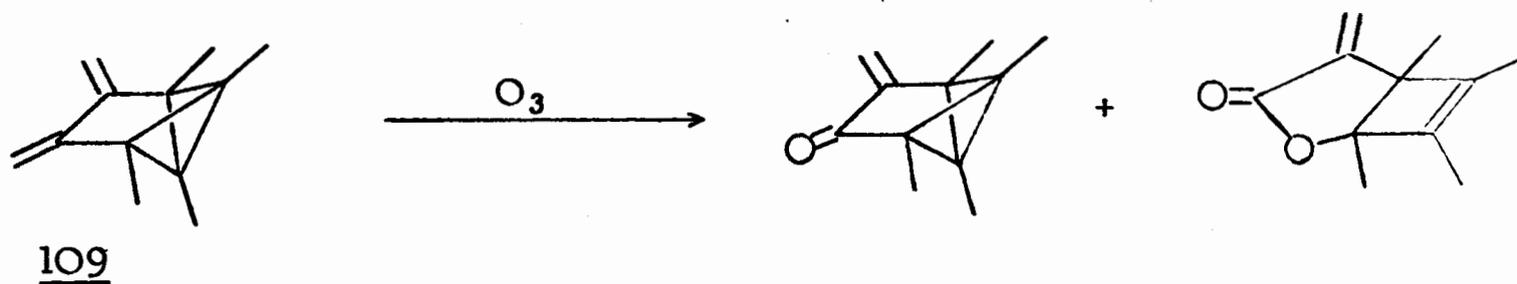
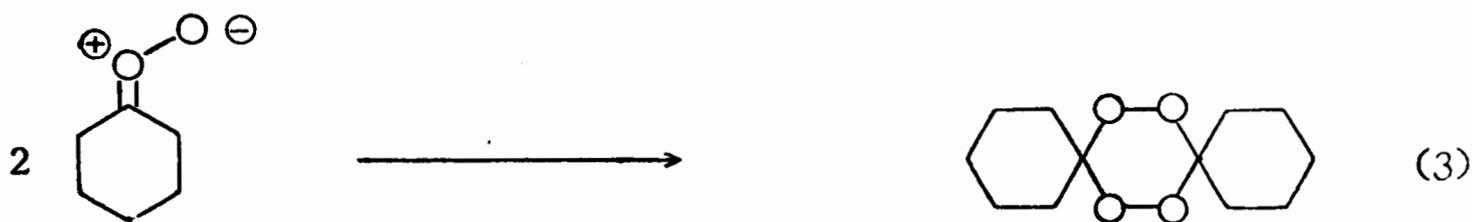
On pouvait donc attendre, à priori, une sensibilité de la trione 107 aux attaques électrophiles et nucléophiles dont découlait la nécessité d'utiliser pour son obtention à partir de la diènone 87 une oxydation essentiellement neutre : soit par N_2O en phase vapeur à haute température (98), soit par RuO_2 (99), soit par ozonolyse réductrice en milieu adéquat ; c'est cette dernière

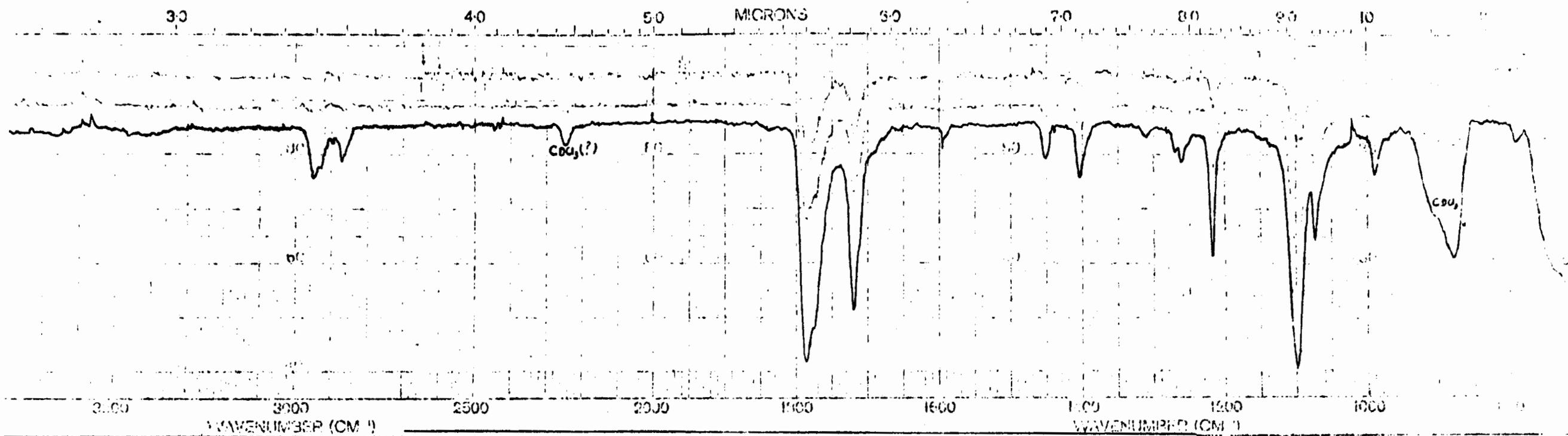
méthode que nous avons choisie.

Les ozonolyses réductrices peuvent être conduites avec ou sans formation d'un ozonide intermédiaire (éq. (1) et (2) respectivement). Dans le premier cas, diverses réactions parasites peuvent entrer en compétition avec la formation de l'ozonide. Outre la dimérisation couramment observée de l'oxyde

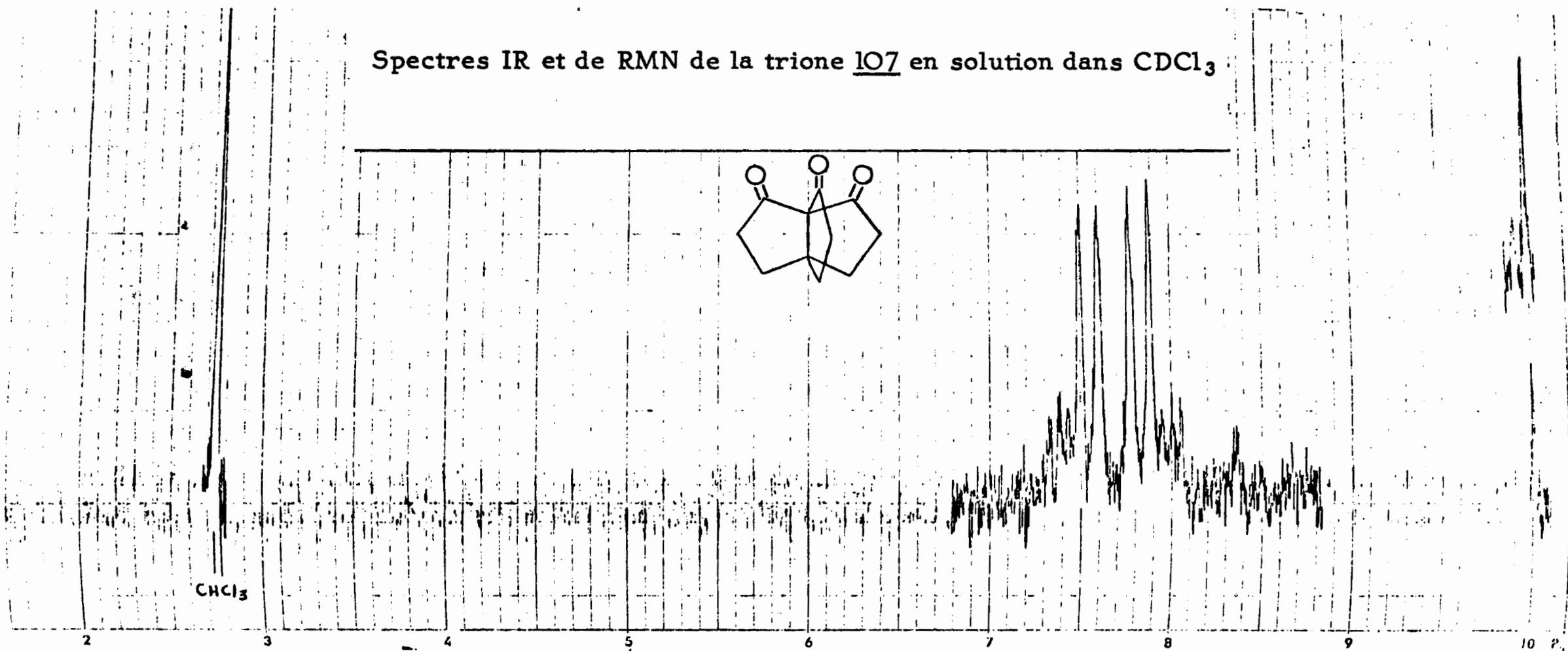
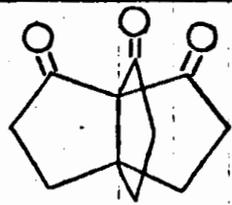


de carbonyle (100), éq. (3), certaines réactions plus spécifiques sont parfois observées, telle l'insertion d'oxygène (par exemple dans l'ozonation du diène 109 ou de l'énone 110 conduisant respectivement à une lactone et à un anhydride d'acide (101)). Cette insertion est la conséquence d'un réarrangement





Spectres IR et de RMN de la trione 107 en solution dans CDCl₃



Le volume de la maille élémentaire indique qu'il n'y a qu'une seule molécule dans l'unité asymétrique, c'est à dire 4 molécules dans la maille. La disposition spatiale des différents atomes a ensuite été déterminée à partir de 1846 réflexions dont le traitement mathématique a été affiné afin d'obtenir une précision de $\pm 10^{-2}$ Å sur les distances et $\pm 0,1^{\circ}$ sur les angles. Les principaux angles et distances sont mentionnés dans la figure 1 tandis que la figure 2 fait clairement apparaître les conformations des cycles.

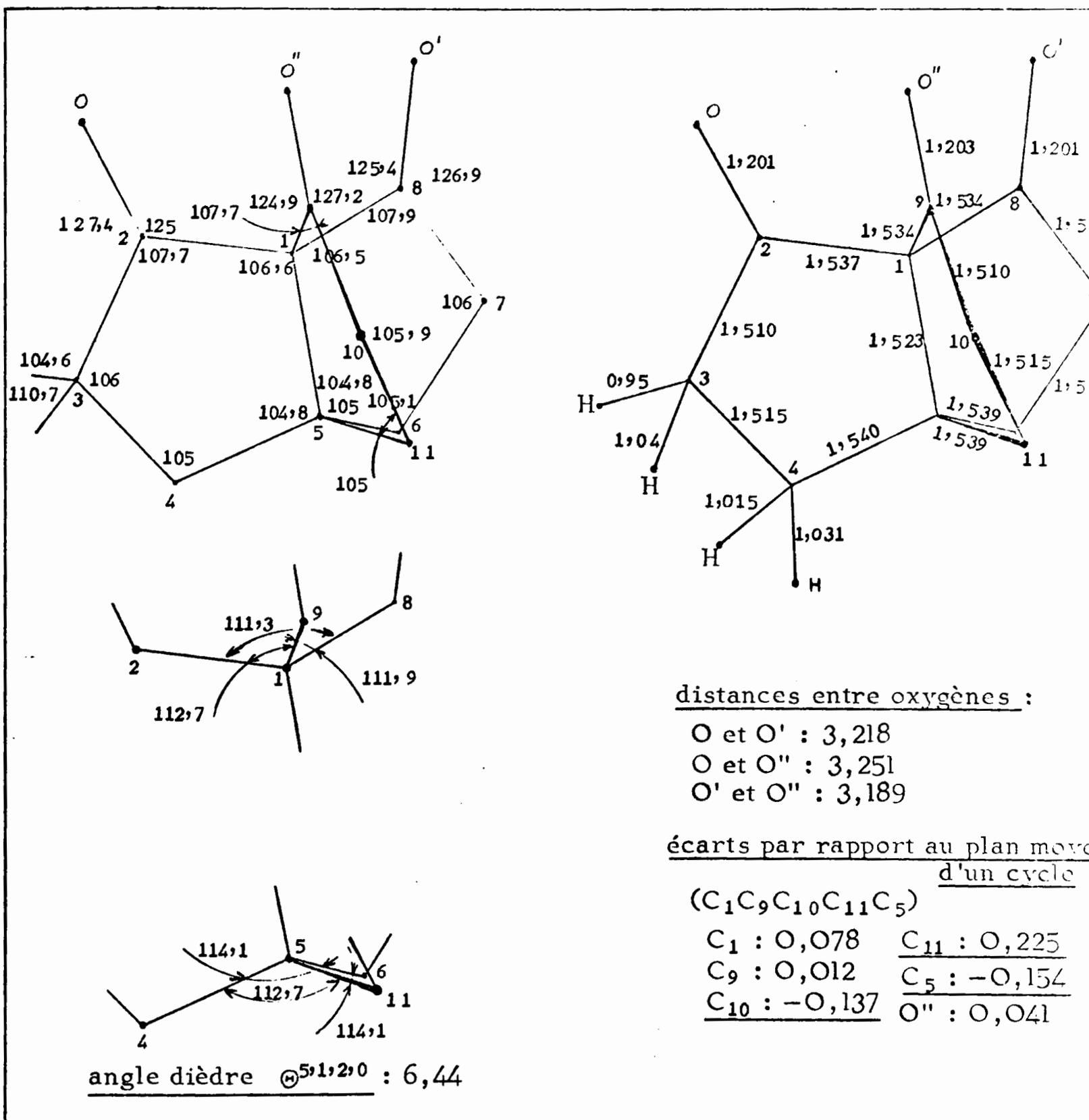


Fig. 1 : Paramètres structuraux de la triène 107
(angles en degrés et distances en angstroms)

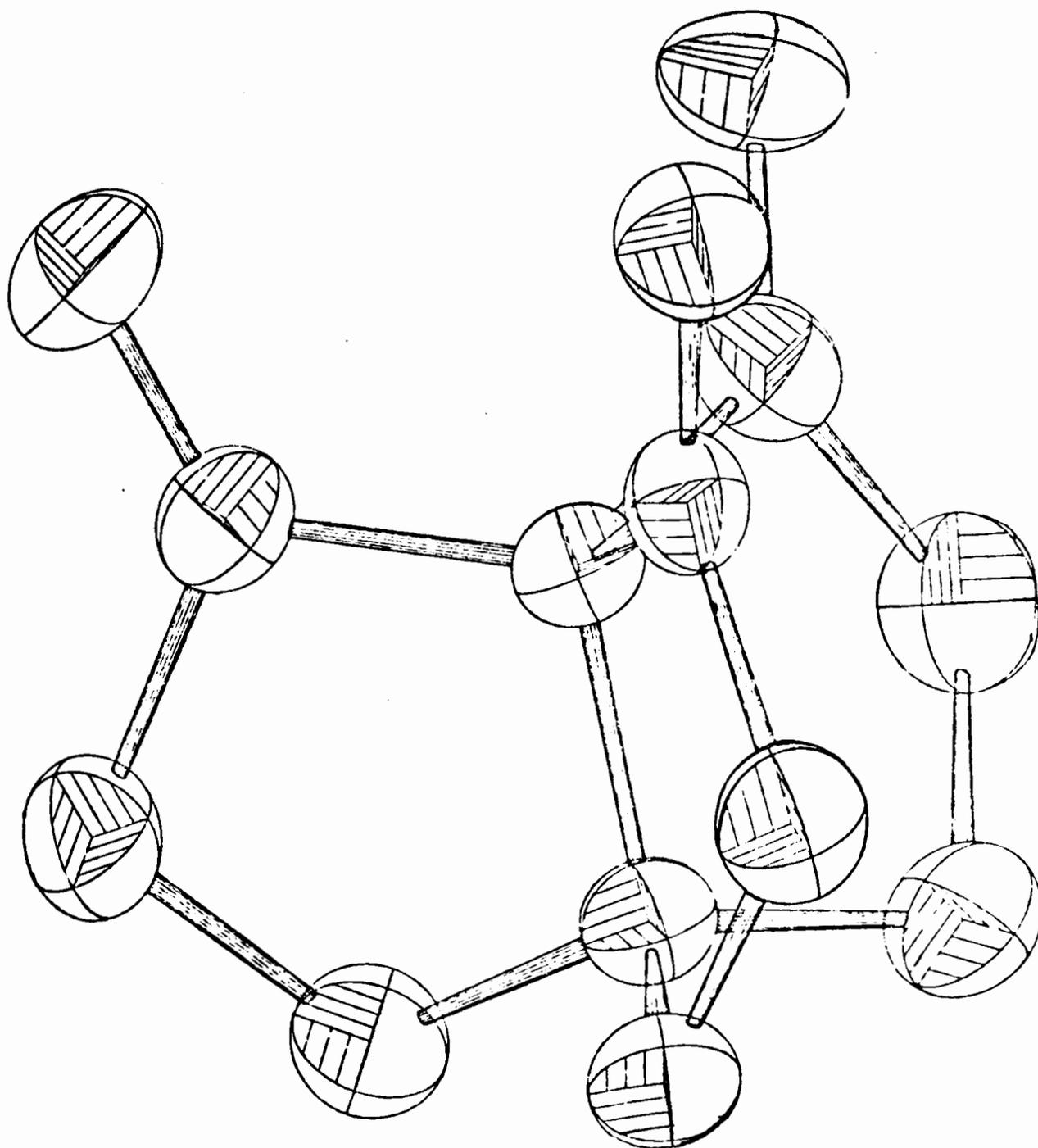


Fig. 2 - Représentation ORTEP de la structure de la tricétone 107 établie par R-X : les atomes de carbone et d'oxygène sont représentés par des ellipsoïdes englobant 50% de la densité électronique. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés.

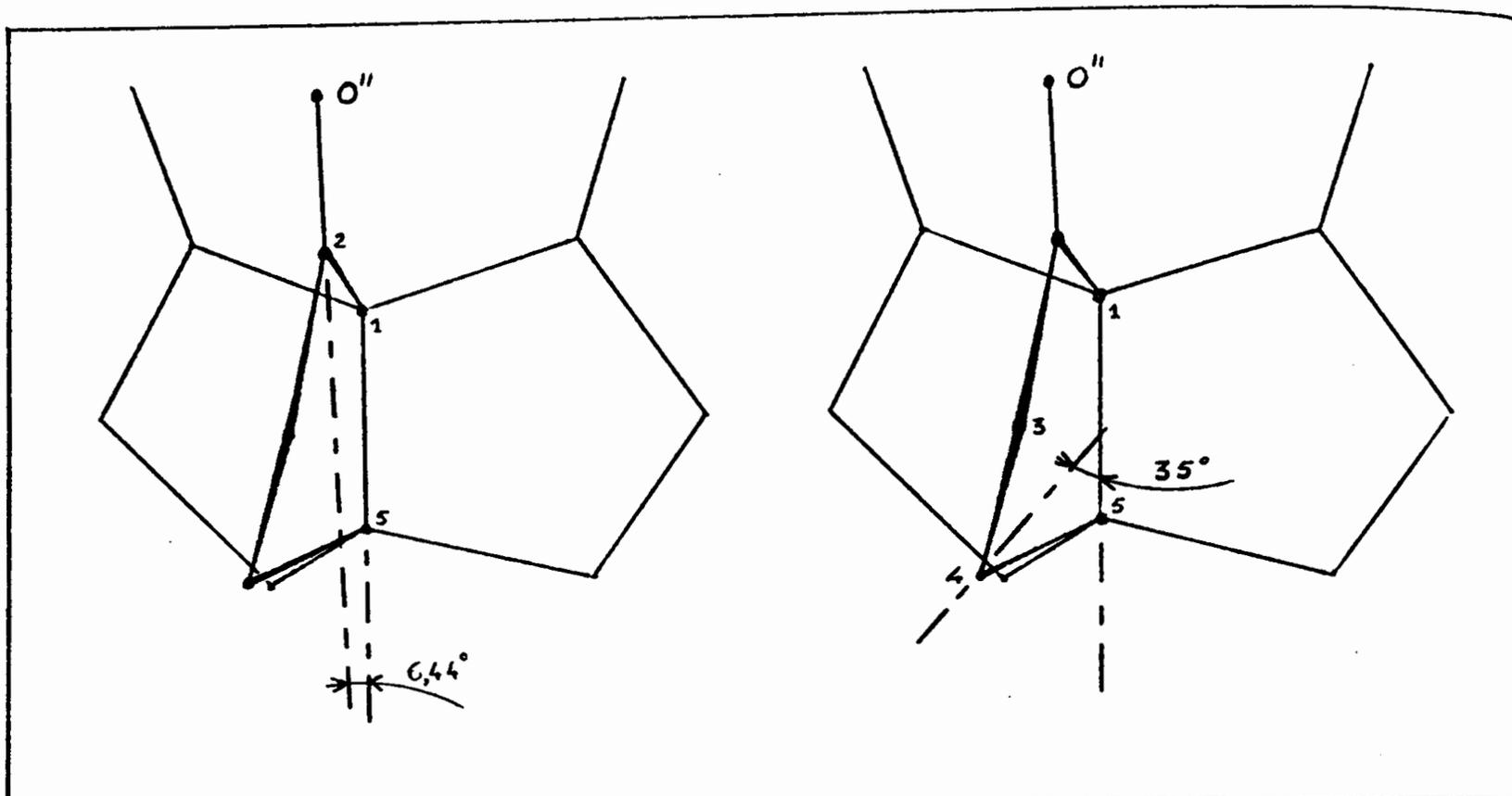


Fig. 3 - Angles dièdres $\Theta_{5,1,2,0''}$ et $\Theta_{1,5,4,3}$ résultant du plissement des cycles de la trione 107

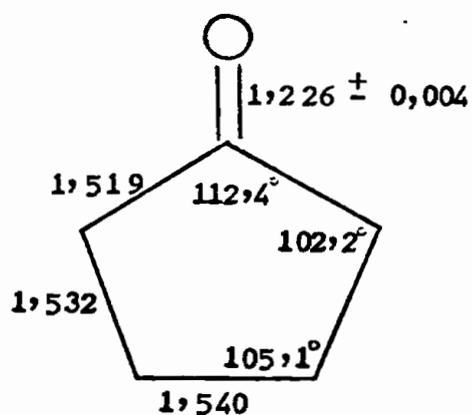


Fig. 4

Angles et distances de liaisons dans la cyclopentanone selon Geise et Miglhoff (60)

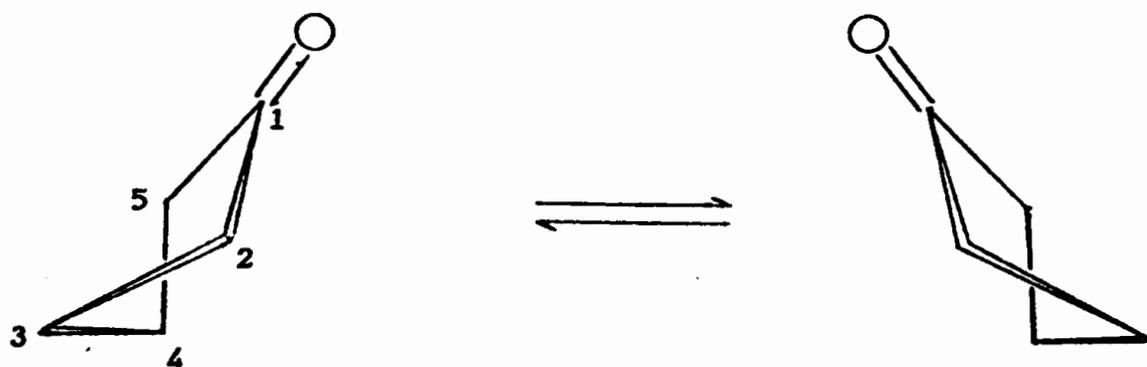


Fig. 5 - Conformations les plus stables de la cyclopentanone selon Lipnick (60)

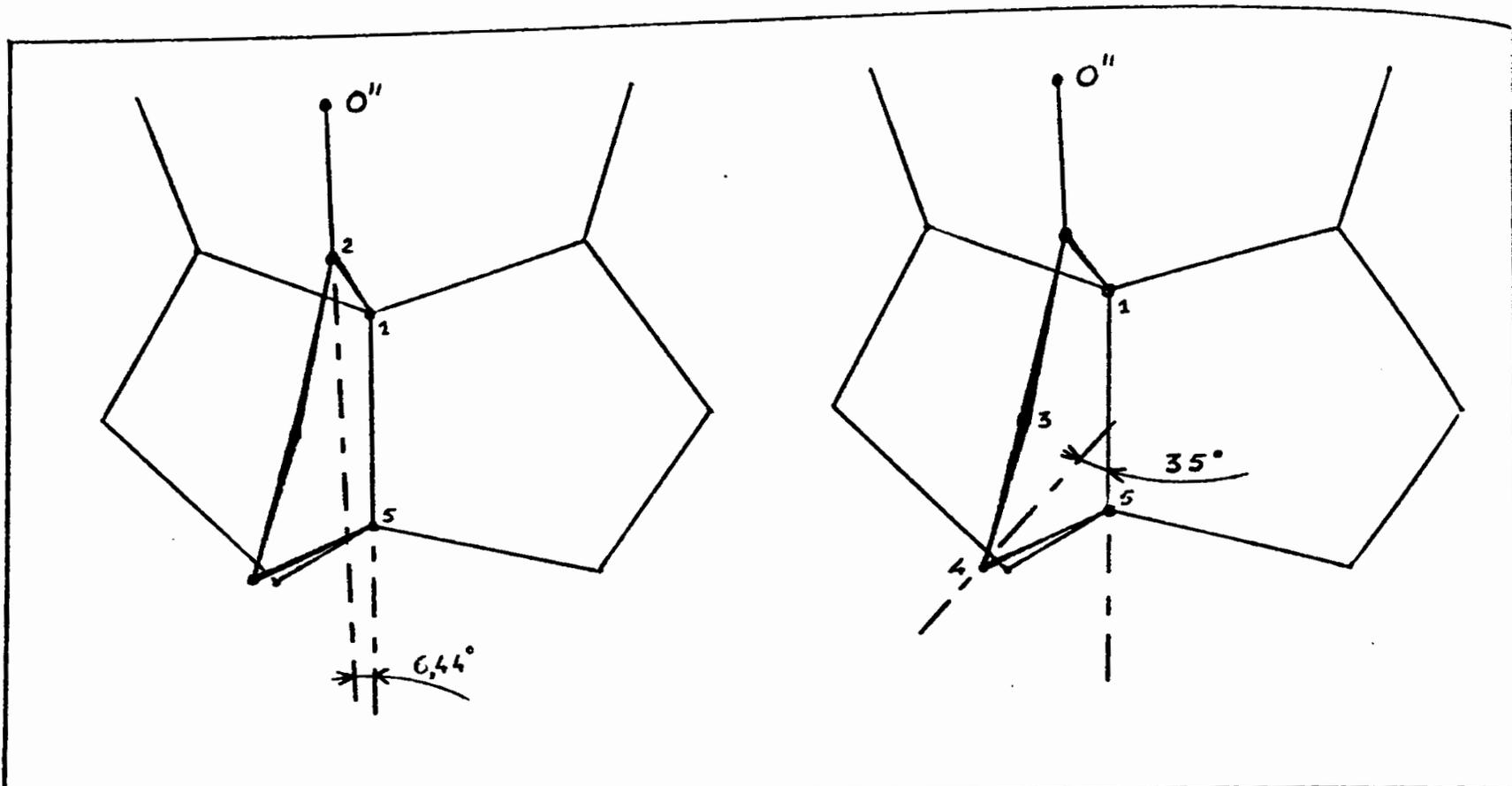


Fig. 3 - Angles dièdres $\Theta_{5,1,2,O''}$ et $\Theta_{1,5,4,3}$ résultant du plissement des cycles de la trione 107

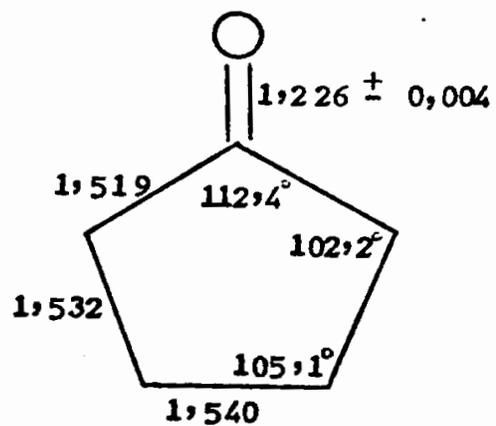


Fig. 4

Angles et distances de liaisons dans la cyclopentanone selon Geise et Miglhoff (60)

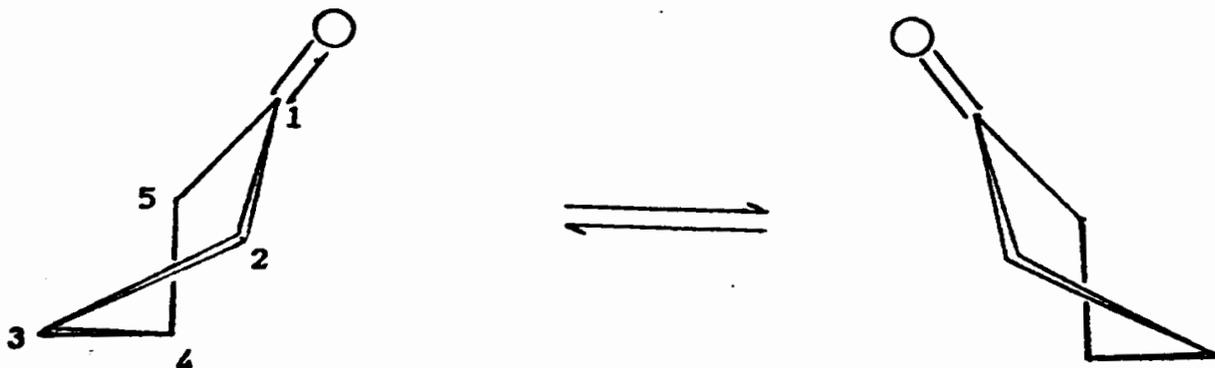


Fig. 5 - Conformations les plus stables de la cyclopentanone selon Lipnick (60)

Discussion des paramètres structuraux de la trione 107

Conventions : On va utiliser les notations simplifiées ci-dessous :

- liaisons C - C : $d^{1,2}$ = liaison entre les atomes de carbone 1 et 2
- liaisons C=O : $d^{2,0}$ = liaison entre l'atome de carbone 2 et son oxygène
- angles de liaison entre atomes de carbone d'un même cycle :
 θ^3 = angle des liaisons $d^{2,3}$ et $d^{3,4}$
- angles de liaison entre atomes de carbone de cycles différents :
 $\theta^{2,1,8}$ = angle des liaisons $d^{2,1}$ et $d^{1,8}$
- angles dièdres : $\oplus^{5,1,2,0}$ = angle entre les plans contenant respectivement les liaisons $d^{5,1}$, $d^{1,2}$ et $d^{1,2}$, $d^{2,0}$.

Ces divers paramètres structuraux s'avèrent particulièrement intéressants en ce qu'ils sont différents de ceux que l'on prévoit sur la base de simples interactions répulsives entre les dipôles que constituent les trois carbonyles. En effet, la minimisation de telles interactions répulsives peut être obtenue par les déformations ci-dessous :

- accroissement des angles dièdres $\oplus^{5,1,2,0}$, $\oplus^{5,1,8,0'}$, $\oplus^{5,1,9,0''}$,
 - aplatissement des cycles par fermeture des trois angles θ^1 ,
 - ouverture des angles $\theta^{1,2,0}$, $\theta^{1,8,0'}$, $\theta^{1,9,0''}$,
 - accroissement de la longueur de la liaison "propellannique" ($d^{1,5}$),
- qui diminuent le parallélisme des carbonyles et éloignent les oxygènes les uns des autres.

En fait, la géométrie de la trione 107 (comparée à celle de la cyclopentanone (60)) semble indiquer que les paramètres structuraux ont évolué de façon à rendre plus parallèles les trois liaisons C=O :

- les angles dièdres $\oplus^{5,1,2,0}$, $\oplus^{5,1,8,0'}$, $\oplus^{5,1,9,0''}$ (voir fig. 3) sont particulièrement faibles ($6,44^\circ$); les cycles sont donc peu plissés au niveau des carbones 2, 8 et 9 alors qu'ils le sont très fortement au niveau des carbones 4, 6 et 11, les angles dièdres associés à ce plissement étant de 35° (ce plissement s'accompagne d'une décompression stérique entre hydrogènes liés aux carbones 3 et 4, 6 et 7, 10 et 11).
- les angles θ^2 , θ^8 et θ^9 sont très fermés ($107,7^\circ$ dans la trione 107 au lieu de $112,4^\circ$ dans la cyclopentanone), et les angles adjacents (respectivement θ^1 et θ^3 , θ^1 et θ^7 , θ^1 et θ^{10}) plus ouverts, $106,6^\circ$ dans la trione 107 au lieu de $102,2^\circ$ dans la cyclopentanone).
- les angles $\theta^{1,2,0}$, $\theta^{1,8,0'}$, $\theta^{1,9,0''}$ sont refermés de $1,2^\circ$ en moyenne.

Outre ces déformations qui tendent à rendre parallèles les carbonyles on note :

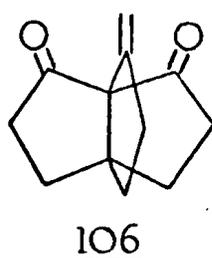
- un allongement des liaisons $d^{1,2}$, $d^{1,8}$, $d^{1,9}$ ($1,537 \text{ \AA}$ dans la trione 107 au lieu de $1,519 \text{ \AA}$ dans la cyclopentanone) qui éloigne les carbones 2, 8 et 9 les uns des autres ;

- un léger raccourcissement des autres liaisons C - C (en moyenne 0,01 Å), sauf celles opposées aux carbonyles, qui sont identiques dans la trione 107 et la cyclopentanone ;

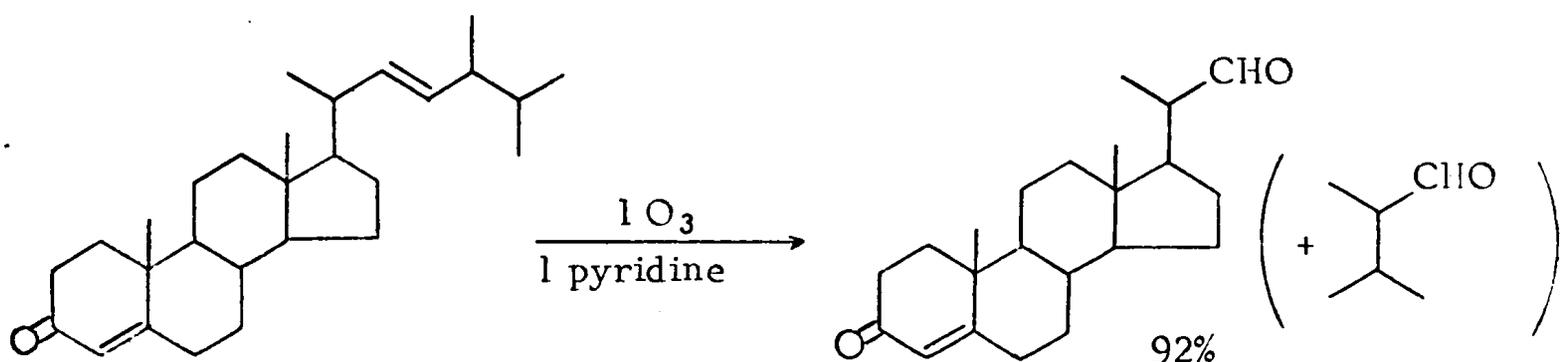
- une diminution très sensible de la longueur des liaisons carbonyles (1,201 Å dans la trione 107 au lieu de 1,226 Å dans la cyclopentanone).

En résumé, les cycles de la trione 107 sont moins plissés que celui de la cyclopentanone au niveau des carbones sp_2 et les liaisons carbonyles sont anormalement courtes (1,201 Å au lieu de 1,226 Å dans la cyclopentanone et 1,207 Å dans les α, β -ènones (105)). Il semble donc qu'une interaction accrue entre les carbonyles exerce un effet stabilisant sur la molécule, dû entr'autres à un renforcement des liaisons C=O.

II - Méthylène-9 [3.3.3] propelladione-2,8 (106)



Slomp et Johnson (104) ont montré qu'en présence de pyridine la désactivation de l'ozone est telle qu'il oxyde sélectivement une double liaison éthylénique isolée dans une ènone, l'accroissement de la quantité de pyridine augmentant la désactivation de l'ozone. Dans la mesure où il existe une homo-



conjugaison dans la diènone 87 et l'ènedione 106, les doubles liaisons éthyléniques sont apauvries, notamment dans l'ènedione 106, où la double liaison subit l'effet attracteur de deux carbonyles. L'ènedione 106 doit donc être moins réactive que la diènone 87 vis à vis d'un réactif électrophile, tel que l'ozone, surtout s'il est désactivé. On a donc ajouté, à -95° , à la diènone 87 en solution dans CH_2Cl_2 une solution saturée d'ozone dans le même solvant et contenant 10 moles de pyridine par mole d'ozone, jusqu'à ce que la décoloration ne soit plus instantanée (la coloration bleue de l'ozone diffuse alors avant de disparaître). Par chromatographie sur plaque de silice préparative on isole (à côté de la diènone 87) un composé de masse moléculaire 190 (S.M.) dont le spectre de RMN indique sans ambiguïté qu'il s'agit de l'ènedione 106 : outre deux massifs centrés à 1,92 et 2,40 ppm (12H) on note la présence de deux triplets ($J = 2 \text{ Hz}$) (1H) et (1H) à 4,93 et 5,42 ppm, c'est à dire déplacés vers les champs faibles par rapport aux signaux des protons éthyléniques de la

diènone 87, ce qui est l'effet attendu tant de la présence d'un second carbonyle que d'une éventuelle homoconjugaison.

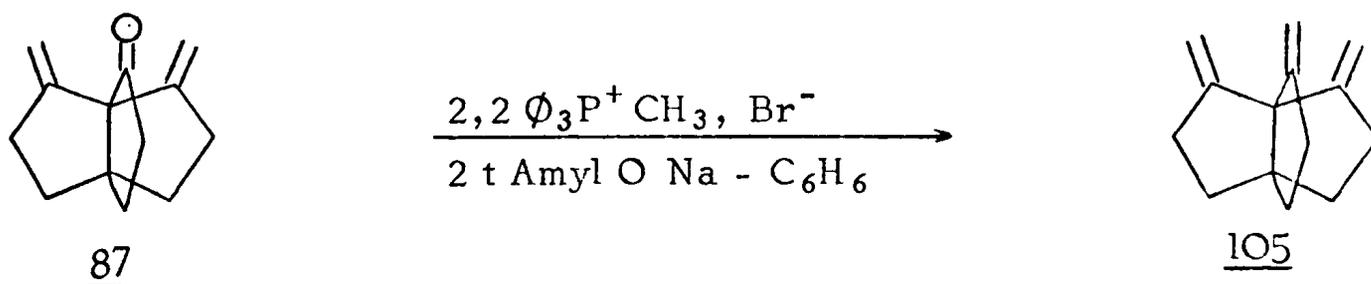
Divers essais d'ozonation partielle de la diènone 87 ont montré la faible sélectivité de la réaction : la cristallisation fractionnée avant chromatographie a toujours conduit à la trione 107 (R : 20 à 30%) à côté de l'ènedione 106 (R : 30 à 20%). Cependant, cette ozonation met en évidence une différence de réactivité chimique entre les doubles liaisons de la diènone 87 et la double liaison de l'ènedione 106 vis à vis d'un réactif électrophile "doux", ce qui constitue une "présomption chimique" de l'interaction entre carbonyles et doubles liaisons éthyléniques dans les deux cétones : le carbonyle créé par l'ozonolyse de la première double liaison de la diènone 87 semble donc désactiver la double liaison restante (c'est à dire celle de l'ènedione 106), par suite d'une diminution de la densité électronique de celle-ci due à l'homoconjugaison entre carbonyles et double liaison éthylénique.

Nota : Autres tentatives d'obtention de la [3.3.3] propellatrione-2,8,9 (107)

L'ozonolyse dans le méthanol de la diènone 87, suivie d'une réduction de l'hydroperoxyde éventuellement formé, tant par le diméthylsulfure (106a) que par la triphénylphosphine (106b) ou l'hydrogène en présence de palladium (106c) a échoué. Curieusement, l'ozonolyse de la diènone 87 déposée sur sable de Fontainebleau, ou en solution dans CH_2Cl_2 (à -78°) suivie d'une cristallisation fractionnée du produit brut permet d'obtenir la trione 107 avec des rendements respectifs de 5 et 15% sans intervention d'un agent réducteur. Enfin, l'oxydation de la diènone 87 par le permanganate de potassium en présence d'éther couronne (106d), ou le réactif de Lemieux - Von Rudolf (periodate de sodium) (106e) n'a pas conduit à la trione 107.

III - Triméthylène-2,8,9 [3.3.3] propellane 105

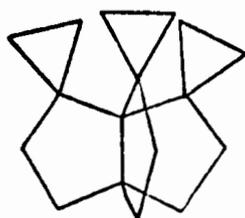
Le groupement carbonyle de la diènone 87 présente la réactivité usuelle des cétones dans la réaction de Wittig : traitée avec 2,2 éq. de P^+CH_3 , Br^- et 2 éq. de tertioamylate de sodium selon (93), la diènone 87 est convertie en le triène 105 avec un rendement de 94% après chromatographie



sur colonne de silice. Cette oléfine est un solide blanc, amorphe, à odeur camphrée, et forte tension de vapeur ; ainsi elle est facilement entraînée lors de la concentration de sa solution benzénique par distillation. Ses caractéristiques spectrales sont en accord avec sa structure (voir partie expérimentale) ; seul son spectre UV présente une anomalie - analogue à celle observée

dans le spectre UV de la diènone 87 - à savoir une bande d'absorption à $\lambda = 213 \text{ m}\mu$ (2060) dans le cyclohexane. Cette particularité sera discutée dans le dernier chapitre.

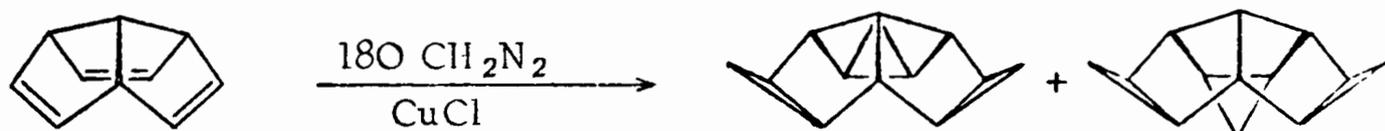
IV - Tricyclo [0.3.3.3] trispiro 2².2⁸.2⁹ heptadécane 115



115

Pour l'étude des interactions homoconjugatives entre cyclopropanes, le trispirane 115 présente une géométrie optimale avec ses trois cycles en C₃ très rapprochés ; le modèle moléculaire montre que les hydrogènes situés dans la cavité centrale sont au contact les uns des autres.

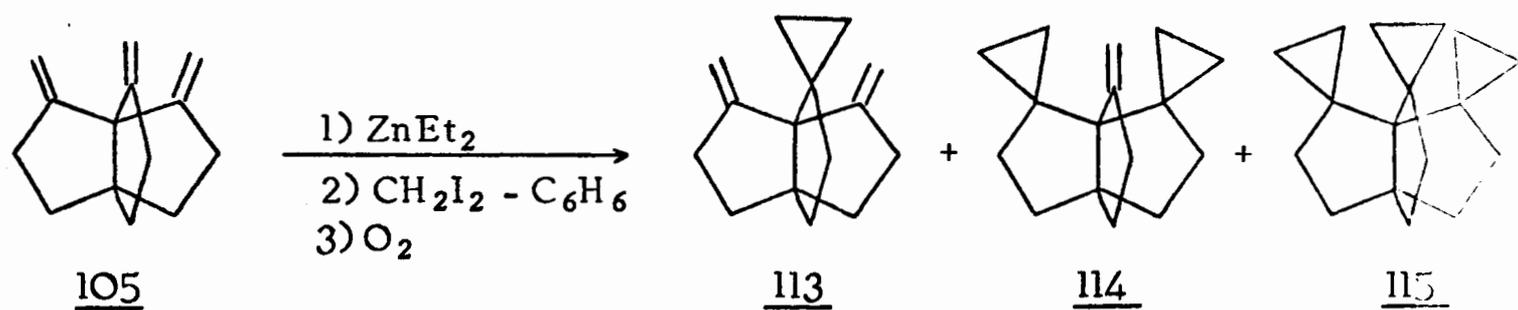
Les méthodes de méthylation des oléfines le plus souvent employées utilisent, soit la réaction de Simmons-Smith avec le couple Zn-Cu (107) ou mieux, avec le couple Zn-Ag (108), soit la décomposition du diazométhane par CuCl (Gaspar - Roth (109)). C'est en utilisant cette dernière méthode que Bosse et De Meijere ont obtenu les produits tricyclopropanés ci-dessous à partir du triène "triquinacène" avec le meilleur rendement (110), mais celui-ci est faible (33%).



On a préféré la méthode de Furukawa et coll. (111) améliorée par Miyano et Hashimoto (112), qui utilise le diéthylzinc et CH₂I₂ pour former le zincique ICH₂ZnEt (plus réactif que ICH₂ZnI), et un barbotage d'air dans le ballon (après introduction des réactifs) pour accélérer la réaction. Cette méthode convient particulièrement bien pour les oléfines polymérisables par initiation cationique.

La méthylation du triène 105 selon cette méthode (105 : 1 éq. ; Zn(Et)₂ : 1,5 éq. ; CH₂I₂ : 1,8 éq.) a pratiquement atteint son terme au bout d'une heure de réaction. Elle a été volontairement arrêtée juste après la disparition du triène 105, de façon à obtenir un échantillon de chacun des dérivés mono-, bi- et tricyclopropaniques. Ceux-ci, séparés par double chromatographie sur colonne de silice dans l'ordre - trispiro - dispiro -

monospiro – et dans les proportions respectives 25 : 45 : 30 (Rdt global : 85%) ont été identifiés par leurs spectres de RMN (voir partie expérimentale).

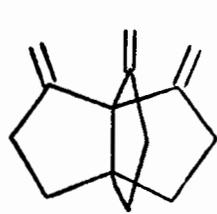


CHAPITRE III

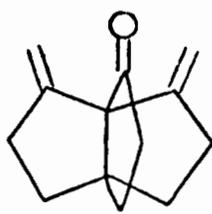
HOMOCONJUGAISON DANS LES PROPELLANES FONCTIONNALISES EN 2,8 ET 9 PAR DES DOUBLES LIAISONS C=C OU C=O.

I - Spectres photoélectroniques des propellanes 87, 105, 106 et 107

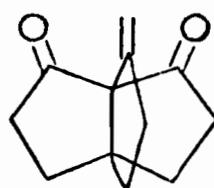
Détermination des potentiels d'ionisation des orbitales π_{cc} et n_{co} .



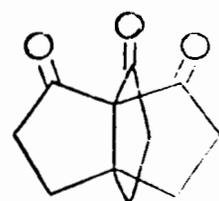
87



105

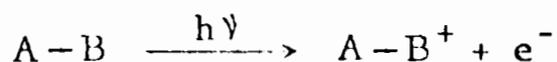


106



107

Les spectres photoélectroniques de ces composés ont été obtenus par irradiation sous vide des échantillons dans un appareil Perkin-Elmer PS18 avec une lampe à hélium basse pression dont le faisceau monochromatique a une énergie de 21,2 eV. L'énergie des photons est telle qu'ils peuvent éjecter un électron de chacune des orbitales moléculaires de la couche externe c'est à dire ceux contenus dans les diverses orbitales moléculaires correspondant aux liaisons σ ou π et aux électrons non liants.



Soit la molécule $A-B$, dans son état vibrationnel fondamental, et dont la courbe de potentiel est du type (1) (voir Fig. 1); elle s'ionise par perte d'un électron en une molécule différente $A-B^+$ ayant une autre courbe de potentiel (2) (voir Fig 1). Une telle transition électronique obéit au principe de Franck-Condon, c'est à dire qu'elle intervient beaucoup plus rapidement (10^{-15} s) qu'une vibration moléculaire (10^{-12} s). L'ionisation est donc de type vertical : les noyaux n'ont pas le temps de se réorienter dans la nouvelle configuration à l'équilibre (état vibrationnel fondamental) pour l'ion $A-B^+$ (114a). Deux cas peuvent donc se présenter :

1⁰) les distances à l'équilibre dans $A-B$ et $A-B^+$ (respectivement r_0 et r'_0) sont identiques. La transition de l'état vibrationnel fondamental de $A-B$ à l'état vibrationnel fondamental de $A-B^+$ est la plus probable (voir fig. 1a).

2⁰) les distances à l'équilibre dans $A-B$ et $A-B^+$ (respectivement r_0 et r'_0) sont différentes. C'est alors une transition de l'état vibrationnel fondamental de $A-B$ à un état vibrationnellement excité de $A-B^+$ qui est la plus probable (voir par exemple dans la Fig. 1b : la transition la plus probable est la $0 \rightarrow 3$).

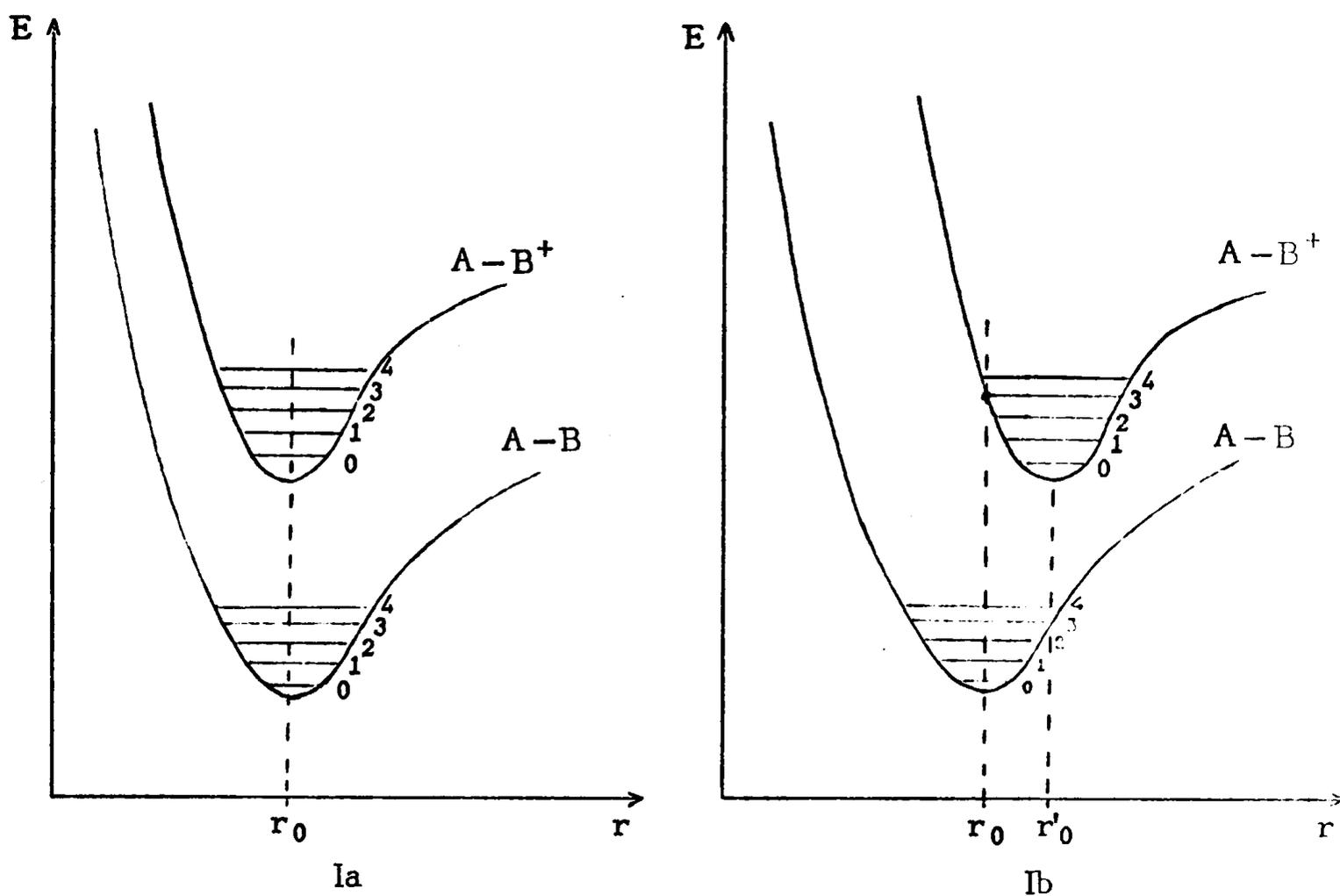


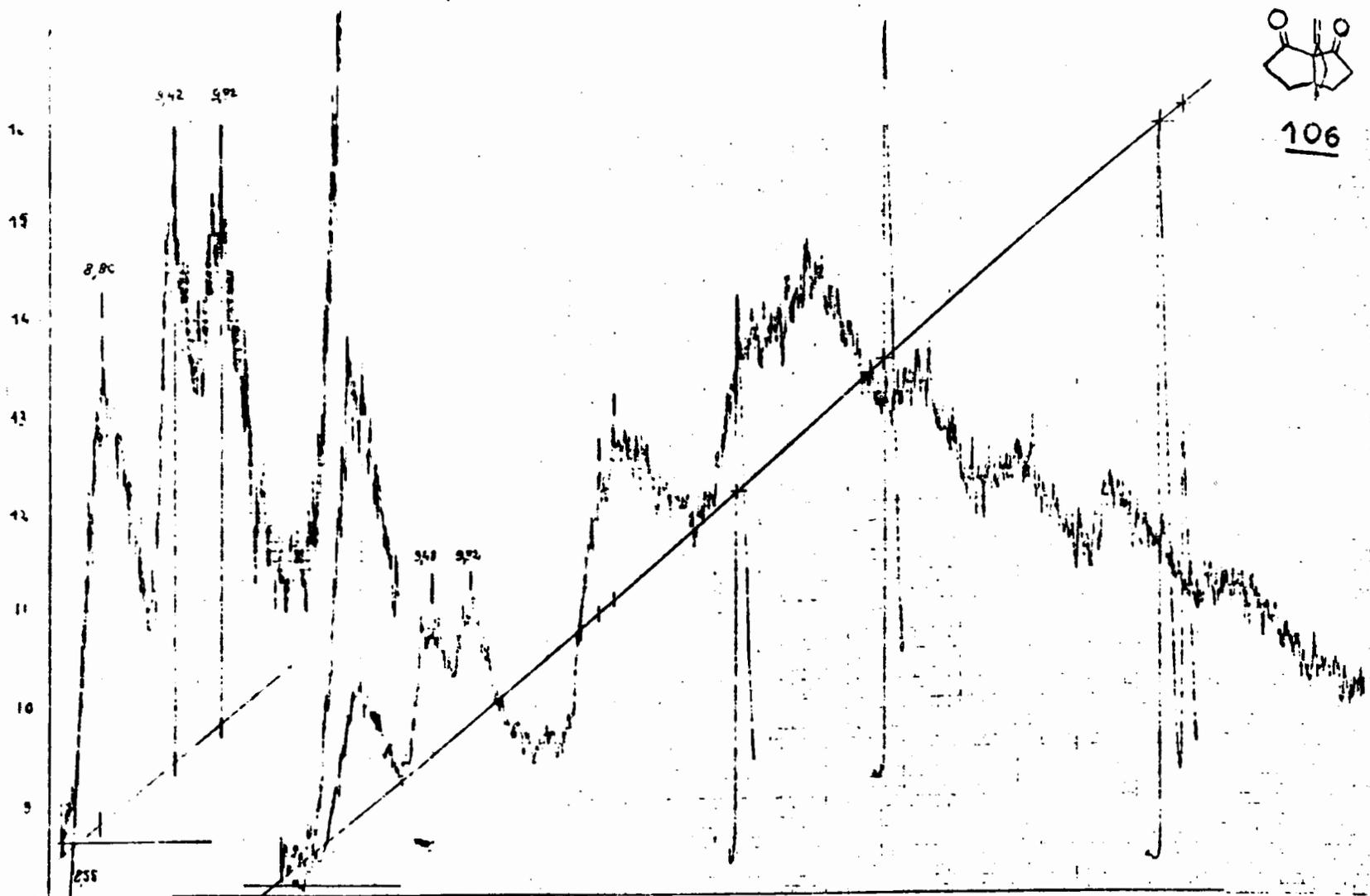
Fig. I : Différents types d'ionisations transformant la molécule A-B en l'ion A-B⁺.

Le cas 1) correspond à l'arrachement d'un électron non liant qui n'a (n'aurait) pas d'influence sur la distance entre les atomes A et B, tandis que le cas 2) correspond à l'arrachement d'un électron liant : la liaison A-B s'étire après l'ionisation. L'effet de la transition verticale est donc de peupler un grand nombre d'états vibrationnels de l'ion A-B⁺.

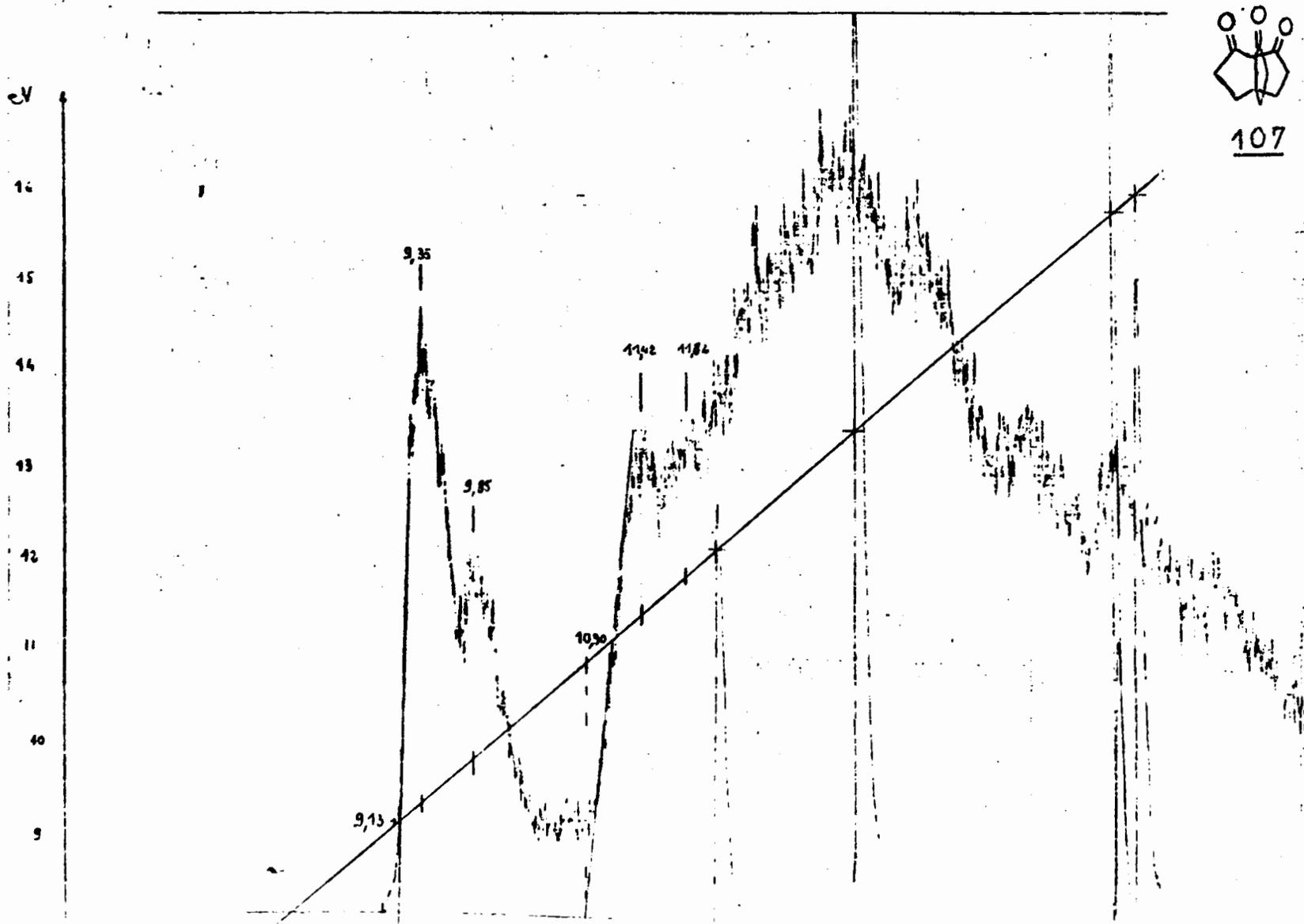
L'électron éjecté possède une énergie cinétique que l'on mesure. Elle dépend du potentiel d'ionisation I_n de son orbitale et de l'énergie conservée par l'ion A-B⁺ s'il est vibrationnellement excité. Par exemple l'énergie $E(e^-)$ d'un électron éjecté de la n^{ième} orbitale est, si l'ion A-B⁺ est laissé dans son p^{ième} niveau vibrationnel :

$$E(e^-) = h\nu - I_n - E_{\text{vib.}}(p).$$

On est ainsi amené à définir le potentiel d'ionisation adiabatique P.I.a qui est l'énergie requise pour éjecter un électron de son orbitale, l'ion A-B⁺ se trouvant alors dans son état fondamental ($p = 0, E_{\text{vib.}} = 0$) et le potentiel d'ionisation vertical qui est l'énergie requise pour éjecter le même électron en formant simultanément l'ion A-B⁺ dans son état vibrationnellement excité le plus probable (114b).



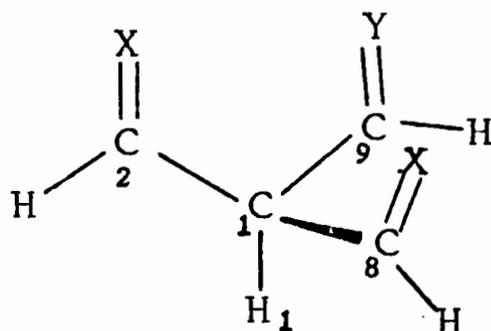
Spectres photoélectroniques de l'énédione 106 et de la trione 107



Les spectres photoélectroniques ne comportent donc pas une suite de signaux fins correspondant à chacun des potentiels d'ionisations de la molécule ($PI_1, PI_2 \dots PI_n$), mais plutôt une suite de massifs dus à la juxtaposition des potentiels $PI_{1a}, PI_{1(p=1)}, \dots, PI_{1(v)} \dots PI_{1(p=n)}$, puis $PI_{2(p=0 \text{ à } n)}$, puis $PI_3(p=0 \text{ à } n) \dots$. Dans la suite de ce travail, tous les raisonnements seront conduits sur les potentiels d'ionisation verticaux qui sont les plus faciles à déterminer sur les spectres. (Pour leur détermination, voir en partie expérimentale).

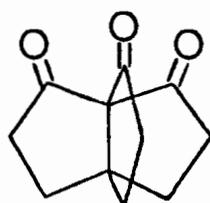
La corrélation entre les différents potentiels d'ionisation "observés" et les orbitales σ_{cc} ou n_{co} a été effectuée en respectant l'ordre des niveaux obtenus par le calcul (Ab initio) sur un composé modèle dont le squelette a été simplifié afin qu'il soit accepté par le programme de calcul.

La géométrie retenue pour le squelette est celle de la trione, simplifiée en égalant les angles dièdres $H_1C_1C_2X, H_1C_1C_8X$ et $H_1C_1C_9Y$ à 0° au lieu de $60^\circ 44'$ (cf. p. 66). La symétrie devient alors C_{3v} au lieu de C_3 pour $X = Y$.



$X, Y = O \text{ ou } CH_2$

A) [3.3.3] Propellatrione-2,8,9 (107)



107

Le spectre photoélectronique de la trione 107 (voir Fig. 2) présente deux bandes bien séparées du "continuum". La première bande correspond à un potentiel d'ionisation vertical de $-9,35 \pm 0,05 \text{ eV}$; elle est d'intensité environ double de la seconde ($I_v = -9,85 \pm 0,05 \text{ eV}$). D'autre part, dans le continuum on distingue assez nettement deux bandes à $-11,42 \text{ eV}$ et $-11,82 \text{ eV}$. Alors que l'attribution des deux premières aux orbitales non liantes de l'oxygène ne fait aucun doute, celle des deux dernières sera discutée en même temps que les spectres UV (voir p. 87).

La symétrie de la molécule étant C_{3v} , ses trois orbitales n , orientées à 120° les unes des autres, conduisent, en se perturbant mutuellement aux trois orbitales dont les niveaux d'énergie sont mentionnés dans la

figure 3.

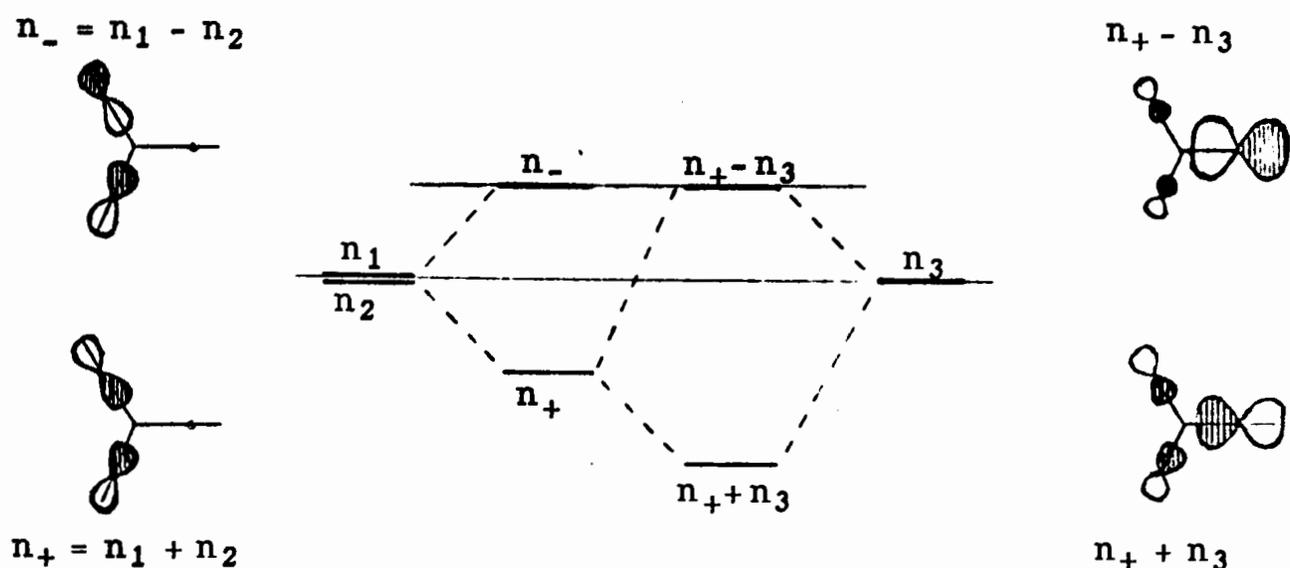
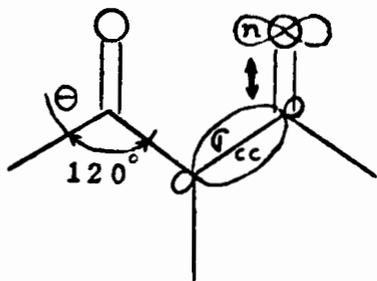


Figure 3 : Niveaux d'énergie pour trois orbitales n orientées à 120° les unes des autres.

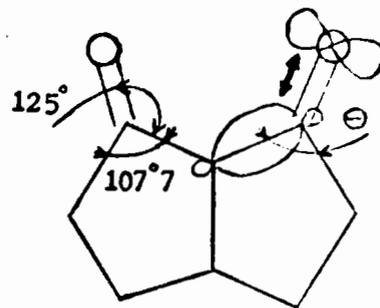
Les niveaux n_1 et n_2 se dédoublent par interaction mutuelle. Leur combinaison symétrique (liante) est stabilisée tandis que l'antisymétrique (antiliante) est déstabilisée. L'orbitale restante n_3 ne peut interagir qu'avec la combinaison de n_1 et n_2 ayant même symétrie, à savoir n_+ ; on obtient ainsi les niveaux $n_+ + n_3$ et $n_+ - n_3$. Les niveaux n_- et $n_+ - n_3$ sont dégénérés.

S'il y a interaction entre orbitales n , les deux premiers potentiels de la trione 107 doivent donner lieu à deux bandes distinctes, la première devant être sensiblement plus haute que la seconde puisque la probabilité d'arracher un électron est deux fois plus grande pour les niveaux dégénérés. C'est effectivement ce que l'on observe sur le spectre photoélectronique : la première bande, correspondant à l'arrachement d'un électron de l'orbitale moléculaire n_- ou $n_+ - n_3$ ($PI_V = -9,35$ eV) est d'intensité environ double de la seconde correspondant à l'arrachement d'un électron de l'orbitale moléculaire $n_+ + n_3$ ($PI_V = -9,85$ eV).

L'allure du spectre permet donc de déduire une interaction entre les orbitales des trois carbonyles de la trione 107 telle que la séparation des niveaux atteint $0,50$ eV. Swenson et Hoffmann (115) ont montré dans un calcul théorique que pour deux carbonyles parallèles dans une dicétone-1,3 plane la séparation des niveaux n atteint $0,81$ eV quand les oxygènes sont à $2,60$ Å l'un de l'autre. Ils indiquent par ailleurs qu'à cette distance les recouvrements des orbitales n (« qui sont plutôt contractées » (115)) sont faibles et que la contribution majeure au dédoublement provient d'une interaction à travers les liaisons. D'après le spectre de rayons X de la trione 107 les oxygènes sont distants de $3,20$ Å ce qui doit diminuer encore l'homoconjugaison. De plus, l'angle θ formé pour les liaisons entre

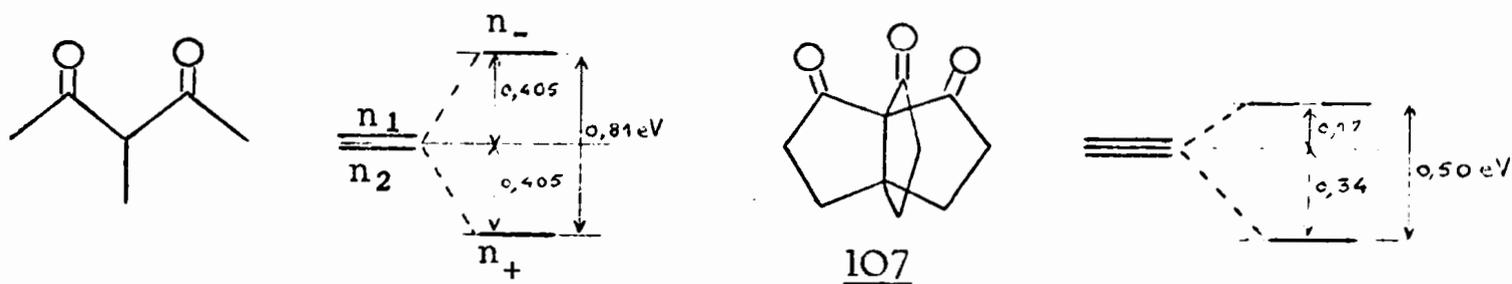


Modèle de Swenson et Hoffmann
(115)



Géométrie de la trione IO7 d'après
le spectre de rayons-X (cf. p.65)

carbones sp_2 et carbones voisins est plus fermé ($107^\circ 7'$) que dans le composé modèle d'Hoffmann (120°) ce qui diminue les recouvrements entre orbitales n et liaisons G adjacentes, facteur gouvernant les interactions à travers les liaisons G_{C-C} . Il n'est donc pas étonnant de trouver une séparation des niveaux environ deux fois plus importante dans le composé modèle d'Hoffmann*.



A partir de ces données, il est possible de corréliser les orbitales n de la trione à celles de trois molécules de cyclopentanone (dont les orbitales n ont un $Pl_v = 9,28$ eV) que l'on rapprocherait de plus en plus jusqu'à leur donner une liaisons commune : Le diagramme de corrélation (Fig. 4) montre clairement que les électrons n de la trione sont stabilisés par rapport à ceux

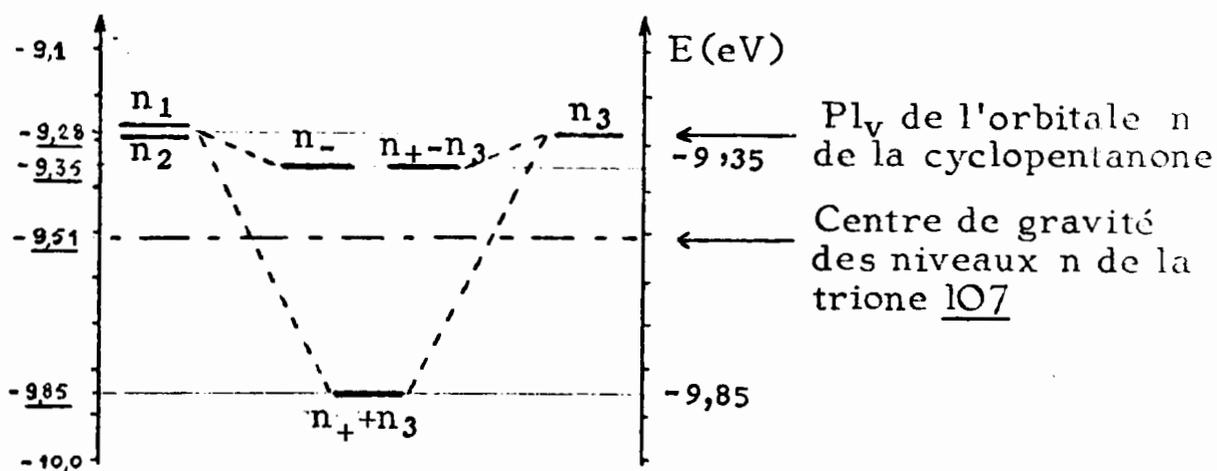


Figure 4

* Note : Le calcul théorique montre que la séparation des niveaux ne modifie pas l'énergie totale de la molécule (119). Ainsi, dans la trione IO7 on peut évaluer à 0,34 eV la stabilisation du niveau $n_+ + n_3$ et à 0,17 eV la déstabilisation des niveaux n_- et $n_+ - n_3$.

de la cyclopentanone de 0,23 eV en moyenne. Cette stabilisation est la somme de deux composantes bien distinctes :

- 1) - une moindre déstabilisation des électrons n par effet inductif du squelette,
- 2) - une légère stabilisation due à la présence de trois doublets en interaction.

1⁰) Rôle de l'effet inductif du squelette

Dans la trione 107, la liaison centrale est commune aux trois cycles et, globalement, l'effet inductif du squelette sur chaque carbonyle doit être plus faible que dans la cyclopentanone. Par comparaison avec les diverses cétones du tableau I, on peut l'estimer intermédiaire entre celui de la cyclopentanone et de la pentanone-2. Par interpolation entre les valeurs des potentiels d'ionisations des orbitales n de ces deux cétones (respectivement -9,28 et -9,4 eV), on obtient un potentiel d'ionisation de -9,36 eV ($-9,40 + \frac{1}{3} 0,12$) pour les orbitales n de la trione 107, en l'absence d'interaction entre celles-ci. La diminution de l'effet inductif du squelette entrerait donc pour 0,08 eV (9,36 - 9,28) dans la stabilisation des électrons n de la trione 107 par rapport à ceux de la cyclopentanone.

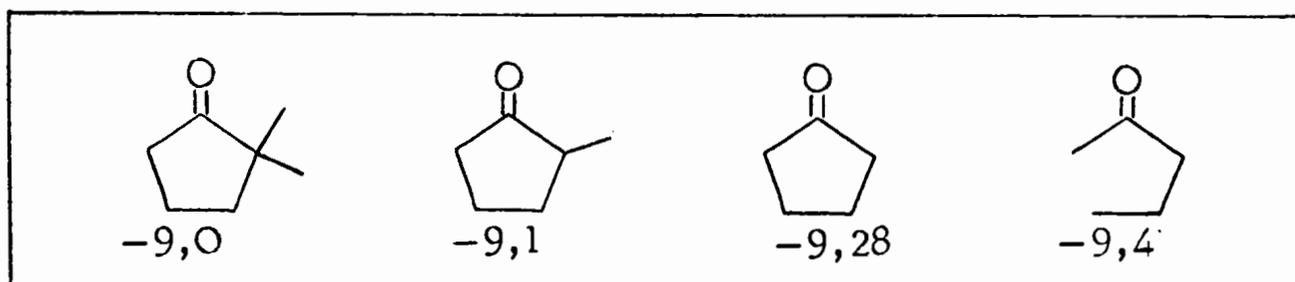
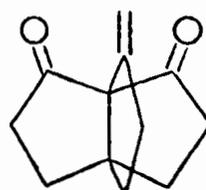


Tableau I. - PI_V (en eV) des orbitales n de quelques cétones d'après (116)

2⁰) Rôle de l'interaction entre les doublets n

La part de l'interaction mutuelle entre les doublets n de la trione dans leur stabilisation est égale à la différence entre la valeur globale de cette stabilisation (0,23 eV) et celle provenant d'un moindre effet inductif du squelette (0,08 eV) soit 0,15 eV.

B) Méthylène-9 [3.3.3] propelladione-2,8 (106)



106

Le spectre photoélectronique de l'ènedione 106 présente trois bandes distinctes du "continuum", correspondant aux potentiels d'ionisation des orbitales n des deux oxygènes et d'une orbitale $\pi_{C=C}$, à -8,80, -9,40

et $-9,80$ eV ; dans le "continuum" émerge une première bande à $-11,0$ eV dont la nature sera examinée à propos du spectre UV de l'énedione 106 (voir p. 90).

Le calcul ab initio effectué sur le composé modèle de la figure 5 a donné l'ordre suivant pour les orbitales n et $\pi_{C=C}$:

$$\begin{array}{lll} -8,05 \text{ eV} & \Psi_1 & : [n_- - \sigma_{C-C}] - \pi_{C=C} \\ -9,45 \text{ eV} & \Psi_2 & : n_+ - \sigma_{C-C} \\ -9,65 \text{ eV} & \Psi_3 & : \pi_{C=C} + [n_- - \sigma_{C-C}] \end{array}$$

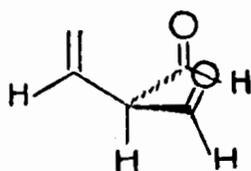
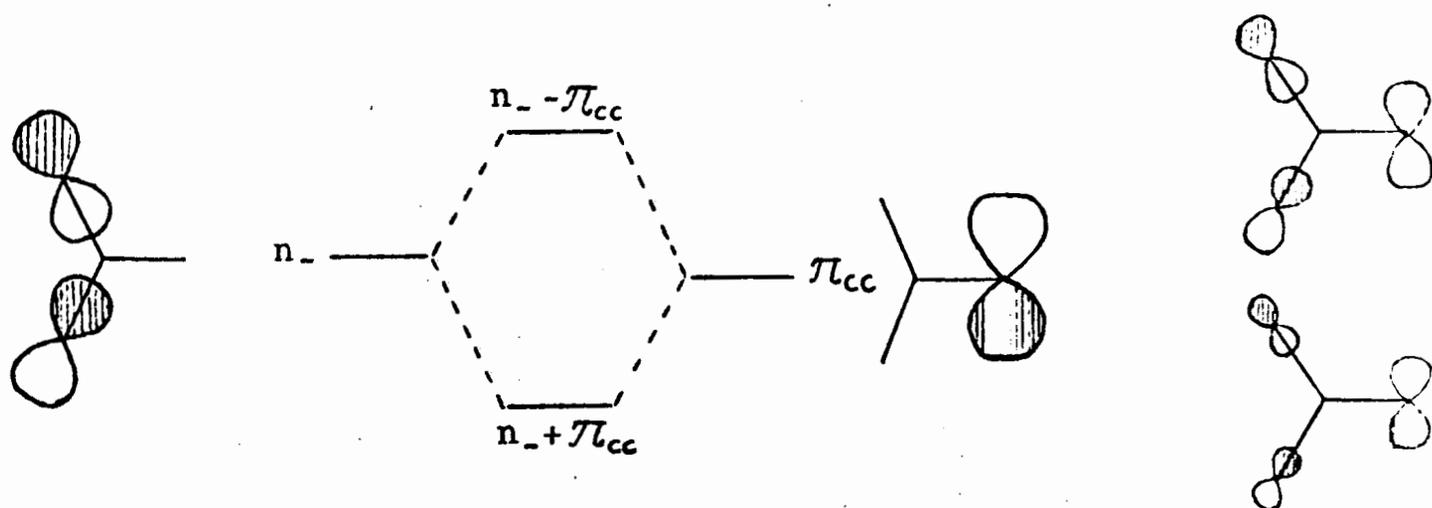


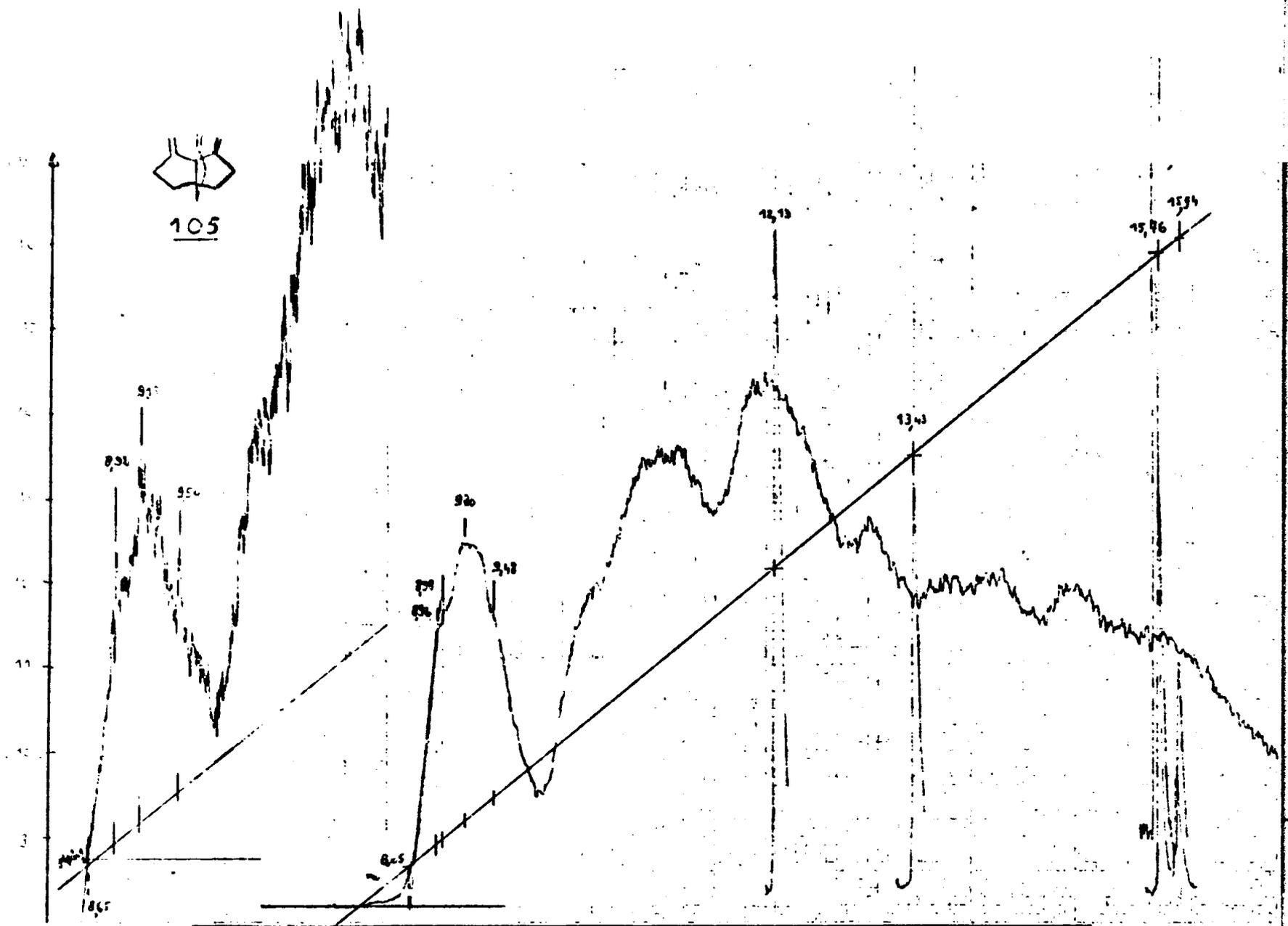
Figure 5

Le terme σ_{C-C} contenu dans chacune des trois combinaisons linéaires montre que les orbitales n interagissent fortement avec le squelette et de façon antiliante. Ce fait mis à part, Ψ_2 est une orbitale n pure d'après le calcul et correspond à la combinaison liante $n_1 + n_2$ des orbitales n des deux carbonyles. La combinaison antiliante de ces orbitales ($n_1 - n_2$) notée ultérieurement n_- , antisymétrique par rapport au plan de la liaison $C=C$, interagit fortement avec l'orbitale $\pi_{C=C}$ (qui a même symétrie).

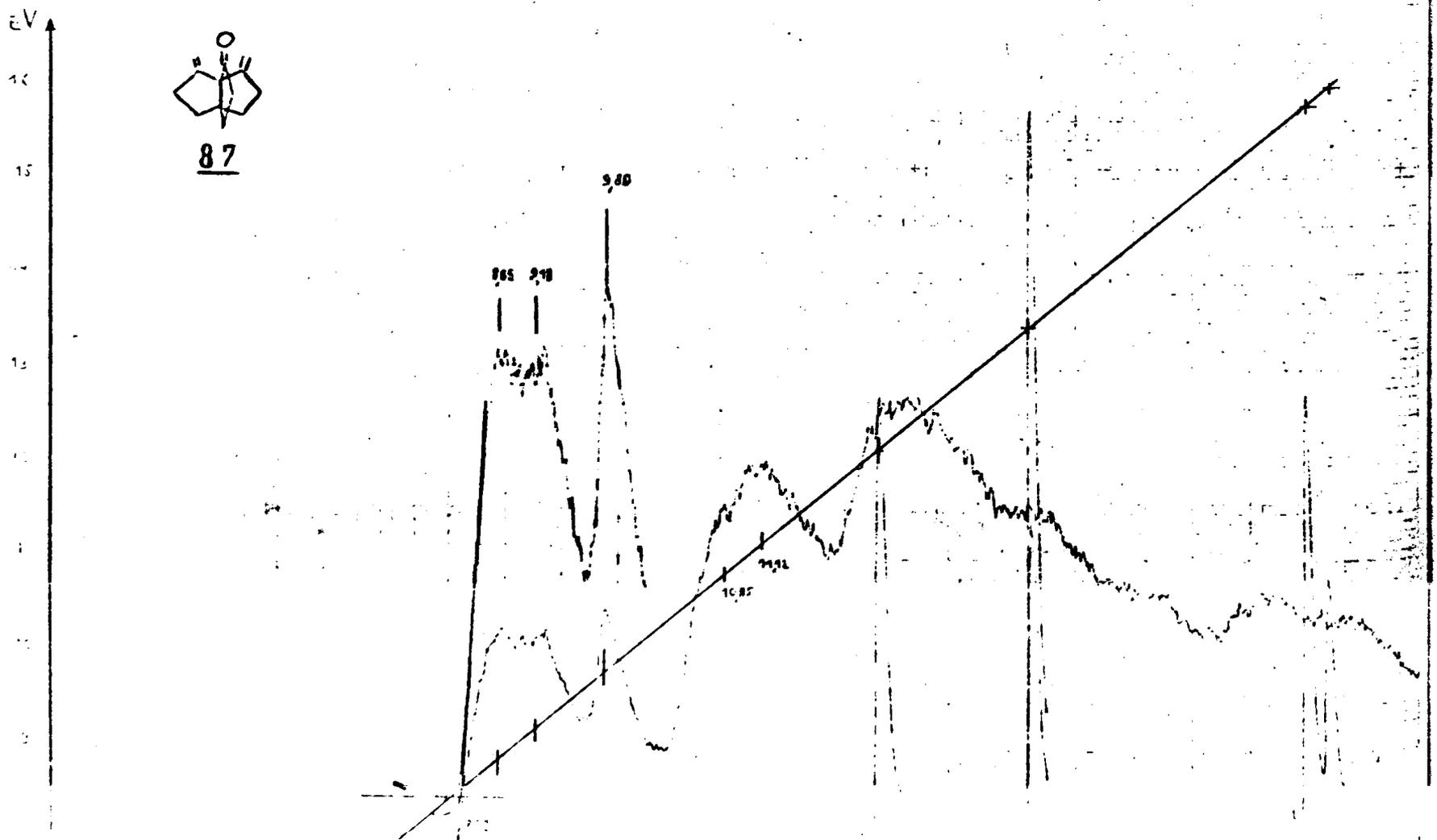
Ψ_1 et Ψ_3 sont les combinaisons antiliantes et liantes de n_- et $\pi_{C=C}$, Ψ_1 ayant un caractère n plus prononcé que Ψ_3 d'après le calcul (66 et 33% respectivement).



Le diagramme de corrélation des différentes orbitales est donné dans la figure 6.



Spectres photoélectroniques du triène 105 et de la diènone 87



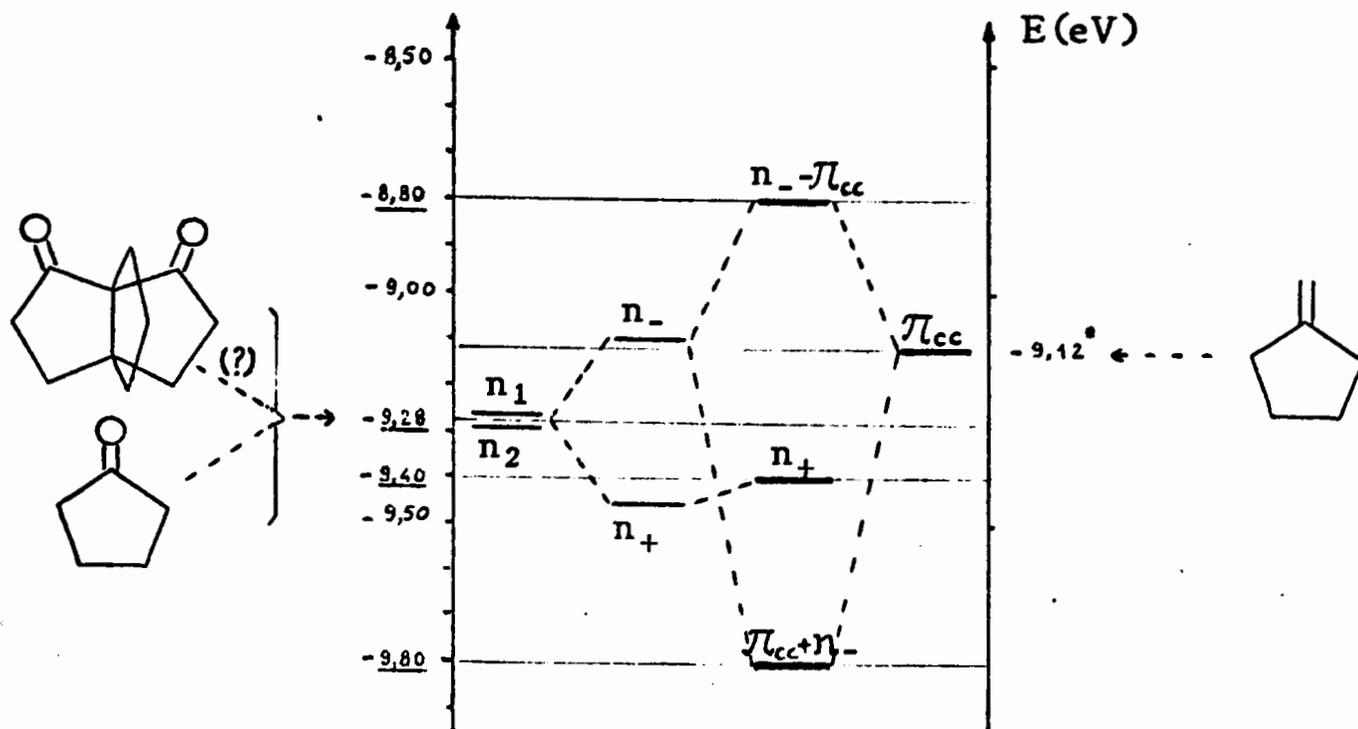
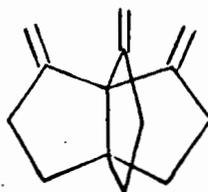


Figure 6 - Diagramme de corrélation des orbitales n et $\pi_{C=C}$ de l'enedione 106

⊗ Cette valeur a été obtenue par recouvrement des valeurs des P.I. adiabatiques de la référence (117) et des P.I. adiabatiques et verticaux de la référence (118).

Dans la trione 107, la séparation des niveaux n atteint 0,50 eV. Dans l'enedione 106, les niveaux n_+ et n_- devraient donc être distants d'environ 0,35 eV (environ $2/\sqrt{3}$ de 0,50 eV). On voit sur le diagramme de la figure 6 que l'interaction entre $\pi_{C=C}$ et n_- atteint 1 eV. Cette interaction est donc beaucoup plus forte que celle entre les orbitales n .

C) Triméthylène-2,8,9 [3.3.3] propellane 105



105

Le spectre photoélectronique du triène 105 présente avant le "continuum" une seule bande à $-9,16 \pm 0,10$ eV avec un épaulement de part et d'autre à $-9,50 \pm 0,10$ eV et $-8,90 \pm 0,10$ eV (valeurs moyennes de six enregistrements successifs).

Le diagramme de la figure 8 donne l'allure théorique des trois orbitales moléculaires π du triène, dont la symétrie est C_{3v} , si l'on suppose que ses cycles sont plans.

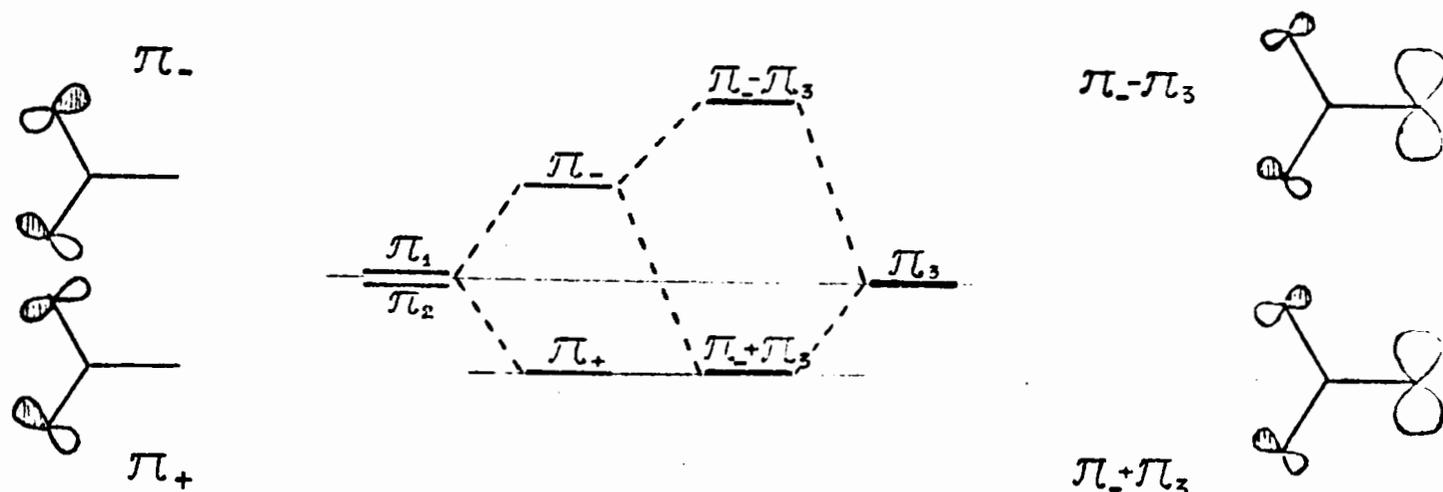
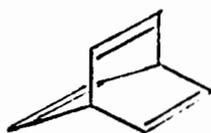


Fig.8

Parmi ces trois orbitales, les deux premières π_+ et $\pi_- + \pi_3$ sont dégénérées. Elles appartiennent à la même représentation irréductible (E) du groupe de symétrie C_{3v} , alors que la troisième ($\pi_- - \pi_3$) appartient à la représentation irréductible A_2 de C_{3v} . Les orbitales π du triène 105 possèdent donc les mêmes propriétés de symétrie que celles du barrélène 116 (119) sauf celles liées à l'existence dans le barrélène 116 et non dans le triène 105 d'un plan de symétrie perpendiculaire aux doubles liaisons).



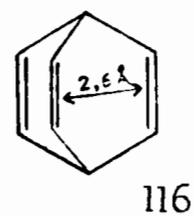
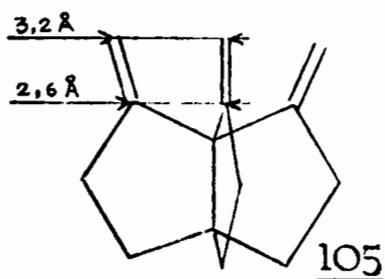
116

On doit donc s'attendre à ce que le spectre photoélectronique du triène 105 ait la même allure que celui du barrélène 116 si les orbitales π du triène sont homoconjuguées. En particulier dans le barrélène, l'existence de deux niveaux dégénérés (appartenant à la même représentation irréductible E' du groupe de symétrie D_{3h}) provoque un dédoublement symétrique de la bande correspondant au second potentiel d'ionisation, par suite d'une distorsion de l'ion M^+ dans sa configuration électronique excitée ($e(\pi)^3$, $a(\pi)^2$) (effet Jahn-Teller) (120). La levée de dégénérescence qui atteint 0,38 eV est très visible dans le spectre du barrélène (121) dont les deux premiers P.I. sont distants de 1,4 eV. Elle devrait aussi apparaître dans le spectre du triène 105.

Le triène 105 présentant trois potentiels d'ionisations à -8,90, -9,16 et -9,50 eV l'écart entre ces deux dernières valeurs (0,34 eV) doit correspondre à l'effet Jahn-Teller sur les niveaux $e(\pi)$. Il est voisin

de celui trouvé dans le barrélène (0,38 eV) (121). La levée de dégénérescence entre les niveaux $a_2(\pi)$ et les niveaux $e(\pi)$ atteindrait alors 0,41 eV, valeur faible comparée à celle obtenue dans le barrélène : 1,64 eV (121).

L'homoconjugaison varie donc brutalement quand on passe du triène 105, dont les doubles liaisons forment deux à deux des trapèzes isocèles de base moyenne 2,9 Å, au barrélène dont les doubles liaisons sont parallèles



et distantes de 2,6 Å, en raison même de sa nature : le recouvrement entre les orbitales décroît exponentiellement en fonction de la distance (122).

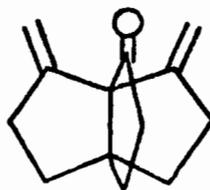
Par rapport au méthylènegcyclopentane, et en tenant compte du nombre d'orbitales correspondant à chaque P.I. (respectivement 1 pour celui à -8,90 eV et 2 pour celui à -9,33 eV), on constate une légère stabilisation du triène : le "centre de gravité" des niveaux π se trouve à -9,20 eV au lieu de -9,12 eV pour la monooléfine. Un résultat analogue a été observé par Heilbronner et coll. dans la série des bicyclo [2.2.2] octène, octadiène et octatriène (121).

Par ailleurs, les interactions très réduites dans le triène 105 expliquent sans doute pourquoi le spectre UV du "triptindane" 117 est identique à celui de l'indane (54), excluant toute interaction entre noyaux phényles dans ce composé.



117

D) Diméthylène-8,9 [3.3.3] propellanone-2 (87)

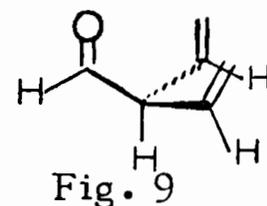


87

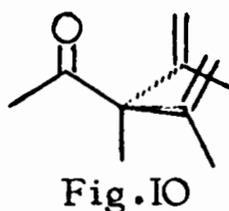
Le spectre photoélectronique de la diènone 87 (Fig. 7) présente trois bandes avant le "continuum" - à $-8,85 \pm 0,05$; $-9,18 \pm 0,05$ et $-9,70 \pm 0,05$ eV. Ceci est attendu pour deux orbitales π_{CC} et une orbitale n.

Le calcul Ab initio sur le composé modèle de la figure 9 a donné l'ordre suivant pour les orbitales :

$$\begin{aligned} -8,08 \text{ eV} & \quad \Psi_1 : \pi_{-CC} \\ -8,18 \text{ eV} & \quad \Psi_2 : \pi_{+CC} + [n_{CO} - \sigma_{CC}] \\ -9,98 \text{ eV} & \quad \Psi_3 : \pi_{+CC} - [n_{CO} - \sigma_{CC}] \end{aligned}$$



La première orbitale apparaît donc purement éthylénique (π_{-CC}) et presque dégénérée (0,1 eV) avec la seconde. Compte-tenu de l'effet répulsif important des liaisons σ_{C-C} sur les électrons n, qui peut être très largement sous estimé dans le modèle utilisé pour le calcul Ab initio par suite du remplacement de tous les carbones non indispensables par des hydrogènes, nous avons refait le calcul sur le modèle moins simplifié de la figure 10.



Il apparaît alors une inversion entre les niveaux Ψ_1 et Ψ_2 :

$$\begin{aligned} \Psi_1 & : \pi_{+} + [n - \sigma_{C-C}] \\ \Psi_2 & : \pi_{-} \\ \Psi_3 & : \pi_{+} - [n - \sigma_{C-C}] \end{aligned}$$

Les diagrammes de corrélation correspondant aux molécules des figures 9 et 10 sont représentés respectivement dans les figures 11 et 12.

La construction du diagramme de corrélation de la figure 11 implique que l'interaction à travers l'espace entre π_1 et π_2 de la diènone 87 écarte les niveaux π_{+} et π_{-} ainsi formés de $\sim 0,65$ eV et que l'interaction entre π_{+} et n écarte les niveaux $\pi_{+} + n$ et $\pi_{+} - n$ de $\sim 0,50$ eV ; ces valeurs sont très éloignées de celles que l'on peut déduire des spectres du triène 105 et de l'ènedione 106 : respectivement 0,27 eV pour l'écart entre π_{+} et π_{-} (soit $\sim 2/3$ de 0,41 eV - valeur observée pour le triène 105) et $\sim 0,6$ à 1 eV pour l'écart entre $\pi_{+} + n$ et $\pi_{+} - n$ (dans l'ènedione 106 l'écart entre $n_{-} - \pi_{C=C}$ et $n_{-} + \pi_{C=C}$ atteint 1 eV).

Diagramme de corrélation des orbitales π_{CC} et n de la diènone 87.

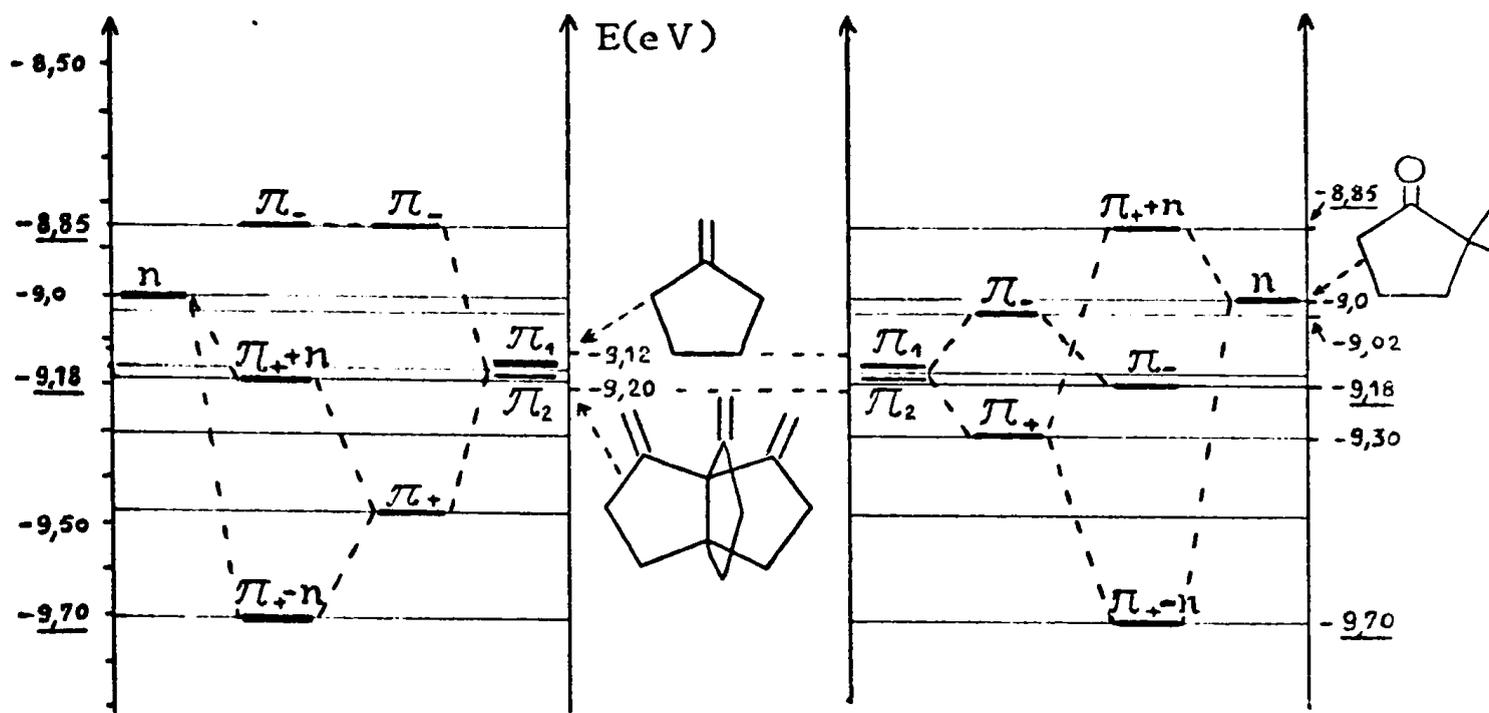


Fig. 11: π_- au-dessus de $\pi_+ + [n - \sigma_{CC}]$

Fig. 12: $\pi_+ + [n - \sigma_{CC}]$ au-dessus de π_-

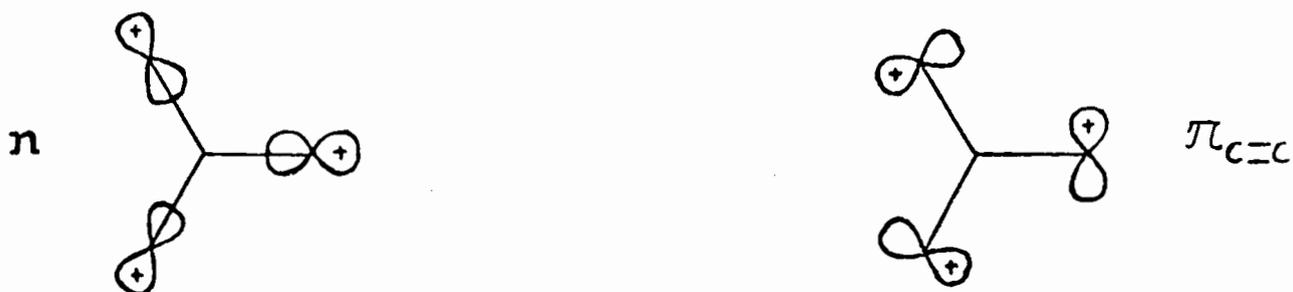
La construction du diagramme de corrélation de la figure 12 - à l'inverse de la figure 11 - est possible avec les valeurs des interactions déduites des spectres du triène 105 (pour la séparation des niveaux π_+ et π_- et de l'ènedione 106 (pour l'interaction entre orbitales n et $\pi_{C=C}$), ce qui confirme l'ordre des niveaux donné par le second calcul.

Dans la diènone 87 on notera que le niveau $\pi_+ + [n - \sigma_{C-C}]$ est situé au-dessus du niveau $\pi_+ - [n - \sigma_{C-C}]$, ce qui n'est jamais le cas lorsque les interactions à travers l'espace sont seules en jeu (94). Cet ordre de niveau prouve (94), (118) que l'interaction entre les orbitales π_+ et n procède très largement, sinon totalement, à travers les liaisons. Dans la diènone 87 les interactions à travers les liaisons sont donc beaucoup plus intenses que les interactions "homoconjuguatives" (à travers l'espace) (respectivement 0,6/0,9 eV et $\approx 0,27$ eV).

E) Conclusion de l'étude des spectres photoélectroniques des propellanes 87, 105, 106 et 107

Cette étude montre l'existence d'interactions, tant à travers l'espace entre orbitales $\pi_{C=C}$ - qu'à travers les liaisons - entre orbitales n où entre orbitales n et orbitales $\pi_{C=C}$ - ; les interactions à travers les liaisons étant de loin les plus fortes : les niveaux π du triène 105 sont globalement stabilisés de ($3 \times 0,07$ eV) soit 0,21 eV (4,8 kcal) par rapport à trois doubles liaisons du type méthylènegcyclopentane considérées isolément, tandis que les niveaux n de la trione 107 sont stabilisés de ($3 \times 0,23$ eV)

soit 0,69 eV (15,9 kcal) par rapport à trois doublets n du type cyclopentanone considérés isolément ; cette stabilisation de 0,69 eV provient pour $3 \times 0,07$ eV d'un moindre effet inductif du squelette σ qui se répartit sur trois doublets n au lieu d'un, et pour $\approx 3 \times 0,16$ eV de l'interaction entre ces doublets. L'orientation des orbitales en interaction (et par là-même la nature de cette interaction) semble donc avoir une importance, même quand les orbitales concernées sont occupées puisque la stabilisation des électrons n est trouvée deux fois plus importante que celle des électrons π (respectivement 4,8 et 11 kcal).



La comparaison des centres de gravité des niveaux π de la diènone 87 et de l'ènedione 106 (respectivement environ $-9,15$ eV et environ $-9,30$ eV) rend compte de la plus faible réactivité électrophile de cette dernière.

Un seul résultat surprenant n'a pu être rationalisé dans cette étude : lorsqu'un carbonyle et une double liaison entrent en conjugaison (ou "homoconjugaison") on doit s'attendre à une stabilisation du niveau $\pi_{C=C}$ et à une déstabilisation des électrons n (voir par exemple (113b)). Or, dans la diènone 87, c'est l'effet inverse qui semble se produire : de l'interaction entre les niveaux n à environ $-9,0$ eV et π à environ $-9,29$ eV résultent les combinaisons linéaires $\pi_+ + n$ et $\pi_+ - n$ dont le caractère n est environ 35 et 65% respectivement ; l'homoconjugaison stabiliserait donc le doublet n et déstabiliserait les électrons de π_+ .

II - Tentative d'assignation des différentes transitions dans les spectres UV des propellanes 87, 105, 106 et 107

Les transitions UV sont très complexes. En particulier, le symbolisme simplifié $i \rightarrow j^*$ (i étant l'orbitale de départ de l'électron et j^* l'orbitale d'arrivée) ne les décrit jamais (ou rarement) de manière satisfaisante. Le niveau d'arrivée résulte en fait de l'interaction d'un grand nombre d'états excités de configurations électroniques différentes, d'énergies voisines et de même symétrie ; la nature de ce niveau pouvant en général être relié à la configuration électronique dont la participation est la plus forte. Il est donc illusoire de vouloir retrouver les valeurs des transitions UV avec une certaine précision sans aucun calcul. Et même dans l'hypothèse simplificatrice où la transition serait de type $i \rightarrow j^*$, la valeur ΔE de l'énergie de transition n'est pas donnée par la différence entre les énergies ϵ_j et ϵ_i ,

$$i \rightarrow j^* \quad \Delta E \neq \epsilon_j - \epsilon_i$$

mais par une relation plus compliquée faisant intervenir l'intégrale coulombienne J_{ij} et un terme d'échange K_{ij} entre les deux orbitales occupées, dont les valeurs ne sont pas négligeables (124).

$$\Delta E = \epsilon_j - \epsilon_i - J_{ij} + 2K_{ij} \quad \text{avec}$$

$$J_{ij} = \int \phi_i^2(1) \frac{1}{r_{ij}} \phi_j^2(2) \quad \text{et} \quad K_{ij} = \int \phi_i(1) \phi_j(2) \frac{1}{r_{ij}} \phi_j(1) \phi_i(2)$$

Les spectres UV des quatre propellanes sont rassemblés dans les figures 13 et 14 et leurs diverses transitions mentionnées dans le tableau 2, d'où il ressort que les oléfines présentent toutes une transition "anormale" dans la région 212 - 215 m μ : les doubles liaisons isolées n'absorbent pas au delà de 190 m μ . De même, les composés polycarbonylés présentent, outre une absorption aux environs de 300 m μ attendue pour les transitions $n \rightarrow \pi^*$, une ou plusieurs absorptions "anormales" aux environs de 230 m μ . Dans les pages qui suivent, nous proposons une assignation des différentes transitions qui s'appuie principalement sur les divers potentiels d'ionisation déterminés en spectroscopie photoélectronique.

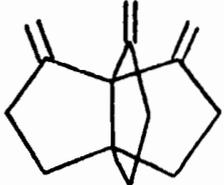
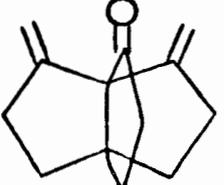
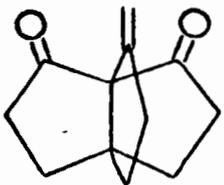
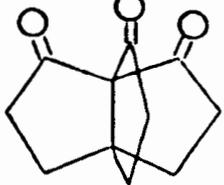
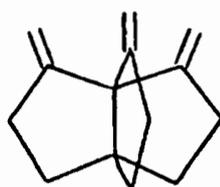
Différentes transitions UV observées dans les propellanes <u>105</u> , <u>87</u> , <u>106</u> et <u>107</u>			
			
(CH) 213 (2060)	(CH) <u>215</u> (5400) 294 (111) <u>304</u> (128) 314 (107) (E) 212 (5760) 302 (138)	(CH) 212 (2330) 234 (2550) 277 286 (192) 295 (196) 304 (192) 317 330	(E) 220 (3690) 246 (780) 253 (e) 288 (348) (CN) 230 (2720) 245 (942) 253 (765) 275 283 (302) 291 (334) 299 (328) 311 (215) 324 (122)
(CH) : cyclohexane (E) : éthanol à 95°G.L. (CN) : acétonitrile λ en mμ			

Tableau 2

1) Triméthylène-2,8,9 [3.3.3] propellane 105



105

Les transitions UV du méthylèncyclopentane et du triène 105 sont schématisées dans la figure 15 : connaissant le P.l. de l'orbitale $\pi_{C=C}$ de la monooléfine et la longueur d'onde de sa transition UV de plus basse énergie ($\pi \rightarrow \pi^*$ à environ 190 mμ, correspondant à un $\Delta E = 6,55$ eV) on en déduit la position du niveau $\pi_{C=C}^*$ (vers -2,57 eV). Pour le triène 105, la transition de plus basse énergie apparaît à 213 mμ ($\Delta E = 5,83$ eV) ; elle résulte de l'excitation d'un électron de l'orbitale $a_2(\pi)$ vers les

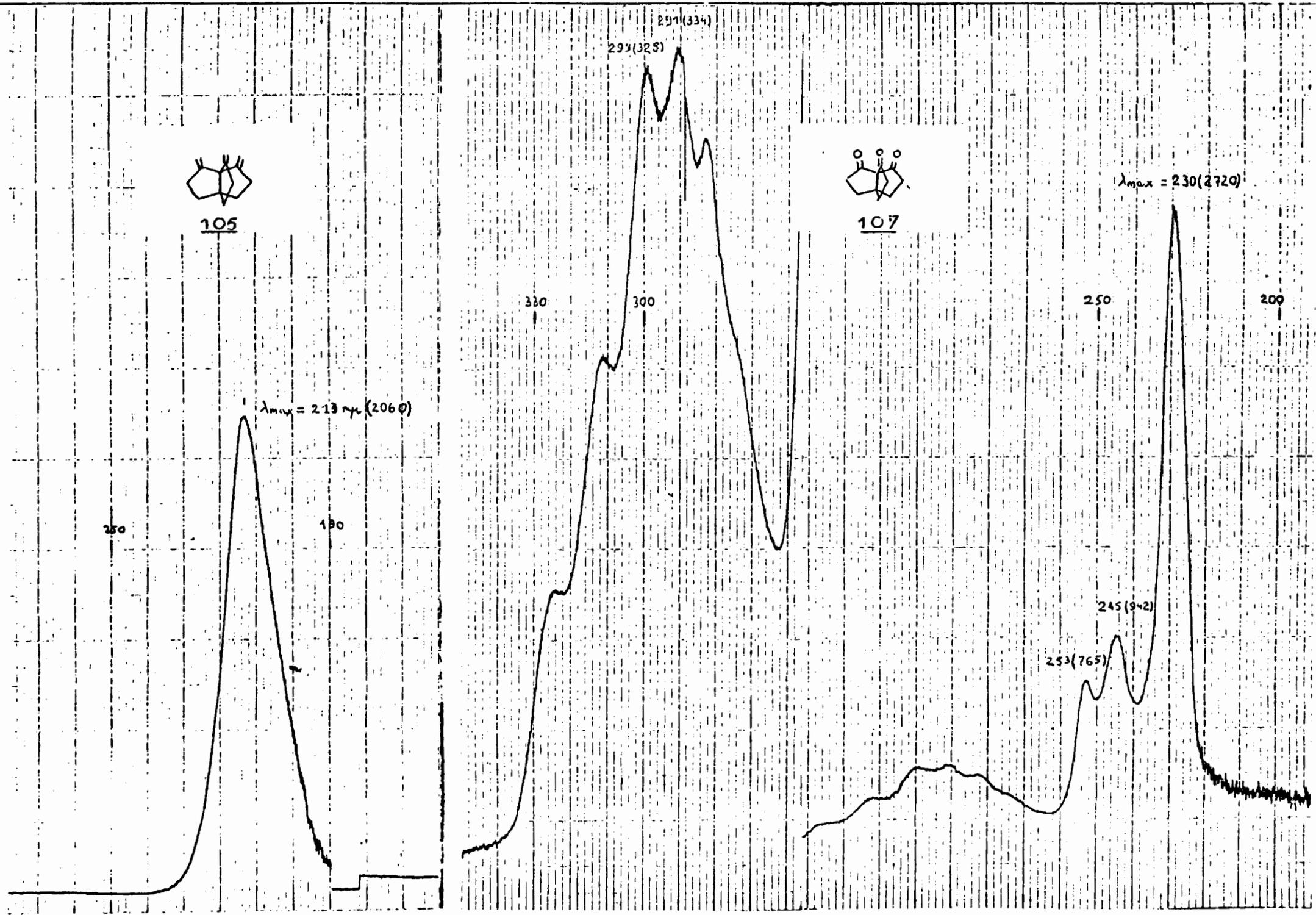
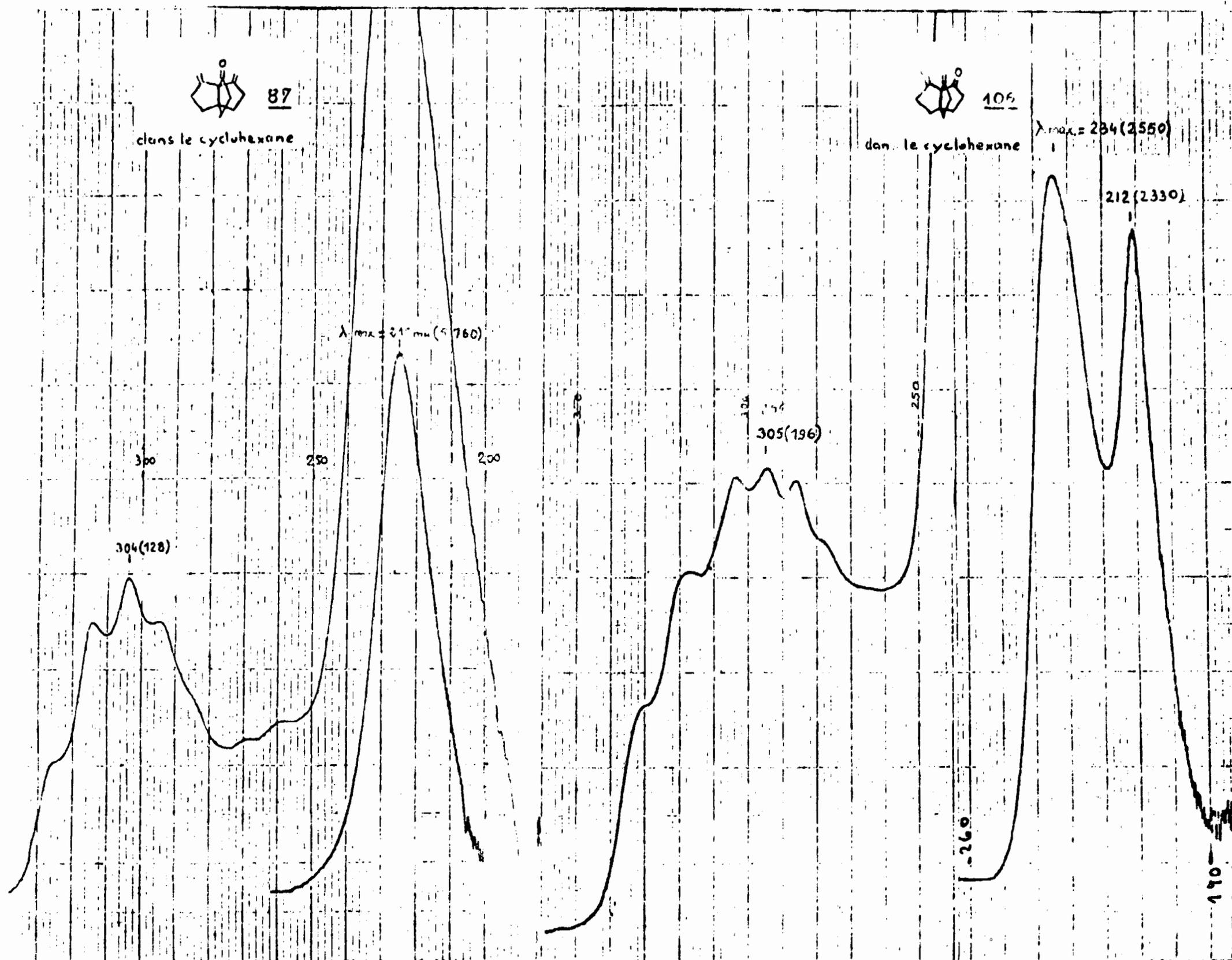


Fig. 13 .

Spectres UV de la diènone 87 et de l'ènedione 106 en solution dans le cyclohexane



orbitales $e(\pi^*)$. Les niveaux $e(\pi^*)$ se situent donc à $-3,07 \text{ eV}$ ($-8,90 - 5,83 \text{ eV}$).

La différence d'énergie entre les transitions à 190 et $213 \text{ m}\mu$, à savoir $0,72 \text{ eV}$, est sensiblement plus importante que celle calculée à partir du spectre photoélectronique en supposant que les interactions sont identiques dans les états fondamentaux et excités, à savoir $0,43 \text{ eV}$. Les interactions sont donc plus fortes dans l'état excité que dans l'état fondamental. (Ce phénomène est général (113b)).

On remarquera d'après l'allure théorique des orbitales $e(\pi^*)$ (rappelée dans la fig. 15) que la transition $a_2(\pi) \rightarrow e(\pi^*)$ correspond à une délocalisation de l'excitation sur les trois chromophores.

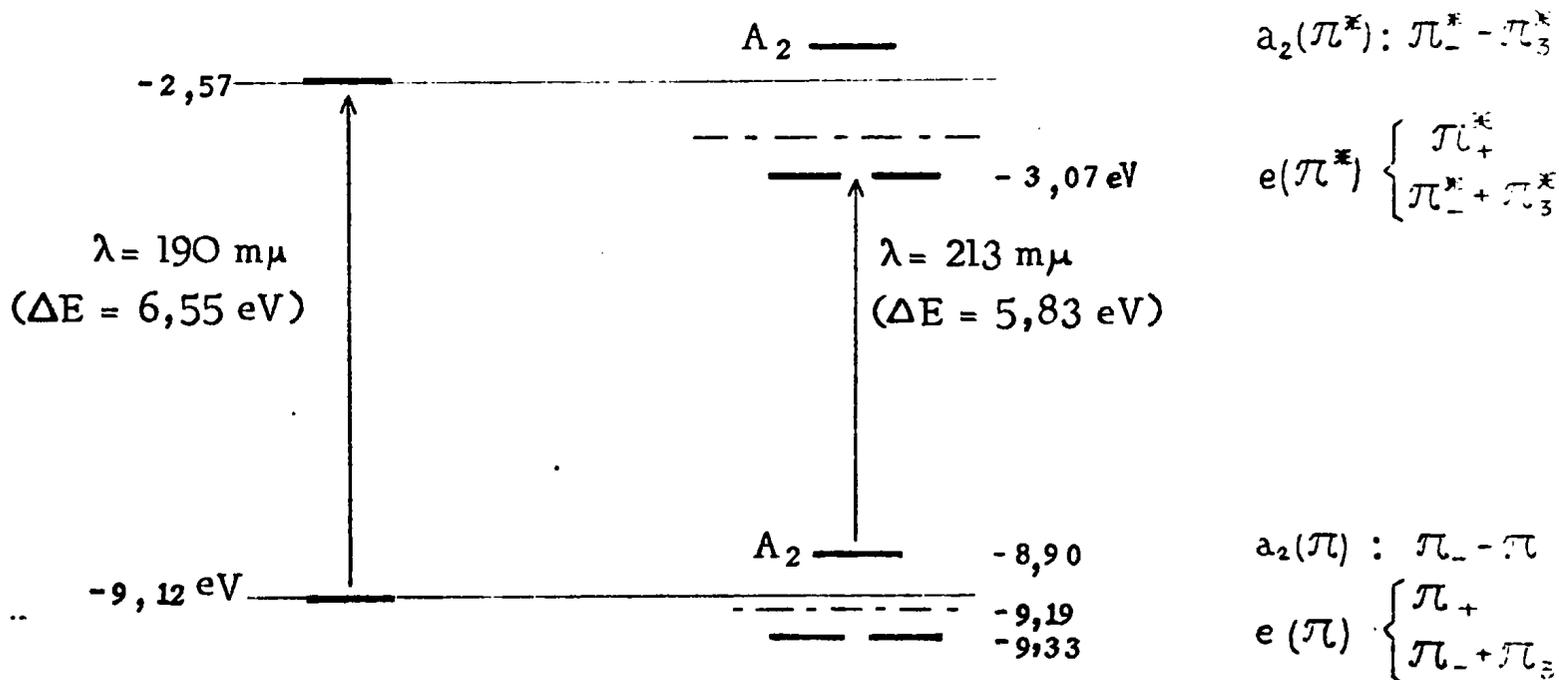
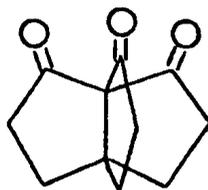


Figure 15 - Transitions UV dans le méthylèncyclopentane et dans le triène 105

2) [3.3.3]propellatrione-2,8,9 (107)



107

Le spectre UV de la tricétone (voir fig. 13) se révèle complexe avec trois maxima à 230 , 245 et $253 \text{ m}\mu$ ainsi qu'une absorption très étalée,

autour de $300 \text{ m}\mu$, avec structure fine (dans l'acétonitrile). Une observation attentive de la progression de ces bandes révèle la présence de deux fréquences de vibrations bien distinctes, l'une pour les faibles longueurs d'ondes, avant le sommet de la bande ($\sim 900 \text{ cm}^{-1}$) et l'autre au-delà du maximum ($\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$). La présence d'une structure vibrationnelle si nombreuse (toutes les monocétone bi et tricycliques préparées montrent uniquement trois bandes vibrationnelles séparées de $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$), ainsi que les deux fréquences de vibrations différentes suggèrent l'intervention de deux transitions $n \rightarrow \pi^*$, à 291 et $311 \text{ m}\mu$, comme cela a déjà été observé pour la tétraméthylcyclobutanedione-1,3 (125).

La différence d'énergie entre ces deux transitions est de $0,29 \text{ eV}$ ($4,26 - 3,97 \text{ eV}$), tandis que celle entre les orbitales $e(n)$ et $a_1(n)$ atteint $0,50 \text{ eV}$ (cf. p. 74). Les deux transitions $n \rightarrow \pi^*$ ne correspondent donc pas à l'excitation d'un électron des niveaux $e(n)$ et $a_1(n)$ vers la même orbitale π_{CO}^* . L'unique façon de rendre compte des différences d'énergie entre les transitions à 291 et $311 \text{ m}\mu$ suppose que la transition à $291 \text{ m}\mu$ est $e(n) \rightarrow a_2(\pi^*)$ et celle à $311 \text{ m}\mu$ $a_1(n) \rightarrow e(\pi^*)$. Cette assignation est en accord avec la théorie (126).

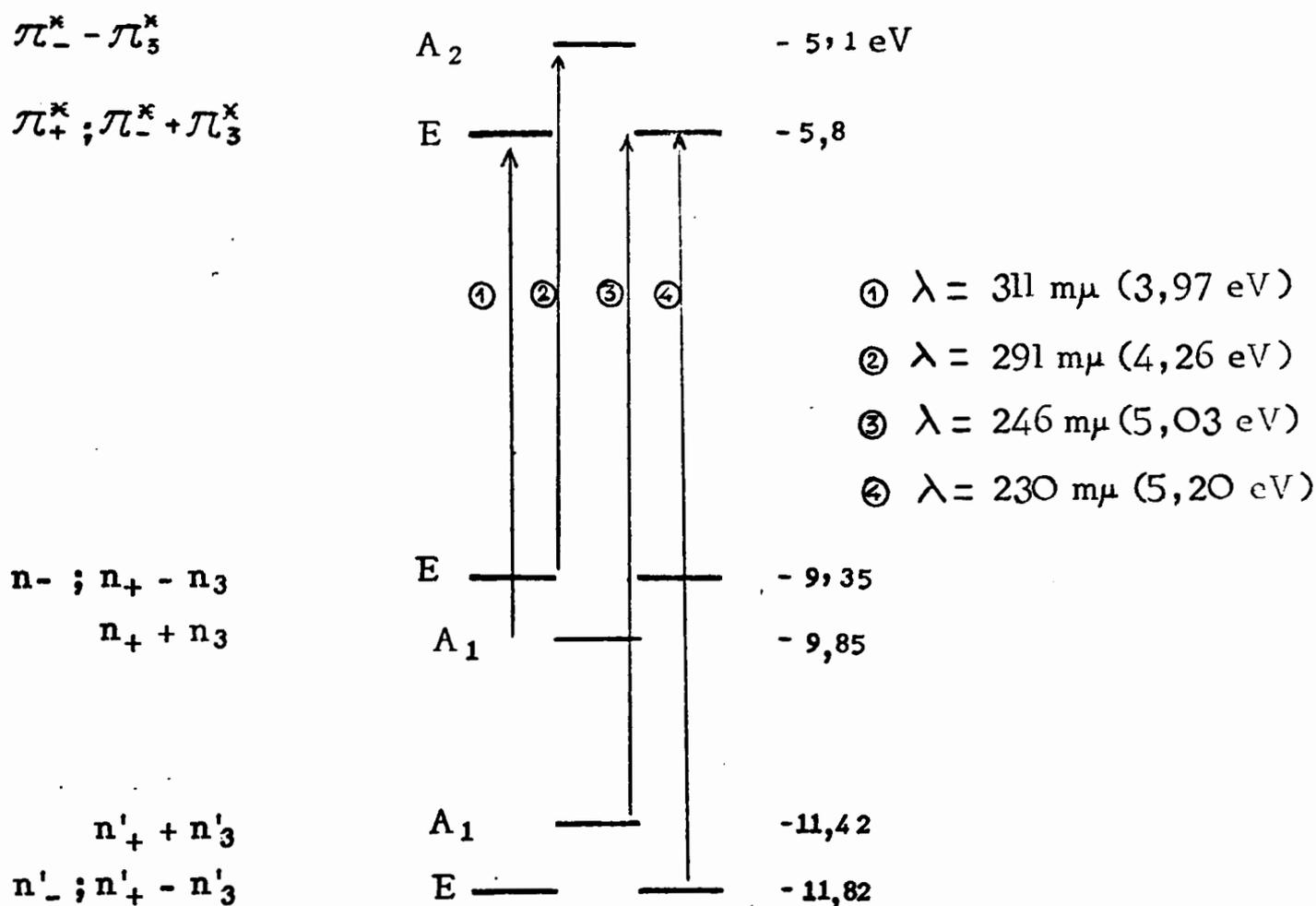
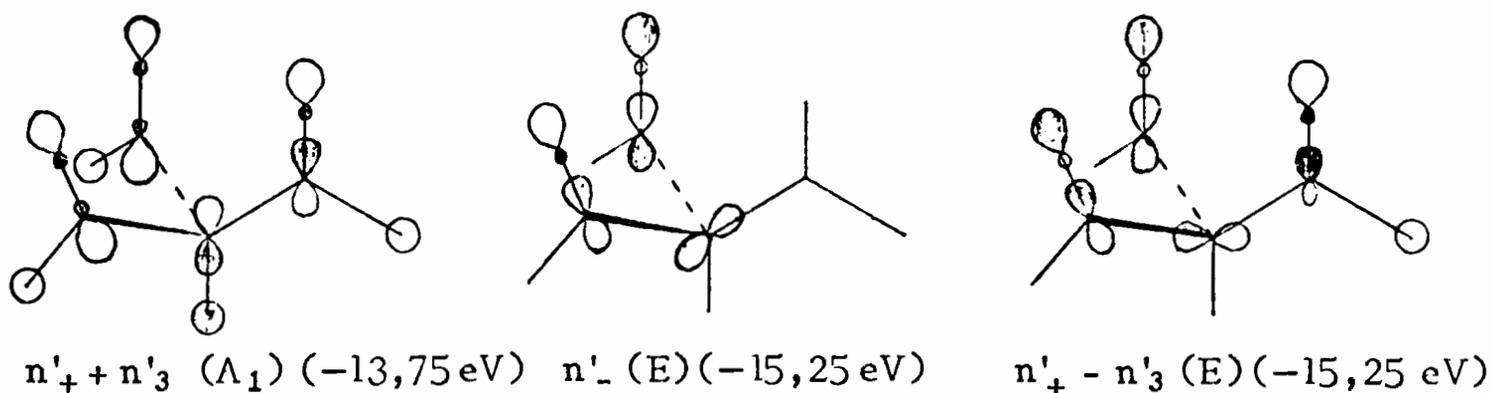


Figure 16 - Assignation des transitions UV de la trione 107

Dans le diagramme de la fig. 16 figurent les niveaux d'énergie des orbitales $a_1(n)$ et $e(n)$ de la trione 107 déterminées à l'aide de son spectre photoélectronique, et des orbitales $e(\pi^*_{CO})$ et $a_2(\pi^*_{CO})$, déterminées à l'aide des transitions UV précédemment examinées. Y figurent en outre les niveaux d'énergie correspondant aux deux premiers potentiels d'ionisation visibles dans le "continuum" du spectre photoélectronique de la trione à $-11,42$ et $-11,82$ eV).

D'après le diagramme de la fig. 16, l'énergie d'une transition entre le niveau à $-11,42$ eV et le niveau $e(\pi^*)$ est de $5,6$ eV ; l'énergie d'une transition entre le niveau à $-11,82$ eV et le niveau $e(\pi^*)$ est de $6,0$ eV. Les énergies respectives des transitions observées dans le spectre UV de la trione à 246 et 230 m μ sont $5,03$ et $5,20$ eV. Les écarts entre énergies calculées et observées pour ces deux transitions sont importants (respectivement $0,6$ et $0,8$ eV). Cependant, par comparaison avec les absorptions UV de la tétraméthylcyclobutanedione-1,3 (127), on peut raisonnablement penser que ces assignations sont correctes : pour la dione-1,3 le calcul donne l'ordre suivant des orbitales (énergie décroissante) : n_+ ; n_- ; π_+ , π_- ; $\sigma_1(n')$, $\sigma_2(n')$ (la notation $\sigma(n')$ décrit une orbitale moléculaire combinaison d'orbitales liantes (σ) et d'orbitales non liantes des oxygènes orientées dans l'axe des liaisons $C=O$ (n') ; et cependant l'ordre des transitions calculé est $n_{\pm} \rightarrow \pi^*$ ($3,16$ eV) puis $\sigma_{1,2}(n') \rightarrow \pi^*$ ($6,0$ eV) ; la transition $\pi_{\pm} \rightarrow \pi^*$ n'apparaissant qu'à $7,83$ eV. Dans la trione 107, l'ordre des orbitales s'avère identique : en particulier, les orbitales $\sigma_1(n')$, $\sigma_2(n')$, $\sigma_3(n')$, dont l'allure est indiquée dans la fig. 17, apparaissent dans le calcul immédiatement en dessous des niveaux π ; leur caractère n' paraît toutefois beaucoup plus marqué que dans la dione-1,3 et nous les appellerons donc par la suite n' pour insister sur leur nature profonde, l'exposant "prime" servant à les différencier de leurs homologues localisées dans les orbitales p perpendiculaires aux liaisons $C=O$.



De ce raisonnement découlent, pour les transitions situées à 246 et 230 m μ , les assignations $a_1(n') \rightarrow e(\pi^*)$ et $e(n') \rightarrow e(\pi^*)$.

Cette assignation de la bande à 230 m μ a le mérite de rendre compte du fort effet de solvant observé lorsqu'on passe de l'acétonitrile à l'éthanol à 95° GL (10 m μ), critère reconnu (113c) de la participation d'électrons non liants à une transition.

Remarque : La transition à 253 m μ n'a pas reçu d'attribution. On peut remarquer sur le diagramme de la fig. 16 que la transition $a_1(n) \rightarrow a_2(\pi^*)$, si elle devait se produire, aurait une énergie de $4,85$ eV. Elle apparaîtrait donc à 255 m μ . Cette coïncidence est peut-être fortuite. Si tel n'est pas le cas, la trione 107 présente trois transitions $n \rightarrow \pi^*$ (et deux $n' \rightarrow \pi^*$).

3) Méthylène-9 [3.3.3] propelladione-2,8 (106)

Le spectre d'absorption $n \rightarrow \pi^*_{CO}$ de la dione 106 (voir fig. 14), comme celui de la trione 107, comporte une abondante structure vibrationnelle présentant deux fréquences distinctes avant ($\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$) et après le maximum ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$) qui semble indiquer la présence de deux transitions $n \rightarrow \pi^*$ distinctes à 295 et 304 $\text{m}\mu$. L'attribution de ces transitions, indiquée sur le diagramme de la fig. 18, a été faite par analogie avec la trione 107.

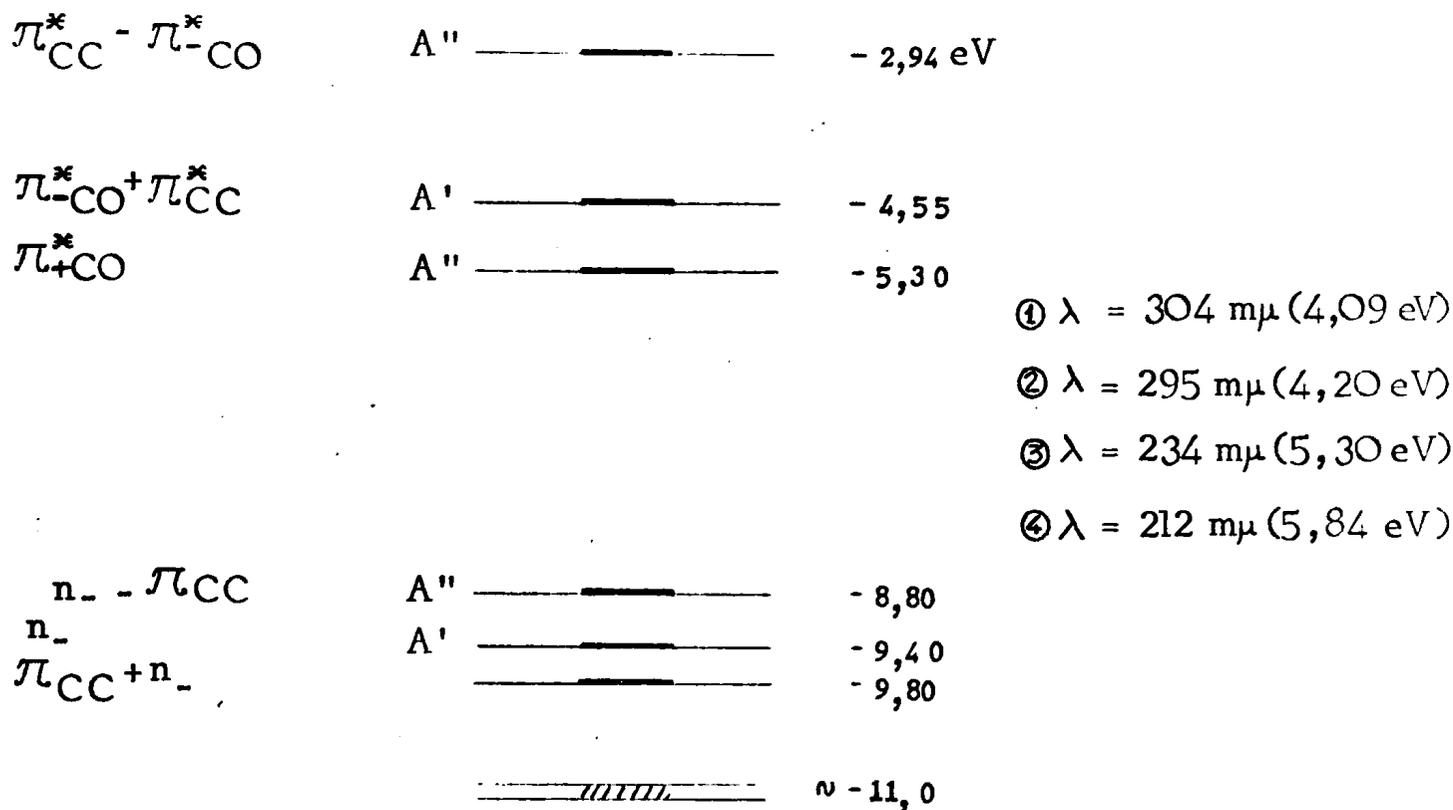
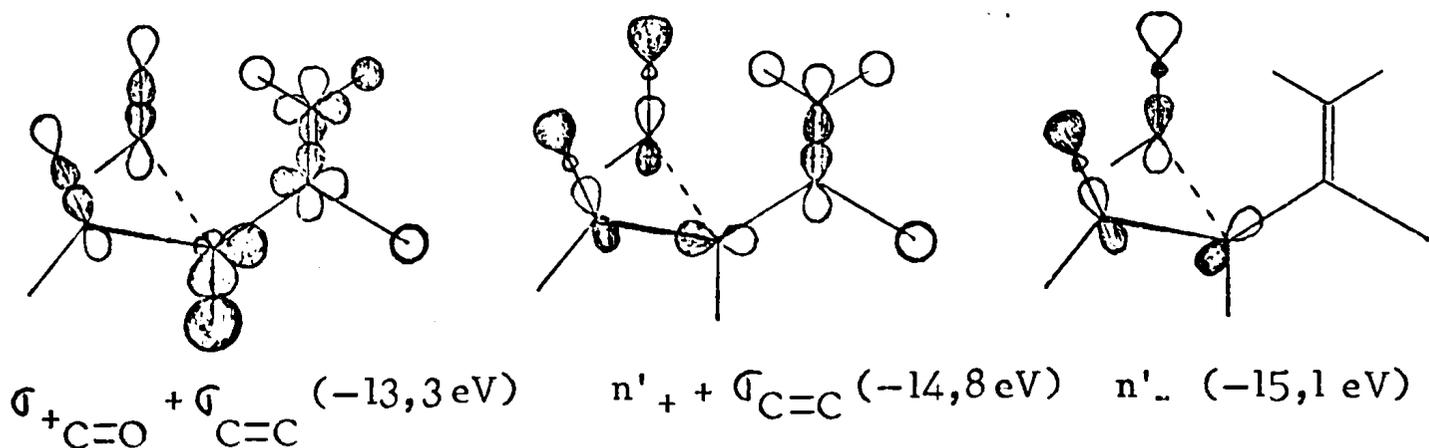


Figure 18 - Assignment des transitions UV de l'enedione 106

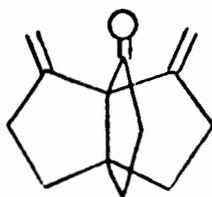
Sur le diagramme de la fig. 18 figure le niveau d'énergie correspondant au premier potentiel d'ionisation vertical visible dans le "continuum" du spectre photoélectronique de l'enedione 106 à environ -11,0 eV. D'après ce diagramme l'énergie de la transition entre le niveau à -11,0 eV et le premier niveau π^*_{CO} ($a''(\pi^*_{+CO})$) à -5,30 eV) est de 5,7 eV. L'énergie de la transition observée dans le spectre UV de l'enedione 106 à 234 $\text{m}\mu$ est de 5,30 eV. Comme pour la trione, l'écart entre énergie calculée et observée est assez important, et l'assignation de la transition apparaît plus délicate. Le calcul donne en effet comme ordre des orbitales n et $\pi_{CC}; \pi_{+CO}$ puis $(\sigma_{+CO} + \sigma_{C=C})$ et $(n'_+ + \sigma_{C=C}), n'_-$.



La nature de la transition pourrait donc être $\sigma_{CO} \rightarrow \pi^*_{CO}$, et dans la mesure où ces états se mélangent $\sigma(\pi') \rightarrow \pi^*_{CO}$ comme dans la tétraméthylcyclobutanedione-1,3.

La transition à 212 m μ semble analogue à celle observée pour le triène 105 à la même longueur d'onde : elle correspond à l'excitation d'un électron de l'orbitale $a''(\pi_{CC})$ (plus précisément : $\pi_{CC} + n_-$ - voir fig. 18) vers l'orbitale $a''(\pi^*_{CC})$ (plus précisément : $\pi^*_{CC} - \pi^*_{CO}$ - voir fig. 18). L'allure de l'orbitale vacante ($\pi^*_{CC} - \pi^*_{CO}$) indique clairement que l'excitation est délocalisée sur les trois chromophores de l'ènedione 106. On notera qu'aucune des transitions UV de l'ènedione ne semble due à un transfert de charge de type $\pi_{CC} \rightarrow \pi^*_{CO}$; d'après le diagramme de la fig. 18 une telle transition de transfert de charge apparaîtrait vers 276 m μ (4,50eV).

4) Diméthylène-8,9 [3.3.3] propellanon-2 (87)



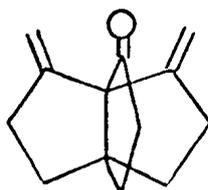
87

La transition à 304 m μ (4,09 eV) de la diènone 87 présente une structure fine caractéristique des transitions $n \rightarrow \pi^*_{CO}$. Elle peut, à priori, survenir à partir des première et troisième plus hautes orbitales occupées ($\pi_{4CC} + n$ à -8,85 eV et $\pi_{4CC} - n$ à -9,70 eV) qui ont toutes deux un certain caractère n, jusqu'à la première orbitale vacante : $\pi^*_{CO} + \pi^*_{-CC}$ qui est la seule à posséder un fort caractère π^*_{CO} d'après le calcul Ab initio. La première orbitale vacante se situe donc à -4,76 ou -5,61 eV. Par comparaison avec la position des niveaux π^*_{CO} de l'ènedione 106 et de la triène 107, la première solution est la plus satisfaisante. La transition à 304 m μ de la diènone 87 est donc $a(\pi_{4CC} + n) \rightarrow a''(\pi^*_{CO} - \pi^*_{-CC})$ (voir fig. 18).

La nature de la transition pourrait donc être $\sigma_{CO} \rightarrow \pi^*_{CO}$, et dans la mesure où ces états se mélangent $\sigma(n') \rightarrow \pi^*_{CO}$ comme dans la tétraméthylcyclobutanedione-1,3.

La transition à 212 m μ semble analogue à celle observée pour le triène 105 à la même longueur d'onde : elle correspond à l'excitation d'un électron de l'orbitale $a''(\pi_{CC})$ (plus précisément : $\pi_{CC} + n_-$ - voir fig. 18) vers l'orbitale $a''(\pi^*_{CC})$ (plus précisément : $\pi^*_{CC} - \pi^*_{CO}$ - voir fig. 18). L'allure de l'orbitale vacante ($\pi^*_{CC} - \pi^*_{CO}$) indique clairement que l'excitation est délocalisée sur les trois chromophores de l'ènedione 106. On notera qu'aucune des transitions UV de l'ènedione ne semble due à un transfert de charge de type $\pi_{CC} \rightarrow \pi^*_{CO}$; d'après le diagramme de la fig. 18 une telle transition de transfert de charge apparaîtrait vers 276 m μ (4,50 eV).

4) Diméthylène-8,9 [3.3.3] propellanone-2 (87)



87

La transition à 304 m μ (4,09 eV) de la diènone 87 présente une structure fine caractéristique des transitions $n \rightarrow \pi^*_{CO}$. Elle peut, à priori, survenir à partir des première et troisième plus hautes orbitales occupées ($\pi_{+CC} + n$ à -8,85 eV et $\pi_{+CC} - n$ à -9,70 eV) qui ont toutes deux un certain caractère n , jusqu'à la première orbitale vacante : $\pi^*_{CO} + \pi^*_{-CC}$ qui est la seule à posséder un fort caractère π^*_{CO} d'après le calcul Ab initio. La première orbitale vacante se situe donc à -4,76 ou -5,61 eV. Par comparaison avec la position des niveaux π^*_{CO} de l'ènedione 106 et de la trione 107, la première solution est la plus satisfaisante. La transition à 304 m μ de la diènone 87 est donc $a(\pi_{+CC} + n) \rightarrow a''(\pi^*_{CO} - \pi^*_{-CC})$ (voir fig. 18).

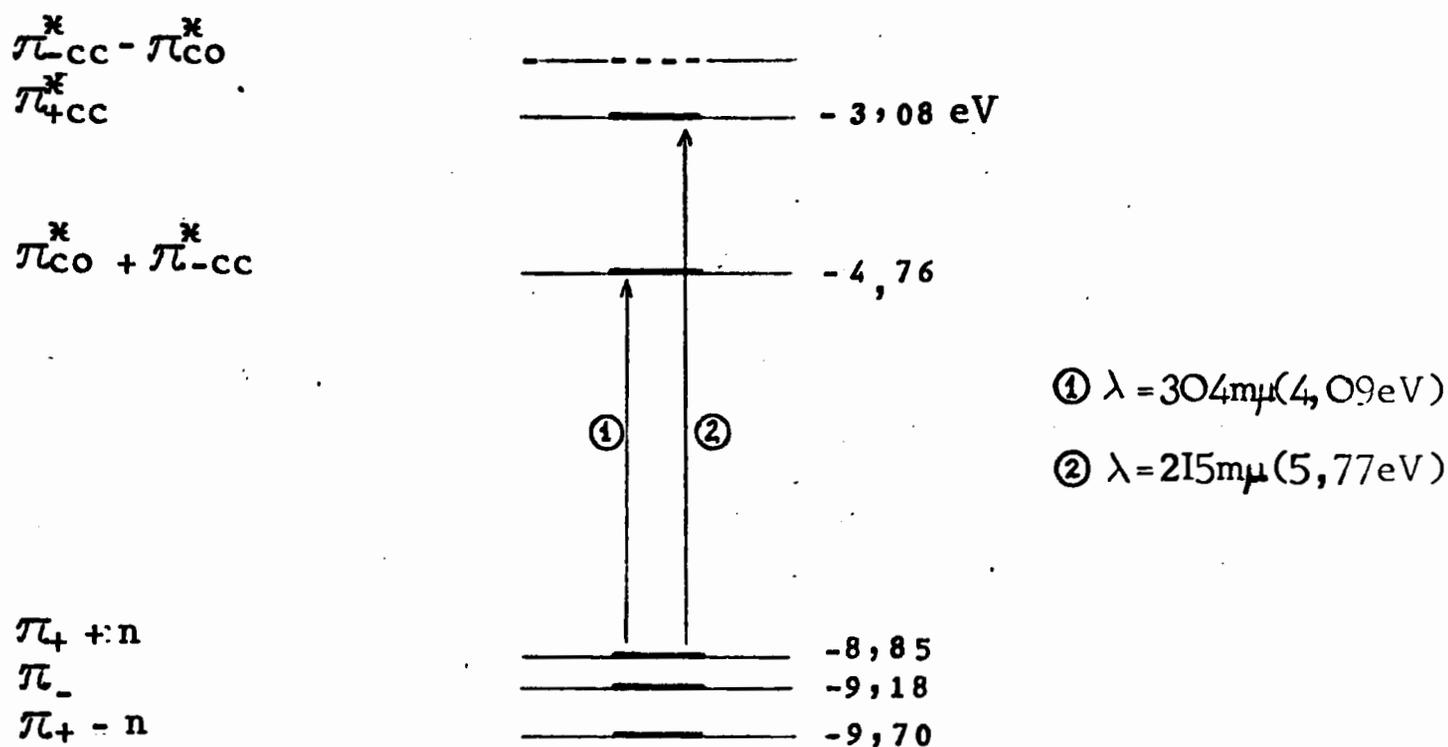


Fig. 18: Transitions UV de la diène 87.

L'absorption à 215 m μ (5,77 eV) de la diène 87 correspond à l'une des huit transitions schématisées dans la fig. 19 et qui représentent toutes les possibilités d'excitation d'un électron d'une des trois plus hautes orbitales occupées vers l'une des trois plus basses orbitales vacantes de la diène (la transition $n \rightarrow \pi_{CO}^*$ étant exclue).

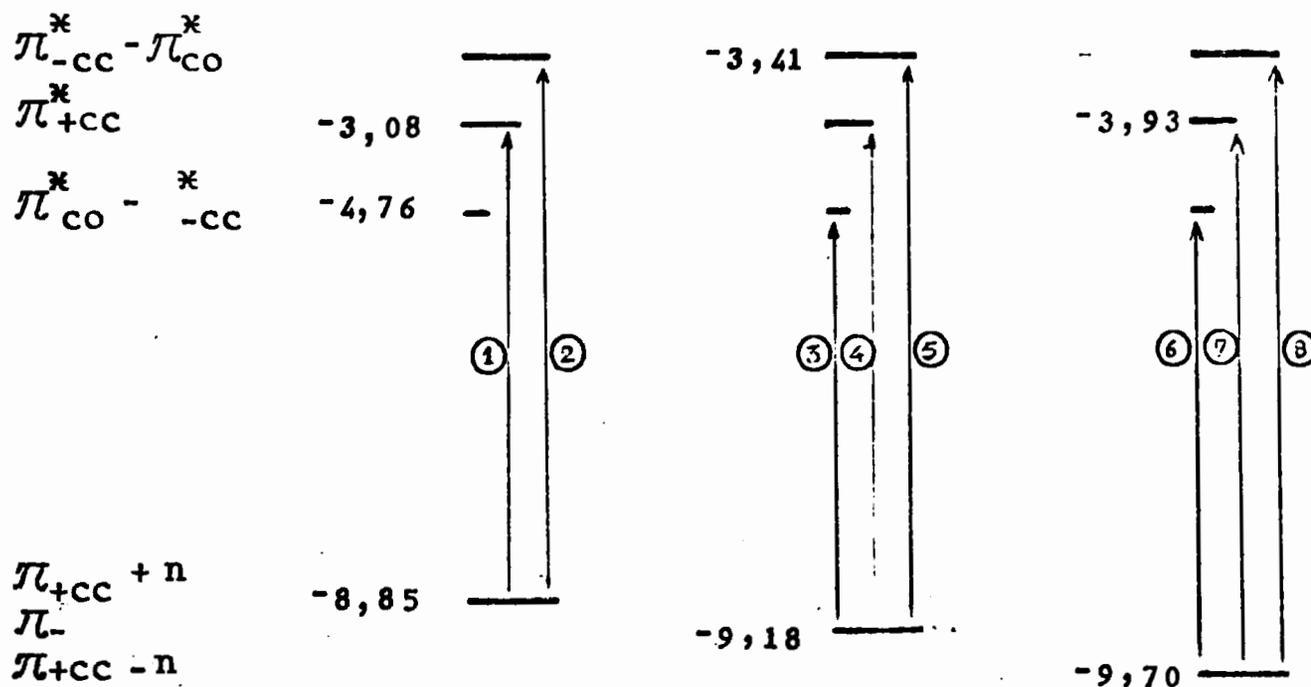


Fig. 19: Les huit transitions pouvant, à priori, correspondre à l'absorption à 215m μ de la diène 87 (énergies en eV).

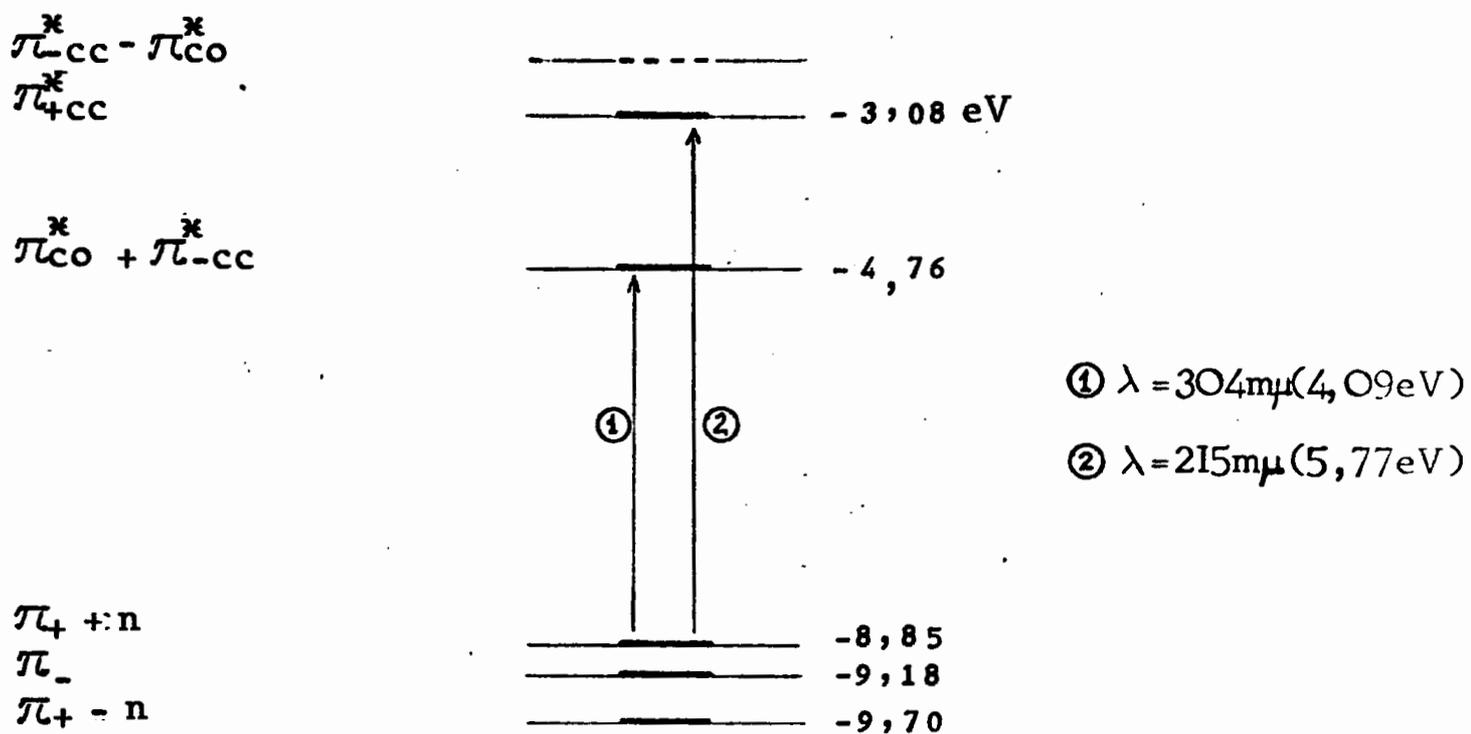


Fig. 18: Transitions UV de la diène 87.

L'absorption à 215 m μ (5,77 eV) de la diène 87 correspond à l'une des huit transitions schématisées dans la fig. 19 et qui représentent toutes les possibilités d'excitation d'un électron d'une des trois plus hautes orbitales occupées vers l'une des trois plus basses orbitales vacantes de la diène (la transition $n \rightarrow \pi_{CO}^*$ étant exclue).

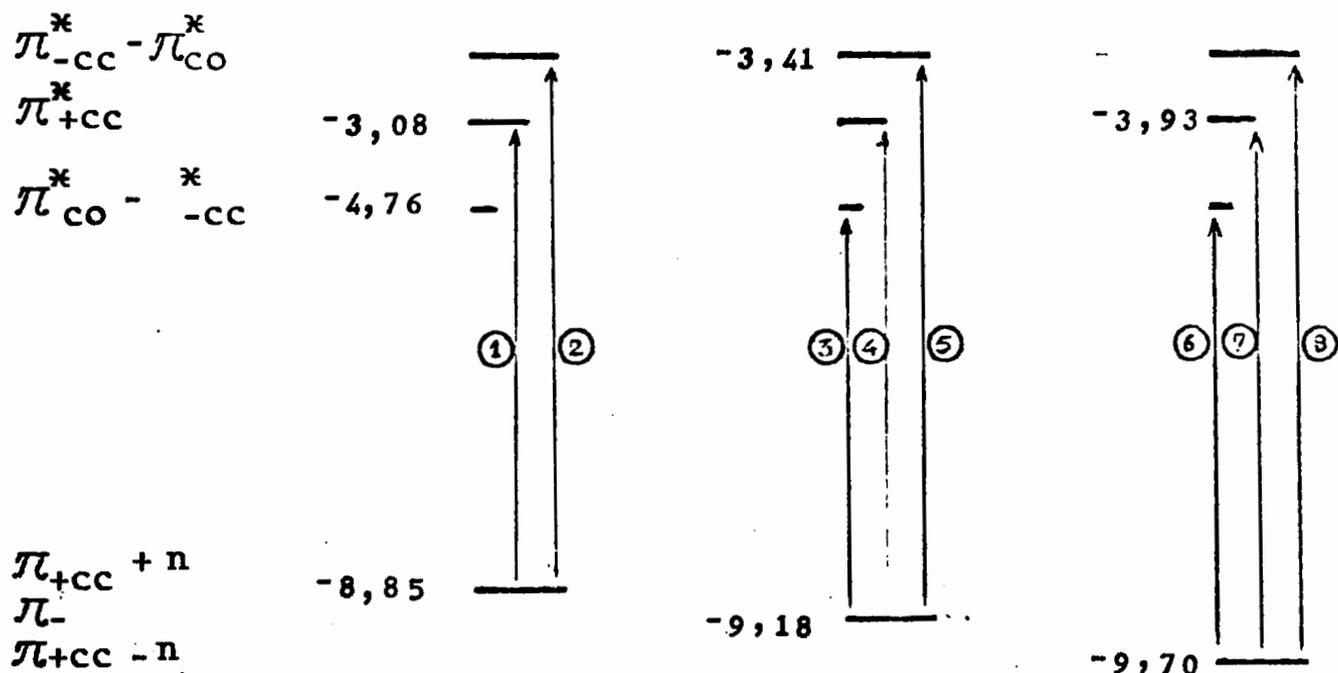


Fig. 19: Les huit transitions pouvant, à priori, correspondre à l'absorption à 215 m μ de la diène 87 (énergies en eV).

L'énergie de la première orbitale vacante ayant été fixée à $-4,76$ eV les transitions de transfert de charge 3 et 6 (respectivement $\pi_{-CC} \rightarrow \pi^*_{CO} - \pi^*_{-CC}$ et $\pi_{+CC} - n \rightarrow \pi^*_{CO} - \pi^*_{-CC}$) apparaîtraient à 273 et 251 m μ (4,44 et 4,94 eV) ; elles ne correspondent donc pas à l'absorption à 215 m μ .

L'absorption à 215 m μ paraît trop intense ($\epsilon = 5400$ dans le cyclohexane) pour provenir d'une transition interdite par symétrie, ce qui exclue les transitions 2, 4 et 8 (qui sont interdites par symétrie (126)).

L'énergie de la transition à 215 m μ étant de 5,77 eV, on est conduit pour les trois transitions restantes à placer l'orbitale vacante π^*_{+CC} à $-3,08$ eV (transition 1) ou $-3,93$ eV (transition 7) ou $\pi^*_{-CC} - \pi^*_{CO}$ à $-3,41$ eV (transition 5) (voir fig. 19). Par comparaison avec les niveaux d'énergie des orbitales π^*_{CC} du triène 105, de l'énedione 106 et du méthylèncyclopentane, seule une valeur de $-3,08$ eV pour l'énergie de l'orbitale π^*_{+CC} de la diènone 87 paraît satisfaisante. L'absorption à 215 m μ correspondrait donc à la transition $a'(\pi_{+CC} + n \rightarrow a'(\pi^*_{+CC})$ (voir fig. 18), qui est du type $\pi_{CC} \rightarrow \pi^*_{CC}$, l'excitation étant alors délocalisée uniquement sur les deux chromophores $C=C$. Ce résultat diffère sensiblement de celui de Labhart et Wagnière (128) qui attribuent la transition à faible longueur d'onde des α, β -énones à un transfert de charge $\pi_{CC} \rightarrow \pi^*_{CO}$.

5) Conclusion de l'étude des spectres UV

L'assignation proposée des différentes transitions observées pour les composés 87, 105, 106 et 107 implique une délocalisation de l'excitation sur les divers chromophores dans chacun d'eux. En particulier, la transition à faible longueur d'onde des mono et diénones ne doit pas être vue comme un transfert de charge de π_{CC} à π^*_{CO} . On a pu indiquer par ailleurs que les transitions caractéristiques des composés polycarbonylés impliquent toutes les électrons non liants.

PARTIE EXPERIMENTALE

Généralités

Les spectres infrarouges ont été enregistrés avec un spectrophotomètre à double réseau "Perkin-Elmer" 457. Les lettres FF, F, m, f, ff signifient qu'il s'agit de bandes respectivement très fortes, fortes, moyennes, faibles et très faibles.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été enregistrés avec un spectromètre "Perkin-Elmer" R 12A (60 MHz), R 32 (90 MHz) ou CAMECA. Ils sont donnés dans l'échelle δ , en ppm, l'origine de celle-ci étant le signal du tétraméthylsilane. Les lettres (s), (d), (t), (q), (p), (m) signifient qu'il s'agit respectivement de signaux singulets, doublets, triplets, quadruplets, pentuplets et multiplets.

Les spectres de masse ont été enregistrés avec un spectromètre "Varian M-66", utilisé avec une résolution de 2000 et une tension d'accélération des électrons de 70 volts.

Les spectres UV ont été enregistrés sur un spectromètre Philips UNICAM SP 1800.

Les spectres photoélectroniques ont été enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer PS 18.

Les points de fusion ont été mesurés avec l'appareil Mettler FP 5 ou le microscope à platine chauffante Reichert.

Techniques de thermocyclisation

1) Technique dite "en tube scellé" ou "en phase liquide"

Appareil

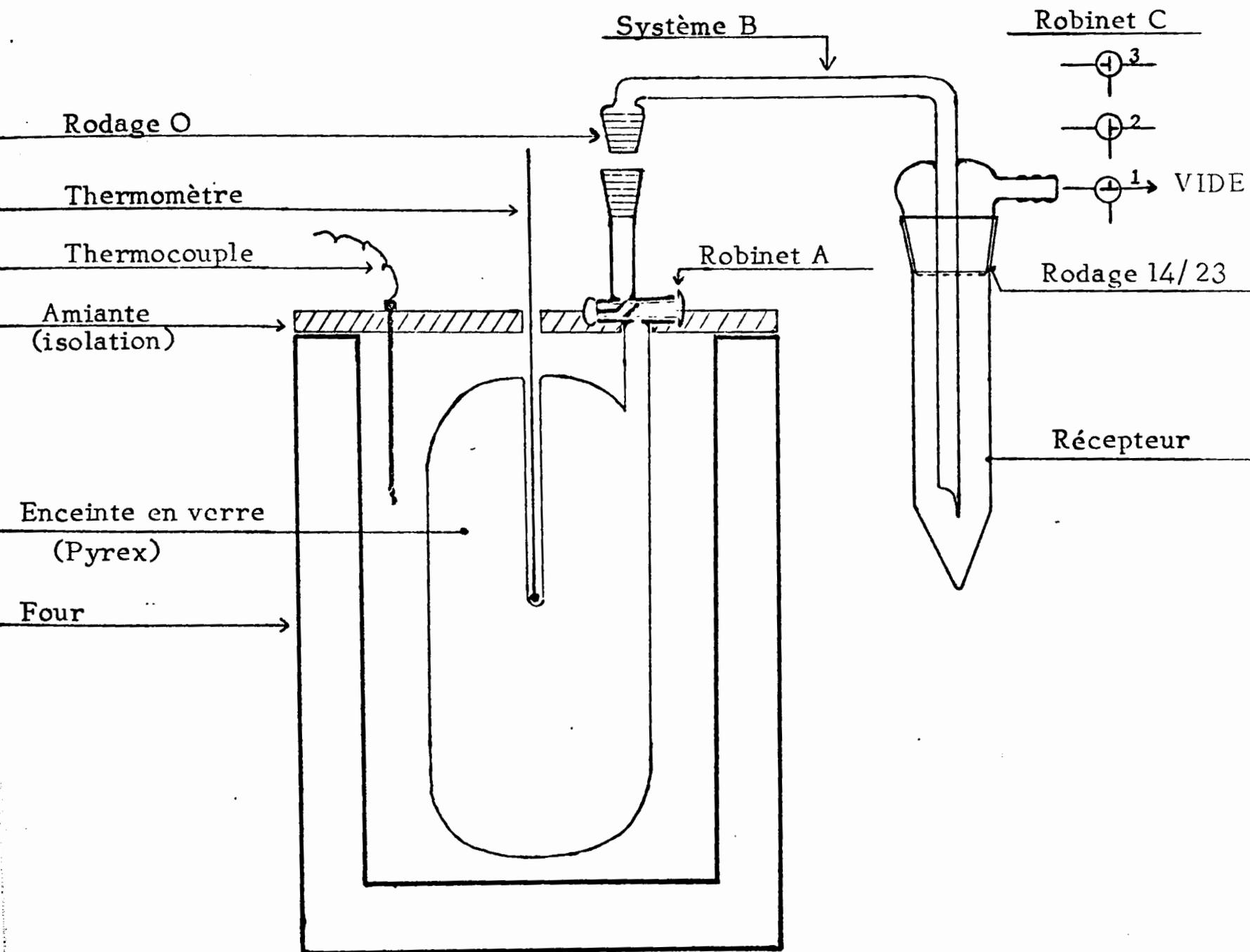
Dans une pièce métallique cylindrique est pratiquée une cavité centrale destinée à recevoir le bain métallique en alliage Darcey. Deux canaux, de part et d'autre de cette cavité sont destinés à l'introduction d'un thermocouple et d'un thermomètre dans le corps de chauffe. Le chauffage est assuré par une résistance enroulée autour de la pièce cylindrique préalablement recouverte d'une couche de plâtre. L'ensemble est placé dans un caisson calorifugé. La stabilité thermique ainsi obtenue est de l'ordre de $\pm 5^{\circ}$ aux températures de 300 à 400°C.

Utilisation

La thermocyclisation est effectuée dans des ampoules scellées, en verre pyrex épais. Les essais ont été conduits sur des volumes d'échantillons de 10 à 20 μ l (analytiques) et 800 μ l (préparatifs - ampoules de 18 cm de hauteur, ϕ intérieur 3 mm, ϕ extérieur 5 mm). En fin de traitement thermique, l'ampoule est sortie du bain, mise à refroidir et ouverte avec précaution.

2) Technique dite en phase vapeur

Elle consiste à chauffer la cétone dans une enceinte en verre pyrex d'un volume de 500 cm³ équipée d'une gaine thermométrique et d'une entrée munie d'un rodage "O" et d'un robinet à vide (voir fig. 1).



THERMOCYCLISATION EN PHASE VAPEUR (Fig. 1)

La manipulation se fait dans l'ordre chronologique suivant :

- 1⁰) l'enceinte placée dans le four, robinet A ouvert, est portée à la température désirée.
- 2⁰) le système B est monté sur l'enceinte et le robinet A ouvert, celle-ci est tirée sous vide, le robinet C en position 1 ; puis A est fermé, C placé en position 3 et B démonté.
- 3⁰) l'échantillon (50 à 1000 μ l) est déposé dans le tube surmontant A. Ce tube est bouché à l'aide d'un bouchon en caoutchouc. L'échantillon est alors introduit dans l'enceinte, par égalisation des pressions dans celle-ci et dans le tube, puis A est refermé (de ce fait, de petites quantités d'oxygène se trouvent donc introduites dans l'enceinte, mais cet inconvénient est compensé par l'élimination des risques d'entrée d'oxygène pendant la durée du chauffage, les pressions étant voisines de part et d'autre du robinet A). On maintient le chauffage pendant le temps voulu, puis le bouchon est ôté et le tube nettoyé pour éliminer les traces éventuelles du composé de départ.
- 4⁰) le système B est monté et A toujours fermé, on y fait le vide en plaçant le robinet C en position 1. Puis C est placé en position 2 et le récepteur plongé dans l'azote liquide.
- 5⁰) A est ouvert. Une partie de l'échantillon distille alors dans le récepteur. Quand la distillation s'arrête, le robinet C est placé en position 1 et les tubulures du système B sont chauffées, si nécessaire, à l'air chaud.
- 6⁰) Quand la distillation est terminée, A est fermé, C placé en position 2, le récepteur est retiré de l'azote liquide et ramené à la pression ordinaire en plaçant C en position 3. Si nécessaire, le système B est centrifugé.

3) Analyse chromatographique

Le thermolysat est directement analysé par CPV à l'aide d'un appareil "Aerograph A 90P" tant pour les essais analytiques que préparatifs. L'hydrogène est utilisé comme gaz porteur et la pression d'entrée est de 4 kg/cm².

Tridécadiène-1,12 one-7 (1)

(Propène-1 oïque-3 yl)-2 furanne 5

Cet acide a été préparé selon le mode opératoire d' "Organic Syntheses" (6).

Oxo-4 heptanedioate d'éthyle 6

Cet ester est préparé selon le mode opératoire d' "Organic Syntheses" (45).

Spectre de RMN (CCl₄) ; δ (ppm) : 1,25 (t) (J = 7 Hz) (6H) ; 2,65 (m) (8H) ; 4,1 (q) (J = 7 Hz) (4H).

Bis (propanoate d'éthyle-3 yl)-2,2 dioxolanne-1,3 (7)

Ce composé a été préparé suivant un mode opératoire déjà décrit (7).

Spectre IR (film) (cm^{-1}) : 1740 (FF) ; 955 (m).

Spectre de RMN (CCl_4) ; δ (ppm) : 1,45 (t) (J = 7 Hz) (6H) ; 1,9 à 2,65 (m) (8H) ; 4,1 (s) ; 4,25 (q) (J = 7 Hz) (8H).

Bis (propanol-3 yl)-2,2 dioxolanne-1,3 (8)

Dans un tricol de 3 l, muni d'une agitation, d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, 21 g (0,54 M) de LiAlH_4 sont placés dans 1,5 l d'éther anhydre. Après addition d'une solution de 137 g (0,5 M) de bis (propanoate d'éthyl-3 yl)-2,2 dioxolanne-1,3 (7) dans 250 cm^3 d'éther anhydre, on chauffe à reflux pendant 1 heure. L'hydrolyse avec la quantité d'eau juste nécessaire provoque la floculation de la lithine qui est séparée par filtration et extraite en continu, à l'éther, dans un Soxhlet. Les phases organiques sont réunies et le solvant éliminé. On obtient 78 g du diol 8 (Rdt = 82%) (F = 55°C).

Bis (bromo-3 propyl)-2,2 dioxolanne-1,3 (9)

Selon (8a,b). Dans un tricol de 500 cm^3 muni d'une agitation, d'une ampoule à brome et d'un thermomètre, on place 27 g (0,1 M) de PBr_3 dans 40 cm^3 de benzène et 5 g de pyridine. Dans la solution maintenue à 0°C on ajoute 19 g (0,1 M) de bis (propanol-3 yl)-2,2 dioxolanne-1,3 (8), en solution dans 100 cm^3 de benzène anhydre avec 2 g de pyridine. L'agitation est poursuivie pendant 24 h à température ordinaire. Le solvant est éliminé et le dioxolanne 9 est distillé sous vide poussé, lavé jusqu'à neutralité (NaHCO_3), séché sur sulfate de sodium puis redistillé. ($\text{Eb}_{0,01} = 95 - 100^\circ\text{C}$).

Bis (hexène-5 yl)-2,2 dioxolanne-1,3

Dans un tricol de 500 cm^3 muni d'une agitation, on place 11,2 g (0,035 M) de bis (bromo-3 propyl)-2,2 dioxolanne-1,3 (9) et 75 cm^3 de tétrahydrofurane anhydre. On y ajoute en une fois une solution, dans 35 cm^3 d'éther, du magnésien du bromo-3 propène-1 préparée à partir de 8,7 g (0,07 M) de bromure et 1,7 g (0,07 at.g) de magnésium. On refroidit à 0° et l'on ajoute 2 ml d'une solution M/10 de dilithiotétrachlorocuprate dans le tétrahydrofurane préparée selon (9). On laisse réagir trois heures. Après hydrolyse à l'acide sulfurique dilué on extrait à l'éther de pétrole. La phase organique est neutralisée puis séchée sur sulfate de sodium et distillée sous vide poussé.

Spectre IR (film) (cm^{-1}) : 3080 (m) ; 1650 (F) ; 990 (F) ; 950 (m) ; 910 (FF).

Spectre de RMN (CCl_4) ; δ (ppm) : 1,45 (m) ; 2,05 (m) (10H) ; 3,85 (s) (4H) ; 4,8 à 6,1 (m) (6H).

Tridécaène-1,12 one-7 (1)

2,08 g (0,01 M) de bis (hexène-5 yl)-2,2 dioxolanne-1,3 sont agités en présence de 2 cm^3 d'une solution aqueuse à 10% d'acide sulfurique diluée dans 40 cm^3 d'acétone, pendant 12 heures à température ordinaire. Après neutralisation, l'acétone est évaporée et la diène 1 est extraite à l'éther de pétrole,

distillée sous vide poussé et purifiée par CPV (colonne de 4 m ; Ucon Polar à 20%).

Spectre IR (film) (cm^{-1}) : 3080 (m) ; 3020 (m) ; 1715 (FF) ; 1645 (F) ; 990 (F) ; 910 (FF).

Spectre de RMN (CCl_4) ; δ (ppm) : 1,4 (massif) ; 1,9 à 2,4 (m) (16H) ; 4,8 à 6,1 (m) (6H).

Spectre de masse : pas de pic M^+ ; 139, 111, 97, 83, 69, 55 (pic de base), 41.

Traitement thermique de la tridécadiène-1,12 one-7 (1)

Trans, trans diméthyl-1,1' carbonyl-2,2' dicyclopentane 13

La tridécadiène-1,12 one-7 (1) (200 μl) est chauffée en phase vapeur à 380° pendant 4 heures. Le thermolysat est purifié par CPV avec une colonne Ucon Polar à 20%, de 4 m, four à 140°C.

Spectre IR (film) (cm^{-1}) : 2960 (FF) ; 2870 (FF) ; 1710 (FF) ; 1380 (F).

Spectre de RMN (CCl_4) ; δ (ppm) : 0,98 (d) (J = 6 Hz) ; 1,5 à 2,5 (massif) (16H).

Spectre de masse : M^+ 194 (M^+ calculé pour $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}$: 194), 135, 111 (pic de base), 83, 55, 41.

Diméthyl-6,8 tridécadiène-1,12 one-7 (3)

Méthyl-4 nonène-8 one-3 (10)

Dans un tricol de 250 cm^3 muni d'une agitation, d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et d'une circulation d'azote, on place 100 cm^3 d'éther anhydre et 3,9 g (0,1 M) d'amidure de sodium. On introduit sous agitation, en 20', 8,6 g (0,1 M) de pentanone-3 en solution dans 30 cm^3 d'éther. L'agitation est maintenue jusqu'à cessation du dégagement d'ammoniac. On ajoute alors une solution de 14,9 g (0,1 M) de bromo-5 pentène-1 dans 30 cm^3 d'éther anhydre, puis on chauffe à reflux pendant 12 h. Après refroidissement on filtre et lave sur filtre le bromure de sodium avec un peu d'éther. La phase organique est lavée jusqu'à neutralité avec une solution aqueuse à 10% de NH_4Cl , décantée puis séchée sur sulfate de sodium. L'éther est distillé et le résidu rectifié. A côté de pentanone-3, on obtient 12,3 g (E_b : 78 - 80°) (Rdt : 80%) de méthyl-4 nonène-8 one-3 (10).

Spectre IR (film) (cm^{-1}) : 3080 (m) ; 1710 (FF) ; 1645 (m) ; 1380 (m) ; 990 (m) ; 910 (F).

Spectre de RMN (CCl_4) ; δ (ppm) : 1,9 à 2,6 (massif) (15H) ; 4,8 à 6,1 (m) (3H).

Diméthyl-6,8 tridécadiène-1,12 one-7 (3)

Dans un tricol de 100 cm^3 muni d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome avec circulation d'azote, on place 40 cm^3 de benzène anhydre et 29 g (0,037 M) de NaNH_2 . Sous agitation on ajoute en 20'

5,6 g (0,036 M) de méthyl-4 nonène-8 one-3 (10) en solution dans 10 cm³ de benzène. On chauffe à reflux. Quand il ne reste plus d'amidure (après 2 h de chauffage environ) on additionne une solution de 5,5 g (0,036 M) de bromo-5 pentène-1 dans 10 cm³ de benzène anhydre et l'on porte au reflux pendant 70 h. Après refroidissement, le bromure est filtré et lavé sur filtre avec un peu d'éther. La phase organique est neutralisée par lavage avec une solution aqueuse à 10% de NH₄Cl, décantée et séchée sur sulfate de sodium. Le benzène est distillé et le résidu rectifié sous vide poussé (2.10⁻² mm). Après une fraction de tête (0,4 g) Eb 35 - 40⁰, on obtient 5 g (Eb 89 - 90⁰) (Rdt : 56%) de diméthyl-6,8 tridécadiène-1,12 one-7 (3) puis 1,8 g (Eb 103 - 107⁰) d'un composé non identifié. La fraction centrale est purifiée par CPV sur une colonne en verre de 3 m contenant du Voraport 60/80 imprégné de 20% d'OV 210 (four : 175⁰C, d : 60 cm³/h).

Spectre IR (film) (cm⁻¹) : 3080 (m) ; 1710 (FF) ; 1640 (F) ; 1380 (F) ; 990 (F) ; 910 (FF).

Spectre de RMN (CCl₄) ; (ppm) : 1,02 (d) (J = 6,5 Hz) ; 1,1 à 1,7 (massif) (14H) ; 4,8 à 6,1 (m) (6H).

Spectre de masse : pas de pic M⁺, 125, 97, 58, 43 (pic de base), 39.

Undécadiène-1,10 one-6 (2)

A une solution dans 100 cm³ d'éther du magnésien du bromo-5 pentène-1 préparé à partir de 14,9 g (0,1 M) de bromure et 2,7 g (0,11 at.g) de magnésium, on ajoute, sous azote et au reflux de l'éther, une solution de 7,7 g (0,04 M) d'orthocarbonate d'éthyle dans 10 cm³ d'éther. Le reflux est maintenu 24 heures. Après hydrolyse sur 100 g de glace acidulée par 12 cm³ d'acide chlorhydrique 12 M, la phase étherée est décantée et la phase aqueuse extraite trois fois avec 50 cm³ d'éther. Les phases étherées réunies sont lavées à l'eau, puis avec une solution saturée de chlorure de sodium et séchées sur chlorure de calcium. Par évaporation de l'éther on obtient 7 g de produit brut. L'undécadiène-1,10 one-6 (2) est distillée et purifiée par CPV sur une colonne de 4 m Ucon Polar à 20% (four : 140⁰, d = 60 cm³/mm).

Spectre IR (film) (cm⁻¹) : 3080 (m) ; 1715 (FF) ; 1645 (F) ; 990 (F) ; 910 (FF).

Spectre de RMN (CCl₄) ; (ppm) : 1,5 à 2,5 (m) (12H) ; 4,75 à 6 (m) (6H).

Spectre de masse : pas de pic M⁺, 112, 97, 84, 69, 58, 55, 43 (pic de base), 41, 39.

Trans diméthyl-1,2 cyclopentyl isopropyl cétone 4a

Diméthyl-2,4 nonène-8 one-3 (4)

La méthyl-2 pentanone-3, commerciale, est alcoylée dans les mêmes conditions que la méthyl-4 nonène-8 one-3 (10). Par rectification, on obtient, à côté de fractions plus légères, la diméthyl-2,4 nonène-8 one-3 (4) (Eb₂₅ : 100⁰) (Rdt : 60%). Le produit rectifié est purifié deux fois par CPV (colonne de 4 m ; Réoplex 400 à 20%).

Spectre IR (film) (cm^{-1}) : 3080 (m) ; 1710 (FF) ; 1640 (m) ; 1380 (m) ; 1360 (m) ; 990 (m) ; 910 (F).

Spectre de RMN (CCl_4) ; δ (ppm) : 0,95 (d) ($J = 6 \text{ Hz}$) ; 0,85 à 2,8 (3 massifs) (17H) ; 4,8 à 6,1 (m) (3H).

Traitement thermique de la diméthyl-2,4 nonène-8 one-3 (4)

Trans diméthyl-1,2 cyclopentyl isopropyl cétone 4a

100 μl de diméthyl-2,4 nonène-8 one-3 (4) sont placés dans une ampoule scellée de 300 μl de capacité qui est scellée sous vide, puis chauffée dans le bain métallique à 370° pendant 6 h. Après ce traitement, le volume de pyrolysat récupéré s'élève à 60 μl . Par injection en CPV (colonne de 4 m Réoplex 400 à 20% ; four : 135° ; $d = 50 \text{ cm}^3/\text{min.}$) on obtient 15 μl du produit cyclisé 4a (R = 15%). Le chromatogramme indique l'absence de 4.

Spectre IR (film) (cm^{-1}) : $\nu_{\text{C=O}}$ à 1715 (FF) ; 1380 épaulée à 1360 (m).

Spectre de RMN (CCl_4) ; δ (ppm) : 0,88 (d) ($J = 6 \text{ Hz}$) ; 1,19 (s) ; 0,6 à 3,0 (3 massifs).

Nota : On observe la disparition très rapide de 4 dans ces conditions de chauffage : l'aire relative totale des pics du chromatogramme est de 1 à 0 h ; 0,62 à 1/2 h et 0,5 à 1 h.

Undécadiène-7,10 one-2 (25)

Cis méthyl-1 cyclohexane diol-1,2 (30)

Le cis méthyl-1 cyclohexanediol-1,2 (30) est préparé à partir du méthyl-1 cyclohexène (46) suivant (23), avec un rendement de 84% après double recristallisation dans l'acétate d'éthyle à -60°C . F: 60° (litt. 67-68⁰⁵).

Tentative de préparation du céto-6 heptanal 31 selon (26)

Dans un tricol de 500 cm^3 muni d'une agitation mécanique et d'une circulation d'azote sec sont placés 3,9 g (0,03 M) de cis méthyl-1 cyclohexane-diol-1,2 (30) dans 60 cm^3 ce benzène anhydre, avec 9,5 g (0,17 M) de potasse. 13,5 g (0,0305 M) de tétraacétate de plomb (25), sont stockés dans une ampoule raccordée au ballon, sous courant d'azote. Le tétraacétate de plomb est additionné par petites portions et de façon à maintenir la température à 22° . Après deux heures d'agitation, la partie inorganique est filtrée et lavée sur filtre au benzène. Le solvant est évaporé sous vide. Le spectre de RMN du produit brut révèle la présence de traces d'un composé aldéhydique qui pourrait être le céto-6 heptanal 31.

Préparation du céto-6 heptanal 31 par réduction de l'ozonide du méthyl-1 cyclohexène

1) Ozonisation

L'ozonisation est conduite à -78° dans l'acétate d'éthyle purifié selon (48). Le courant d'oxygène contenant 6 à 8% d'ozone est séché par passage sur

chlorure de calcium puis anhydride phosphorique. Cette précaution est indispensable pour éviter la formation de traces d'acide pendant l'ozonisation. A la sortie du flacon contenant une solution de 7,7 g (0,08 M) de méthyl-1 cyclohexène dans 200 cm³ de solvant on place une garde à anhydride phosphorique, puis un flacon laveur contenant une solution acidulée de KI. Quand cette solution est devenue franchement orange, l'ozonisation est arrêtée - à ce moment il reste un peu de méthyl-1 cyclohexène (10 à 20%) - Le bain réfrigérant est enlevé. On laisse revenir à température ordinaire la solution d'ozonide tout en la purgeant par un courant d'azote sec.

2) Réduction de l'ozonide

Dans un erlen de 500 cm³ muni d'une agitation magnétique, on place 20 g de sulfate de sodium, 1 g de catalyseur (palladium adsorbé sur carbonate de calcium - 5% de Pd) et 50 cm³ d'acétate d'éthyle. Après avoir purgé l'erlen à l'azote puis à l'hydrogène, on y fait le vide. La solution d'ozonide y est introduite par succion. L'hydrogénation est conduite à 0⁰, en limitant à 200 cm³/heure la vitesse d'absorption de l'hydrogène. Elle est poursuivie pendant 12 heures. Le volume d'hydrogène absorbé est de 1,3 l (72% de la quantité théorique). (Le pourcentage d'hydrogène absorbé varie de 70 à 90% par rapport au méthyl-1 cyclohexène et dépend bien sûr du degré d'avancement de l'ozonisation). La solution du céto-6 heptanal est filtrée sous azote et placée telle quelle dans le ballon où sera conduite la réaction de Wittig.

Caractéristiques spectrales de 3l brut :

Spectre IR (solution dans CCl₄) (cm⁻¹) : 2825 (F) ; 2725 (F) ; 1725 (FF) et large.

Spectre de RMN (CCl₄) ; (ppm) : 1,4 à 1,7 (massif culminant à 1,55 (4H) ; 2,08 (s) (3H) ; 2,3 à 2,6 (massif) (4H) ; 9,70 (t) (J = 1,5 Hz) (0,9 H).

Bromure de (butène-3 yl) triphénylphosphonium

Dans un ballon muni d'un réfrigérant, d'une garde à CaCl₂, d'un thermomètre et d'une agitation magnétique sont placés 19 g (0,14 M) de bromo-4 butène-1 et 35,7 g (0,136 M) de triphénylphosphine. On chauffe au bain d'huile de façon à maintenir la température du milieu réactionnel à 85⁰C pendant 15 h. On recristallise deux fois dans CHCl₃ avec la quantité suffisante d'éther anhydre pour insolubiliser le sel qui est filtré et tiré sous vide jusqu'à poids constant. On obtient 52 g (Rdt : 94% par rapport au bromo-4 butène-1) de bromure de (butène-3 yl) triphénylphosphonium.

Undécadiène-7,10 one-2 (25)

La réaction de Wittig est conduite selon (26). La solution de céto-6 heptanal 3l précédemment obtenue est évaporée à température ambiante. L'aldéhyde 3l est utilisé brut ; sa quantité est calculée à partir du volume d'hydrogène absorbé par l'ozonide (environ 0,054 M).

L'ylure du sel de phosphonium du bromo-4 butène-1 (très instable) est préparé sous atmosphère d'azote sec, par petites portions successives au nombre de 4, juste avant son emploi et en solution très diluée dans le benzène (concentration en ylure $\leq 0,15$ M/l). La base utilisée est le tertioamylate de sodium en solution benzénique 2M. On prend 23,8 g (0,06 M) (1,10 fois la stoechiométrie) de bromure de (butène-3'yl) triphénylphosphonium et 13 cm³ de solution 1,93 M de tertioamylate de sodium dans le benzène (1,05 fois la stoechiométrie de base par rapport à la quantité de céto-6 heptanal calculé précédemment). L'ylure est filtré, sous azote, dans une ampoule munie d'un fritté et additoné goutte à goutte au céto-6 heptanal à température ordinaire en 1 h 30' - 2h.

On chauffe ensuite au reflux du benzène pendant deux heures, puis la solution est distillée sous vide ; la masse pâteuse est extraite à l'éther de pétrole (100 cm³). L'éther de pétrole est distillé et le résidu rectifié sous vide poussé. On obtient 4 g (Rdt 20% par rapport au méthyl-1 cyclohexène) d'undécadiène-7,10 one-2 (25) purifiée par C.P.V. (colonne de 4 m ; XE 60 à 20% ; four : 168⁰ ; d : 60 cm³/mn).

Spectre IR (film) (cm⁻¹) : 3080 (m) ; 3020 (F) ; 2980 (épaulement sur la bande à 2950) ; 1715 (FF) ; 1645 (m) ; 990 (m) ; 970 (ff) ; 910 (FF) ; 715 (m).

Spectre de RMN (CCl₄) ; δ (ppm) : 1,3 à 1,7 (massif) ; 2,03 (s) ; 2,35 (m) (1H) ; 2,75 (m) (2H) ; 4,8 à 6,1 (m) (5H).

Spectre de masse : M⁺ : 166 (M⁺ calculé pour C₁₁H₁₈O : 166), 123, 105, 93, 81, 79, 71, 43 (pic de base).

Traitement thermique de l'undécadiène-7,10 one-2 (25)

Cis méthyl-3 acétyl-3a cis perhydropentalène 36

300 μ l d'undécadiène-7,10 one-2 (25) sont injectés dans l'enceinte de phase vapeur précédemment décrite. Le chauffage est maintenu pendant 63 heures à la température de 335⁰. Après ce traitement, le volume de pyrolysats récupérés s'élève à 200 μ l. Il est analysé par C.P.V. (colonne de 4 m Carbowax 20 M à 20% ; four : 170⁰ ; d : 50 cm³/mn). On obtient ainsi le cis méthyl-3 acétyl-3a cis perhydropentalène 36 et le (butène-3'yl)-2 acétylcyclopentane 35. La pureté de 36 est améliorée par passage sur une colonne de 4 m Réoplex 400 à 20% (four : 165⁰ ; d : 50 cm³/mm).

Spectre IR (film) (cm⁻¹) : $\nu_{C=O}$ à 1715.

La présence du (butène-3'yl)-2 acétylcyclopentane 35 fait apparaître de faibles bandes caractéristiques du groupement allyle (3080 ; 1650 ; 990 ; 910).

Spectre de RMN (100 MHz) (C₆H₆) ; δ (ppm) : 0,80 (d) (J = 6 Hz) ; massif culminant à 1,45 ; 1,85 (s).

La présence du (butène-3'yl)-2 acétylcyclopentane 35 fait apparaître un singulet (méthyle d'acétyle) à 1,79 ppm ainsi qu'un multiplet de 4,95 à 6,1 ppm.

Le rapport 3/1 des aires du doublet (3H) à 0,80 ppm et du multiplet (3H) à 4,95 - 6,1 ppm correspond au mélange de 36 et 35 dans la proportion : 36 (75%).

Acétyl-3a diméthyl-3,4 cis perhydropentalènes 34a et 34b

Trans chloro-4 butène-3 one-2 (27)

Cette cétone, préparée selon (17) présente les caractéristiques spectrales suivantes :

Spectre IR (film) (cm^{-1}) : 3075 (m) ; 1675 (F) ; 1625 (m) ; 1585 (F) ; 945 (F) ; 890 (m) ; 840 (F) ; 820 (F).

Spectre de RMN (CCl_4) ; δ (ppm) : 2,17 (s) (3H) ; 6,42 (d) (J = 15 Hz) (1H) ; 7,21 (d) (J = 15 Hz) (1H).

Trans octadiène-3,7 one-2 (28)

La manipulation est conduite selon (20). Dans un tricol de 250 cm^3 muni d'une agitation mécanique et d'une arrivée d'azote on place 100 cm^3 d'une solution étherée 0,6 M du magnésien du bromo-4 butène-1. Après avoir refroidi le tricol à 0°, on y ajoute 7,5 g (0,041 M) de chlorure de cadmium préalablement séché dans une étuve à 120° pendant 48 h. Au bout de huit heures le tricol est refroidi à -15° et 30 mg de chlorure cuivreux anhydre (1% par rapport à R_2Cd) sont ajoutés. Après trente minutes d'attente, la chloro-4 butène-3 one-2 (2,95 g - 0,0283 M) en solution dans 25 cm^3 d'éther est ajoutée en trente minutes. La réaction est parachevée par agitation pendant 30 min. à -15° et 1 heure à température ordinaire. Après hydrolyse sur 100 g de glace acidulée par 8 cm^3 d'acide chlorhydrique 12M la phase étherée est décantée et la phase aqueuse extraite trois fois avec 50 cm^3 d'éther. Les phases étherées réunies sont lavées à l'eau, puis avec une solution saturée de chlorure de sodium et séchées sur sulfate de sodium. Par évaporation de l'éther on obtient 3,4 g de produit brut. Par rectification on obtient, à côté de la trans chloro-4 butène-3 one-2 n'ayant pas réagi, 3,5 g (Eb_{25} : 88 - 94°) (Rdt : 35%) de trans octadiène-3,7 one-2 (28).

Spectre IR (film) (cm^{-1}) : 3075 (m) ; 1670 (FF) ; 1620 (FF) ; 990 (F) ; 910 (F).

Spectre de RMN (CCl_4) ; δ ppm : 2,07 (s) (3H) ; 2,2 (m) (4H) ; 4,8 à 6,8 massif (5H) dont : 5,92 (d) (J = 15 Hz) ; 6,66 (d) (J = 15 Hz).

(Butène-3'yl) -4 octène-7 one-2 (24)

Dans un tricol de 500 cm^3 muni d'une agitation mécanique et d'une arrivée d'azote sont placés 100 cm^3 d'une solution étherée 0,6 M du magnésien du bromo-4 butène-1. Après avoir refroidi le tricol à -80° on y ajoute sous agitation rapide 27,4 g 0,07 M du complexe $(\text{nBu})_3\text{P}\cdot\text{CuI}$ (préparé selon (47) en solution dans 100 cm^3 d'éther anhydre, puis au bout de 30 minutes 2,7 g (0,0218 M) de trans octadiène-3,7 one-2 (28) en solution dans 20 cm^3 d'éther. Après 30 minutes d'agitation à -80° puis 15 min. à 0° le contenu du tricol est versé en 15 min. sur 500 g de glace acidulée par 12 cm^3 d'acide

chlorhydrique 12 M et agitée rapidement. Au bout de 30 minutes la phase étherée est décantée et la phase aqueuse extraite trois fois avec 50 cm³ d'éther. Les phases étherées réunies sont lavées à l'eau puis avec une solution saturée de chlorure de sodium et séchées sur sulfate de sodium. Par évaporation de l'éther on obtient 20 g de produit brut, qui sont déposés sur une colonne de silice (60 g) et élués au pentane. La tributylphosphine élue en tête est éliminée à plus de 90%. Les fractions contenant la (butène-3'yl)-4 octène-7 one-2 (24) impure sont réunies et le solvant évaporé. La cétone brute est chromatographiée sur 90 g de silice avec comme éluant le pentane, puis le pentane à 5 et 10% d'éther. Les fractions contenant la cétone 24 pure sont réunies. Par évaporation du solvant on obtient 2,8 g (Rdt 70%) de (butène-3'yl)-4 octène-7 one-2 (24).

Spectre IR (film) (cm⁻¹) : 3080 (m) ; 1715 (FF) ; 1645 (F) ; 990 (F) ; 910 (FF).

Spectre de RMN (CCl₄) ; δ (ppm) : 1 à 1,5 (m) (5H) ; 1,6 à 2,35 (m) (9H) dont 1,99 (s) ; 4,7 à 6,0 (m) (6H).

Masse : 67, 81, 122, 125, 137, 165 (M-15) ; pas de M⁺.

Traitement thermique de la (butène-3'yl)-4 octène-7 one-2 (24)

Acétyl-3a cis, cis diméthyl-3,4 cis perhydropentalène 34a et acétyl-3a cis, trans diméthyl-3,4 cis perhydropentalène 34b

a) Chauffage de la diènone 24, pure, en tube scellé

200 μ l de (butène-3'yl)-4 octène-7 one-2 (24) sont chauffés pendant 6 h à 335⁰ dans une ampoule de 600 μ l de capacité scellée sous vide. Le thermolysat brut (150 μ l) est injecté en CPV (colonne de 4 m, Réoplex 400 à 20%, four : 158⁰, d_{H₂} = 50 cm³/min.). Les produits de cyclisation 34a et 34b sont collectés simultanément (40 μ l) (Rdt : 20%), et les spectres du mélange dressés.

Spectre IR (film) (cm⁻¹) : 1710 (FF) ; 1380 (F).

Spectre de RMN (CCl₄) ; δ (ppm) : 0,87 (d) (J = 6 Hz) ; 1,06 (d) (J = 6 Hz) ; 1,96 (s) ; 2,01 (s).

acétyl-3a cis, cis diméthyl-3,4 cis perhydropentalène 34a : 0,87 (d) (J = 6 Hz) ; 1,96 (s).

acétyl-3a cis, trans diméthyl-3,4 cis perhydropentalène 34b : 0,87 (d) (J = 6 Hz) ; 1,06 (d) (J = 6 Hz) ; 2,01 (s).

Masse : M⁺ : 180, 160 (C₁₂H₂₀O : 180, 151) ; 43, 81, 95, 125, 137, 165, 180.

b) Chauffage de la diènone 24, en solution, en tube scellé

Une ampoule de 5 cm³, contenant 300 μ l de (butène-3'yl)-4 octène-7 one-2 (24) et 1700 μ l de cyclodécane (Fus. : 40⁰) est scellée sous vide et chauffée à 335⁰ pendant 16 h (durée non optimisée). Le thermolysat brut est injecté en CPV (colonne de 4 m, Réoplex 400 à 20% ; four : 158⁰, d : 50 cm³/min.). Les produits de cyclisation sont collectés simultanément (105 μ l) (Rdt : 35%). Les spectres du mélange s'avèrent identiques à ceux obtenus précédemment.

Dodécadiène-7,11 one-2 (26)

Bromure de (pentène-4 yl) triphénylphosphonium

Ce sel est préparé comme le bromure de (butène-3yl) triphénylphosphonium (p.101).

Dodécadiène-7,11 one-2 (26)

La réaction de Wittig est conduite comme précédemment (pour 25), mais l'ylure étant stable, on le prépare en une seule fois en solution benzénique 0,5 M. Le rendement en diénone 26 distillée est de 40%. 26 est ensuite purifiée par C.P.V. (mêmes conditions que 25).

Spectre IR (film) (cm^{-1}) : 3080 (m) ; 3020 (F) ; 2980 (épaulement sur la bande à 1950) ; 1715 (FF) ; 1645 (m) ; 990 (m) ; 970 (ff) ; 910 (FF) ; 715 (m).

Spectre de RMN (CCl_4) ; δ (ppm) : 1,3 à 1,7 (massif) ; 2,0 à 2,9 (massif - dans ce massif 2,03 (s) (15H) ; 4,85 à 6,1 (m) (5H).

Spectre de masse : M^+ : 180 (1%) (M^+ calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}$: 180), 138, 122, 81, 43 (pic de base).

Undécadiène-1,10 dione-5,7 (52)

Ethoxycarbonyl-3 hexène-5 one-2

Dans un tricol de 3 l muni d'une agitation, d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant, on place 47 g (2,05 at.g) de sodium coupé en morceaux. On ajoute 1 l d'éthanol absolu goutte à goutte. Quand tout le sodium a réagi on ajoute rapidement 260 g (2M) d'acétylacétate d'éthyle. Après chauffage à reflux pendant 10 min., 242 g (2 M) de bromo-3 propène-1 sont ajoutés goutte à goutte en 1 h 30 min. On maintient le reflux pendant 12 heures. L'abondant précipité de bromure de sodium est filtré et lavé sur filtre à l'éthanol. Le solvant est évaporé sous vide. L'ester brut est utilisé tel quel.

Hexène-5 one-2 (48)

L'éthoxycarbonyl-3 hexène-5 one-2 brut est reprise par 1,5 l d'une solution aqueuse de soude à 5% et chauffée pendant 4 heures à 40°C ; puis l'on ajoute de l'acide sulfurique à 50% jusqu'à $\text{pH} = 2$. On chauffe ensuite à 50°C jusqu'à cessation du dégagement de CO_2 . Après extraction à l'éther, la phase organique est neutralisée par lavage avec une solution aqueuse à 10% de bicarbonate de sodium et séchée sur sulfate de sodium. Après distillation de l'éther, le résidu est rectifié. On obtient 150 g (Eb_{760} : 130°) (Rdt global : 60%) d'hexène-5 one-2 (48).

Spectre IR (film) (cm^{-1}) : 3080 (m) ; 1715 (FF) ; 1650 (m) ; 990 (m) ; 910 (f).

Spectre de RMN (CCl_4) ; δ (ppm) : 2,02 (s) (3H) ; 2,33 (d) (2H) ; 4,85 à 6,1 (m) (3H).

Ethoxycarbonyl-2 pentène-4 oate d'éthyle

Dans un tricol de 1 l muni d'une agitation, d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant on prépare, comme précédemment (p.105) une solution d'éthylate de sodium à partir de 9,2 g (0,4 at.g) de sodium et 280 cm^3 d'éthanol. On y ajoute rapidement 64 g (0,4 M) de malonate d'éthyle. On laisse réagir pendant 20 mn, puis on ajoute goutte à goutte 36,5 g (0,3 M) de bromo-3 propène-1. On chauffe à reflux pendant 12 h. Après filtration et distillation de l'alcool on obtient 50 g d'éthoxycarbonyl-2 pentène-4 oate d'éthyle brut.

Pentène-4 oïque 49

L'éthoxycarbonyl-2 pentène-4 oate d'éthyle brut est saponifié par une solution concentrée de potasse (68 g (1,2 M) dans 130 cm^3 d'eau), à température ordinaire en 3 h. On acidifie jusqu'à $\text{Ph} = 3$ par addition de 68 cm^3 d'acide sulfurique à 50% (0,61 M). On filtre le sulfate. Après distillation de l'eau on chauffe à 160°. Après cessation du dégagement gazeux l'acide pentène-4 oïque 49 est distillé sous vide. On obtient 17 g ($\text{Eb}_{15} : 96^\circ$) (Rdt : 57%) d'acide pentène-4 oïque 49.

Spectre de RMN (CCl_4) ; δ (ppm) : 2,39 (d) (4H) ; 4,85 à 6,1 (m) (3H) ; 9,33 (s) (1H).

Pentène-4 oate de méthyle 51

Dans un erlen de 2 l on place une solution aqueuse à 33% de potasse (60 g de KOH dans 120 cm^3 d'eau) et 400 cm^3 d'éther. On refroidit à 0°C et ajoute lentement 40 g (0,4 M) de N-N nitrosométhylurée. La solution étherée de diazométhane est décantée, séchée sur KOH, et ajoutée à une solution refroidie à 0°C de 20 g (0,2 M) de pentène-4 oïque 49 dans 100 cm^3 d'éther anhydre. L'addition est arrêtée quand la coloration demeure stable. Par évaporation de l'éther on obtient 21,5 g (Rdt : 95%) de pentène-4 oate de méthyle 51.

Spectre IR (film) (cm^{-1}) : 3080 (m) ; 1735 (FF) ; 1640 (m) ; 990 (m) ; 910 (m).

Spectre de RMN (CCl_4) ; δ (ppm) : 2,23 (d) (4H) ; 3,6 (s) (3H) ; 4,8 à 6,1 (m) (3H).

Undécadiène-1,10 dione-5,7 (52)

La manipulation est conduite selon (37). Dans un tricol de 250 cm^3 muni d'une agitation mécanique, d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et d'une circulation d'azote on place 0,135 M d'hydrure de sodium (obtenues par lavages successifs à l'éther de 6,6 g d'une suspension à 50% d'hydrure dans l'huile) puis de 60 ml de diméthylsulfoxyde. Sous agitation vive, on y ajoute rapidement 15,4 g (0,135 M) de pentène-4 oate de méthyle 51, puis, goutte à goutte 6,7 g (0,067 M) d'hexène-5 one-2 (48). Le milieu réactionnel se colore en brun rouge tandis que la température s'élève à 55 - 60°. On maintient la température à 60° pendant 3 h puis on hydrolyse sur 150 g de glace acidulée par 13 cm^3 d'acide chlorhydrique 12 M.

La phase aqueuse est extraite à l'éther ; les phases étherées réunies sont lavées à l'eau, séchées et concentrées. Le résidu est un mélange d'undécadiène-1,10 dione-5,7 (52) et de diméthylsulfoxyde. Il est repris par 60 ml d'éther. Cette solution est ajoutée goutte à goutte à 13,5 ml d'une solution aqueuse à 10% d'acétate cuivrique monohydraté auxquels sont ajoutés 20 ml de méthanol. Après 24 h d'agitation à température ordinaire, le précipité gommeux est lavé à l'eau (deux fois 100 cm³) puis repris à l'éther. On obtient 8,2 g de cuprate (poudre bleutée) (F : 136⁰4 après séchage sous vide). Le chélate est dissous dans 60 ml d'une solution aqueuse à 10% d'acide sulfurique et agité pendant trois heures en présence de 100 cm³ de pentane, à température ordinaire. La phase organique est décantée, lavée à l'eau jusqu'à neutralité puis séchée sur sulfate de sodium. Après distillation du solvant on obtient 3,5 g (Rdt : 35%) d'undécadiène-1,10 dione-5,7 (52).

Caractéristiques spectrales : la forme cétoénolique de 52 est largement prédominante :

Spectre IR (film) (cm⁻¹) : - bandes communes aux deux formes tautomères :
3080 (m) ; 3020 (f) ; 2975 (m) ; 590 (m) ; 910 (f).
- cétoénol :
1650 (épaulement sur la bande à 1615) ; 1615 (FF)
très large.
- dione :
1725 ; 1705 (m).

Spectre de RMN (CCl₄) ; δ (ppm) : 2,32 (d) (J = 6 Hz) (8H) ; 5,4 (s) (O,86H) ;
3,4 (s) (O,14H) ; 4,8 à 6,1 (m) (6H) ; 15,25 (s)
large (O,86H).

Spectre de masse : M⁺ : 180 (2,6%) (M⁺ calculé pour C₁₁H₁₆O₂ : 180), 125, 79
(pic de base), 67, 55.

Traitement thermique de l'undécadiène-1,10 dione-5,7 (52)

Diméthyl-4,9 spiro [4.4] nonanedione-1,6 (56) et (57)

800 μl d'undécadiène-1,10 dione-5,7 (52) sont chauffés en phase vapeur à 330⁰ pendant 48 heures. On récupère 530 μl de pyrolysats qui sont séparés par C.P.V. sur une colonne en verre de 3 m contenant du voraport (60/80) imprégné de 20% d'O.V. 210 (four : 150⁰, d : 50 cm³/ mn).

- Au bout de 26 mn on isole la spirodione 56 dont les caractéristiques spectrales suivent :

Spectre IR (film) : doublet $\nu_{C=O}$ à 1743 - 1707 cm⁻¹ (FF)
 δ_{sCH_3} : 1380 cm⁻¹ (m).

Spectre de RMN : δ (ppm) : 60 MC (CDCl₃) : 105 (d) (J = 6 Hz) (6H) ; 1,9 à
2,3 (m) (10H).
100 MC (C₆H₆) : 0,88 (d) (J = 6 Hz).

Spectre de masse : M⁺ : 180 (M⁺ calculé pour C₁₁H₁₆O₂ : 180), 125, 099 (pic
de base) ; autres pics 20% : 55, 53, 43, 41, 39.

- Au bout de 36 mn on isole la spirodione 57

Spectre IR (film) (cm^{-1}) : doublet $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ à 1743 - 1707 (FF)

$\delta_{\text{S}}\text{CH}_3$: 1380 (m).

Spectre de RMN : δ (ppm) : 60 MC (CDCl_3) : 1,05 (d) ($J = 6 \text{ Hz}$) (3H) ; 1,14 (d) ($J = 6 \text{ Hz}$) (3H) ; 1,8 à 3,6 massif (OH).

100 MC (C_6H_6) : 0,74 (d) ($J = 6 \text{ Hz}$) ; 0,83 (d) ($J = 6 \text{ Hz}$).

Spectre de masse : M^+ : 180,1154 (23%) (M^+ calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$: 180,1150), 125,098 (pic de base) ($\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}$).

Méthyl-3 (oxo-1'pentène-4'yl) -2 cyclopentanone 54

Son temps de rétention est de 20 mn dans les conditions indiquées précédemment.

Spectre IR (film) (cm^{-1}) : 3080 (m) ; 1380 (f) ; 990 (m) ; 910 (F) ;
forme cétoénol : 1670 (F) ; 1645 (F) ; 1600 (FF) ;
forme dione : 1730 - 1710 (F) doublet.

Spectre de RMN : δ (ppm) : (CDCl_3) : 1,45 (d) ($J = 6 \text{ Hz}$) ; massif culminant à 2,25 et 2,50 ; 4,9 à 6,1 (m).
(C_6H_6) : 1,05 (d) ($J = 6 \text{ Hz}$).

Spectre de masse : M^+ : 180 (M^+ calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$: 180), 125,0607 ($\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_2$) (pic de base), 75, 73.

Tridéca diène-1,12 dione-6,8 (62)

Méthyl-3 hexadiène-1,5 ol-3

Sous courant d'azote, le magnésien du bromo-3 propène-1 (49) (préparé à partir de 72,6 g (0,5 M) de bromure) est additionné goutte à goutte en 1 h 30 mn à 35 g (0,5 M) de butène-3 one-2 en solution dans 100 cm^3 d'éther anhydre. On laisse réagir trois heures, puis on hydrolyse sur de la glace. Après décantation la phase étherée est neutralisée, lavée à l'eau et séchée sur sulfate de sodium. On obtient, par distillation 37 g (Rdt : 66%) (Eb_{760} : 137°), de méthyl-3 hexadiène-1,5 ol-3.

Heptène-6 one-2 (58)

Le méthyl-3 hexadiène-1,5 ol-3 est chauffé en ampoules scellées à 250° pendant 4 heures. Le thermolysat est distillé et on obtient l'heptène-6 one-2 (58) (Eb_{760} : 148°C).

Spectre IR (film) (cm^{-1}) : 3080 (m) ; 1715 (FF) ; 1650 (m) ; 990 (m) ; 910 (F).

Spectre de RMN (CCl_4) ; δ (ppm) : 1,7 à 2,5 (massif comprenant un singulet à 2,02) (9H) ; 4,7 à 6 (m) (3H).

Hexène-5 oate de méthyle 59

L'hexène-5 oate de méthyle 59 est préparé selon la même séquence que son homologue 51, l'agent alcoylant étant le bromo-4 butène-1 (à la place du bromo-3 propène).

Spectre IR (film) (cm^{-1}) : 3080 (f) ; 1735 (FF) ; 1640 (m) ; 990 (m) ; 910 (m).

Spectre de RMN (CCl_4) : δ (ppm) : 1,7 à 2,5 (massif) (6H) ; 3,6 (s) (3H) ;
4,8 à 6,1 (m) (3H).

Tridécadiène-1,12 dione-6,8 (62)

La tridécadiène-1,12 dione-6,8 (62) est préparée suivant le même mode opératoire que son homologue 52, à partir de 21,5 g (0,168 M) d'hexène-5 oate de méthyle 59 et de 9,4 g (0,084 M) d'heptène-6 one-2 (58). Le cuprate de la diènone 62 est préparé comme précédemment et recristallisé dans l'éther (F : 90,2° - 90,6°) puis dans le benzène (F : 102,3°). Par hydrolyse acide du chélate et distillation on obtient 7 g (0,034 M) (Rdt : 40%) (Eb_{0,5} : 76°) de tridécadiène-1,12 dione-6,8 (62).

En chromatographie de phase vapeur tant sur les substrats SE 30, Réoplex 400 qu'O.V. 210, on note l'apparition de plusieurs pics, alors que la chromatographie sur couche mince de silicagel ne donne qu'une seule tache avec le mélange (acétate d'éthyle (70%) - éther de pétrole 40 - 60° (30%)) comme éluant. Ce résultat semble indiquer une grande fragilité thermique de la tridécadiène-1,12 dione-6,8 (62) à des températures de 175° environ.

Spectre IR (film) (cm^{-1}) : - bandes communes aux deux formes tautomères :
3080 (m) ; 3020 (f) ; 2975 (m) ; 990 (m) ; 910 (f)
- cétoénol :
1645 (F) ; 1615 (F) large.
- dione :
1740 - 1715 doublet (F).

Spectre de RMN (CCl_4) : δ (ppm) : 1,5 à 2,5 (massif) (12H) ; 3,66 (s) (1,6 H) ;
4,8 à 6,1 (m) dont 5,38 (s) (6,2 H).
(CDCl_3) : 15,25 (singulet élargi) (0,45H).

Cis, cis diméthyl-8,9 [3.3.3] propellanone-2 (70)

(Butène-3'yl) -3 cyclopentène-2 one 68

Cette cétone a été préparée selon (33). Ses caractéristiques sont en accord avec la littérature (33).

Spectre IR (film) (cm^{-1}) : 3080 (m), 3010 (f) ; 1705 (FF) ; 1675 (F) ; 1645 (m) ;
1620 (FF) ; 925 (m) ; 855 (m).

Spectre de RMN (CCl_4) : δ (ppm) : 2,05 à 2,65 (massif culminant à 2,40) (8H) ;
4,80 à 6,10 (dont 5,80 (m)) (4H).

Bis (butène-3'yl) -3,3 cyclopentanone 68

Cette cétone est préparée par addition-1,4 du di (butène-3'yl) cuprate de magnésium sur la (butène-3'yl) -3 cyclopentène-2 one 68 selon

le mode opératoire décrit p. 103 pour la (butène-3'yl) -4 octène-7 one-2 (24) avec un rendement de 70% après chromatographie sur silice (éluant : pentane - éther) et distillation moléculaire sous une pression de 0,2 mm de Hg.

Spectre IR (film) (cm^{-1}) : 3080 (m) ; 1745 (FF) ; 1645 (m) ; 920 (F).

Spectre de RMN (CCl_4) : δ (ppm) : 1,30 à 1,65 et 1,75 à 2,35 2 massifs (14H) ; 4,80 à 6,10 (m) (6H).

Cis, cis diméthyl-8,9 [3.3.3] propellanone-2 (70)

100 mg de bis (butène-3'yl) -3,3 cyclopentanone 68 en solution dans 900 μl de décaline sont placés dans deux ampoules en verre (cf. p. 94) qui sont scellées sous vide puis chauffées à 335° pendant deux heures. Le solvant est grossièrement séparé par chromatographie sur colonne de silice. Les fractions contenant la cétone 70 sont réunies, concentrées et injectées en CPV (colonne OV 210 à 20% sur voraport 60/80, t. four : 130°, $d_{\text{H}_2} = 60 \text{ cm}^3/\text{min.}$). Celle-ci est collectée avec un rendement de 50% sous forme d'un solide blanc (F : 73°).

Spectre IR (CCl_4) (cm^{-1}) : 1730 (FF) ; 1390 (f).

Spectre de RMN (CCl_4) : δ (ppm) : 0,95 (d) ; J = 6 Hz (6H) ; 1,15 à 2,35 (M) (14H).

Spectre de masse : M^+ : 192,150 ($\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$: 192,151) ; 164 ; 137 ; 109 ; 95 ; 81 ; 67 ; 55 ; 41.

Méthylène-6 cis perhydropentalène-1 (76)

(Butène-3'yl) -3 cyclopentanone 72

Cette cétone est préparée par addition-1,4 du di(butène-3'yl) cuprate de magnésium sur la cyclopentène-2 one selon le mode opératoire décrit p.103 pour la (butène-3'yl) -4 octène-7 one-2 (24) avec un rendement de 70% après chromatographie sur colonne de silice (éluant : pentane - éther). Ses caractéristiques spectrales sont en accord avec la littérature (33).

Spectre IR (film) (cm^{-1}) : 1735 (FF) ; 1635 (F) ; 900 (f) ; 985 (m).

Spectre de RMN (CCl_4) : δ (ppm) : 1,3 à 2,4 2 massifs (11H) ; 4,73 à 6,08 (m) (3H).

Dibromo-3',4' butyl-3 cyclopentanone

Cette cétone a été préparée selon (63), et utilisée sans purification après évaporation sous vide du solvant (CCl_4).

Spectre IR (film) (cm^{-1}) : 1735 (FF).

Dibromo-3',4' butyl-7 dioxo-1,4 spiro [4.4] nonane

17,7 g du dérivé bromé précédent (obtenus à partir de 6,15 g (0,045 M) de 72) en solution dans 100 cm^3 de benzène anhydre sont chauffés avec 5 g de glycol et 50 mg d'acide paratoluènesulfonique dans un ballon de 250 cm^3 surmonté d'un extracteur de Dean-Stark. Quand toute l'eau est éliminée on concentre par distillation de 50 cm^3 de benzène et on laisse refroidir. On décante l'excès d'éthylèneglycol, puis la phase benzénique est lavée à l'eau bicarbonatée, à l'eau pure, puis séchée. Le solvant est évaporé et le produit brut est utilisé tel quel dans l'étape suivante (après avoir vérifié

l'absence de bande $\nu_{C=O}$ à 1735 cm^{-1} dans son spectre IR).

(Butyne-3'yl) -7 dioxo-1,4 spiro [4.4] nonane

Cette réaction est conduite selon (64), et le produit est utilisé sans purification.

Spectre IR (film) (cm^{-1}) : 3270 (FF), 2100 (m).

(Butyne-3'yl) -3 cyclopentanone 75

Un échantillon de 1,8 g du dérivé acétylénique brut précédent en solution dans 20 cm^3 d'acétone est placé dans un ballon de 100 cm^3 refroidi à 0° (bain eau - glace). Sous agitation magnétique on y ajoute $2,5\text{ cm}^3$ d'HCl à 2,5%. Au bout de 7h on neutralise par une solution aqueuse de NaHCO_3 à 10%. L'acétone est évaporée et le produit brut repris à l'éther, lavé jusqu'à neutralité avec une solution saturée de chlorure d'ammonium et séché sur Na_2SO_4 . Après évaporation de l'éther, distillation moléculaire (sous une pression de 20 mm de Hg) et purification en CPV (colonne Réoplex à 20%, 4 m, t four : 163° , d_{H_2} : $60\text{ cm}^3/\text{min}$.) on obtient 900 mg (15% par rapport à 72) de la cétone 75.

Spectre IR (film) (cm^{-1}) : 3300 (F) ; 2140 (F) ; 1745 (FF).

Spectre de RMN (CCl_4) : δ (ppm) : 2 massifs de 1,4 à 2,5 ppm.

Masse : M^+ : 135 ; 121 ; 107 ; 93 ; 79 ; 55 ; 41.

Méthylène-6 cis perhydropentalénone-1 (76)

Un échantillon de 100 mg de l'ynone 75 en solution dans $900\mu\text{l}$ de cyclooctane est chauffé dans deux ampoules scellées d'une contenance de $1,40\text{ cm}^3$ (voir p. 94) à 360° pendant 3,5 min. La solution est chromatographiée rapidement sur colonne de silice pour éliminer la majeure partie du cyclooctane (30 g de silice par g de solution ; éluant : pentane - éther), puis les fractions contenant 76 sont concentrées et injectées en CPV (colonne OV 210 à 20%, 4 m, t four : 120° , d_{H_2} : $60\text{ cm}^3/\text{min}$.) La cétone 76 est obtenue avec un rendement de 40%, à côté de l'ynone de départ 75 (35%).

Spectre IR (CCl_4) (cm^{-1}) : 3060 (ff) ; 1735 - 1740 (FF) ; 1645 (f) ; 895 (m).

Spectre de RMN (CCl_4) : δ (ppm) : 2,15 à 2,65 (massif) (9H) ; 2,85 (m) (1H) ; 4,91 et 5,08 (m) (2H).

Masse : M^+ : 136 ; 121 ; 119 (100%) ; 117 ; 107 ; 94 ; 93 ; 92 ; 91 ; 84 ; 82 ; 79.

Méthyl-6 tétrahydro-3,3a,4,5 2H pentalénone-1 (77)

Un échantillon de 200 mg de l'yone 75 est chauffé en phase vapeur pendant 6h. Après distillation et chromatographie en phase vapeur (colonne QF1 à 25%, 4 m, t four : 145° , d_{H_2} : $60\text{ cm}^3/\text{min}$.) on isole 70 mg de la cétone 77 (35%) à côté de 30 mg de la méthylène cétone 76 (15%).

Spectre IR (CCl_4) (cm^{-1}) : 2980 (F) ; 1720 (FF) ; 1665 (F).

Spectre de RMN (CCl_4) : δ (ppm) : massifs de 1,4 à 2,8 ppm (dont 2,0 : singulet élargi de CH_3 sur double liaison).

Masse : M^+ : 136 ; 121 ; 119 (100%) ; 117 ; 107 ; 84 ; 82 ; 79.

n butylthio-3 cyclopentène-2 one 89

Chloro-4 pentène-4 oate d'éthyle 91

Cet ester est préparé selon (72), à partir de 333 g (3 M) de dichloro-2,3 propène et 383 g (3,3 M) d'oxo-3 butanoate de méthyle. Après hydrolyse, la distillation (Eb. 12mm : $72-90^{\circ}$) conduit à 290 g d'un mélange de chloro-4 pentène-4 oate d'éthyle ($\sim 85\%$), de méthyle ($\sim 10\%$) et de chloro-5 hexène-5 one-2 ($\sim 5\%$) utilisé tel quel.

Caractéristiques spectrales du produit purifié en CPV :

Spectre IR (film) (cm^{-1}) : 1735 (FF) ; 1630 (F) ; 885 (F).

Spectre de RMN (CCl_4) : δ (ppm) : 1,20 (t) ($J = 8 \text{ Hz}$) (3H) ; 2,50 (m) (4H) ; 4,04 (q) ($J = 8 \text{ Hz}$) (2H) ; 5,10 (t) ($J = 2 \text{ Hz}$) (2H).

Masse : M^+ : néant ; $(M - \text{Cl})^+$: 129 et 127 ; 117 ; 99 ; 89.

Acide chloro-4 pentène-4 oïque 93

On met en solution 165 g de mélange précédent dans 1,5 l de THF. A 0° on y ajoute sous agitation 2,5 l d'une solution aqueuse molaire de soude. On laisse revenir à t ordinaire et l'agitation est maintenue jusqu'à disparition des esters ($\sim 3 \text{ h } 30$). La solution aqueuse est extraite trois fois avec 200, 150 et 100 cm^3 d'éther, ce qui élimine 1 l de THF et la chloro-5 hexène-5 one-2. Puis on ajoute à la phase aqueuse 500 cm^3 d'éther et 76 cm^3 d' H_2SO_4 36N en solution dans 500 cm^3 d'eau glacée. Le PH descend à 2. L'éther est décanté, la phase aqueuse saturée de NaCl et extraite avec 300 puis 200 cm^3 d'éther. Les phases étherées réunies sont lavées 3 fois avec 100 cm^3 d'une solution saturée de NH_4Cl et séchée sur Na_2SO_4 . L'évaporation du solvant donne 117 g d'acide brut. Par recristallisation dans l'éther de pétrole on obtient 107 g (Rdt:46% par rapport au dichloro-2,3 propène-1) d'acide chloro-4 pentène-4 oïque 93 (F : 41°), sous forme de paillettes blanches. (L'acide distille à 74° sous une pression de 10^{-2} mm de Hg).

Spectre de RMN (CCl_4) : δ (ppm) : 2,60 (s) (4H) ; 5,14 (s) (2H) ; 12^* (s) (1H).
* : variable avec la concentration.

Chlorure de chloro-4 pentène-4 oyle 94

A 13,45 g (0,1 M) d'acide chloro-4 pentène-4 oïque 93 placé dans un ballon de 100 cm^3 refroidi à 0° , on ajoute 9 cm^3 (15 g - 0,125 M) de chlorure de thionyle bidistillé sur huile de lin. Après une nuit sous agitation magnétique à t ordinaire on distille 50Cl_2 en excès sous une pression de 200 mm de Hg, puis le chlorure d'acide 94 sous une pression de 18 mm (Eb : $66 - 68^{\circ}$) ($\geq 15 \text{ g}$, Rdt $\geq 87\%$).

Spectre IR (film) (cm^{-1}) : 2910 (m) ; 1790 (FF) ; 1630 (FF) ; 1040 (F) ; 960 (F) ; 890 (F) ; 840 (m).

Spectre de RMN (CCl_4) : δ (ppm) : 2,55 (m) (2H) ; 3,10 (m) (2H) ; 5,18 (s) (2H).

Chloro-3 cyclopentène-2 one-1 (90)

Dans un ballon tricol de 1 l, muni d'une agitation mécanique, d'un thermomètre et d'une ampoule à brome, contenant 12 g (0,090 M) de chlorure d'aluminium suspendu dans 450 cm^3 de CH_2Cl_2 anhydre on ajoute, goutte à goutte en 40 min., 15 g (0,087 M) du chlorure d'acide 94, en refroidissant le ballon de façon à ce que la température à l'intérieur de celui-ci soit comprise

entre -10° et -5° . Après l'addition on maintient l'agitation pendant 50 min. à -5° - -0° , puis on verse le mélange réactionnel sur 100 g de glace pilée. Après décantation, la phase aqueuse est extraite 1 fois avec 50 cm³ de CH₂Cl₂ et les phases organiques réunies sont lavées avec deux fois 50 cm³ d'eau. La solution chlorométhylénique est ensuite chauffée au reflux pendant 3 - 4 h en présence de 7,5 g (0,09 M) de NaHCO₃. Après lavage à l'eau et séchage (Na₂SO₄) le chlorure de méthylène est évaporé et la cétone 90 distillée le plus rapidement possible (15 à 20 min.). Tout le distillat 7 g (64%) est collecté entre 71 et 73,5 mm (θ bain d'huile : 115 à 140^o). (Remarque : cette cétone se conserve difficilement, même à -10° ; en présence de dichloro-3,3 cyclopentanone, elle se polymérise en quelques jours).

Spectre IR (film) (cm⁻¹) : 3080 (f) ; 2920 (f) ; 1705 (FF) ; 1585 (FF) ; 1160 (FF) ; 1030 (F) ; 988 et 978 (m) ; 845 (F) ; 820 (F).

Spectre de RMN (CCl₄) : δ (ppm) : 2,43 (m) (2H) ; 2,83 (m) (2H) ; 6,13 (t) (J = 2 Hz) (1H).

Masse : M⁺ (C₅H₅OCl³⁷) : 118,0002 ± 0,0012 (calc. 117,9999) ; M⁺ (Cl³⁵) : 116 ; 81 ; 60 ; 53.

Butylthio-3 cyclopentène-2 one 89

Dans un ballon tricol de 500 cm³ muni d'une agitation mécanique, d'une ampoule à brome et d'un thermomètre, on place 16,25 g (0,18 M) de butanethiol et 200 cm³ de THF. On refroidit à -15° et l'on ajoute en 15 min. 21 g (0,18 M) de la chloroènone 90 en solution dans 150 cm³ de THF, puis en 40 min., 36 cm³ d'une solution aqueuse 1N de soude (soit 8,8 g de NaOH - 0,22 M). La vitesse d'addition est réglée de façon à ce que la température dans le ballon ne remonte pas au-dessus de -10° . Dès le début de l'addition de soude on note l'apparition d'un dépôt blanc (NaCl) sur les parois du tricol. La fin de la réaction est suivie par chromatographie sur plaque. Après lavage à l'eau et séchage (Na₂SO₄) le THF est évaporé. On obtient 28,5 g (92%) de la thioènone 89, essentiellement pure comme l'indique son spectre de RMN. Elle se solidifie par refroidissement. Après distillation sous vide (Eb_{0,1} : 113^o, t bain d'huile : 135 - 137^o) la cétone cristallise spontanément (F : 25 - 26^o). (Remarque : contrairement à son homologue chlorée, cette cétone se conserve aisément).

Spectre IR (film) (cm⁻¹) : 2950 (F) ; 2920 (F) ; 2860 (m) ; 1695 (FF) ; 1675 (FF) ; 1540 (FF) ; 1175 (FF) ; 1035 (m) ; 980 (m) ; 825 (F).

Spectre de RMN (CDCl₃) : δ (ppm) : 1,0 (m) et 1,7 (m) (7H) ; 2,35 (m) et 2,85 (m) (6H) ; 4,86 (t) (J = 1,5 Hz) (1H).

Masse : M⁺ : 170,0744 ± 0,0035 (C₉H₁₄OS : 170,0762) ; 147 ; 138 ; 114 ; 82 ; 75 ; 58 ; 43.

Chloro-4 triméthylsilyl-1 butyne-1 (97)

Dans un tricol de 3 l muni d'une agitation mécanique, d'une ampoule à brome, d'un réfrigérant et d'une arrivée d'azote on place 58,3 g (2,4 M) de Mg en copeaux et 200 cm³ de THF anhydre. 262 g (2,4 M) de bromure d'éthyle en solution dans 600 cm³ de THF sont additionnés en 1 h (avec une réfrigération externe du ballon pour contrôler le reflux). Le reflux est maintenu encore 30 min., puis, à température ordinaire on ajoute en 50 min. 70 g (1 M) de

puis pentane - éther) afin d'éliminer la majeure partie de la phosphine. Les fractions contenant la cétone 101 sont ensuite concentrées et chromatographiées sur 60 fois leur poids de silice. On obtient ainsi 1,7 g ($0,5 \cdot 10^{-2}$ M) (Rdt: 50%) de la cyclopentanone 101.

Spectre IR (film) (cm^{-1}): 2970 (FF); 2190 (FF); 1745 (FF); 1255 (FF); 850 (FF); 770 (m).

Spectre de RMN (CCl_4): δ (ppm): 0,14 (s) (18H); 1,5 à 2,3 deux massifs (14H).

Méthode B

(Triméthylsilyl-4' butyne-3' yl) -1 cyclopentène-2 ol-1 (102)

Dans un tricol de 2 l muni d'une agitation mécanique, d'un chandelier, de deux ampoules à brome graduées, d'un réfrigérant et d'une arrivée d'azote on place 100 cm^3 d'éther anhydre que l'on porte au reflux. Dans les ampoules à brome sont placés 27 g ($0,33$ M) de cyclopentène-2 one en solution dans 260 cm^3 d'éther et la solution magnésienne précédente ($0,495$ M; 1,3 l (voir p.114)). On verse ces deux solutions simultanément dans l'éther portée aux reflux en 2 h. Le reflux est ensuite maintenu 1 h. Le mélange réactionnel est hydrolysé sur 1 l d'eau glacée acidulée à l'acide acétique (40 g; $0,5$ M). La phase aqueuse est décantée, extraite deux fois à l'éther et les phases étherées réunies sont lavées deux fois avec une solution aqueuse saturée de NH_4Cl . La solution étherée de l'alcool 102 est immédiatement soumise à l'oxydation chromique.

(Triméthylsilyl-4' butyne-3' yl) -3 cyclopentène-2 one 100

La solution étherée précédente de l'alcool 102 à laquelle on ajoute 450 cm^3 d'acétone est refroidie à 0° , et 250 cm^3 d'une solution chromique (préparée à partir de 33 g ($0,33$ M) de CrO_3 et 28,4 cm^3 d' H_2SO_4 36N) y sont additionnés sous agitation en 1 h 15. On laisse revenir à température ordinaire. L'agitation est maintenue jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'évolution notable de la distribution des produits (cette évolution est suivie par chromatographie sur plaque), soit environ 50 min. L'excès de Cr VI est détruit par addition d'isopropanol, et les sels de Cr III sont complexés par addition de 450 g (≈ 3 M) de Na_2SO_4 (l'agent complexant est NaHSO_4 obtenu par réaction de Na_2SO_4 sur H_2SO_4). La solution est filtrée sur célite et le précipité lavé avec 1 l d'éther. La cétone brute est chromatographiée sur 420 g de silice (éluant: pentane - éther) et distillée ($E_{b,2}$: 100°) (31,6 g; Rdt: 46%).

Spectre IR (film) (cm^{-1}): 2160 (F); 1695 (FF); 1600 (F); 830 (FF); 755 (m).

Spectre de RMN (CCl_4): δ (ppm): 0,14 (s) (9H); 2,15 à 2,75 (deux massifs) (8H); 5,90 (t) ($J = 2$ Hz) (1H).

Bis (triméthylsilyl-4' butyne-3' yl) -3,3 cyclopentanone 101

Dans un tricol de 500 cm^3 muni d'une agitation mécanique, d'une ampoule à brome et d'une arrivée d'argon sont placés 24 g ($6 \cdot 10^{-2}$ M) du complexe $n\text{Bu}_3\text{P} \cdot \text{CuI}$ et 50 cm^3 d'éther. Après refroidissement à -55° - -60° on ajoute, sous agitation, en 5 min. 147 cm^3 ($5,5 \cdot 10^{-2}$ M) de la solution magnésienne précédemment préparée (voir p.114). Au bout de 5 min. on refroidit à -70° / -72° et l'on ajoute en 5 min. l'énone 100 4,11 g ($2 \cdot 10^{-2}$ M) en solution dans 20 cm^3 d'éther. L'agitation est maintenue 2 h à cette température. Le mélange réactionnel est alors hydrolysé sur 400 g d'eau glacée

acidulée par 25 cm³ d'HCl concentré. Après décantation, la phase aqueuse est extraite deux fois par 100 cm³ d'éther et les phases étherées réunies sont lavées à l'eau puis avec une solution aqueuse saturée de NH₄Cl et séchées (Na₂SO₄). Le produit brut (240 g) est chromatographié sur 720 g de silice (éluant : pentane (6 l) ; pentane à 1% d'éther (4 l) ; à 2% d'éther (4 l) ; à 3% et à 4% d'éther (4 l) ; à 5, 10 et 20% d'éther (2 l)). On isole ainsi 40 g de la cétone 101 d'une pureté (RMN) de 85 à 90% (Rdt:70 à 75%).

Bis (butyne-3' yl)-3,3 cyclopentanone 83

Dans un tricol de 2 l muni d'une agitation mécanique, d'une ampoule à brome et d'une arrivée d'azote on place 160 g (9 M) d'eau auxquels on ajoute 60 g (1 M) de KF anhydre et 650 cm³ de DMF. La cétone 101 33,2 g (0,1 M), mise en solution dans 200 cm³ de DMF est placée dans l'ampoule à brome et additionnée sous agitation en 30 min., en maintenant la température entre 20 et 25°. La réaction, suivie par chromatographie sur plaque, est achevée au bout de 30 à 35 h. Le mélange réactionnel est alors versé sur 4,25 l d'eau et extrait 7 fois par 400 cm³ de pentane. Après séchage (Na₂SO₄) le pentane est évaporé et la cétone 83 brute (≈ 20 g) est chromatographiée sur 200 g de silice (éluant : pentane - éther 90/10 (2 l) puis 85/15 (2 l)) puis distillée (Eb_{0,06} : 108 - 112°) (15,4 g) (Rdt:83%). (La cétone 83 est conservée à l'abri de l'air et utilisée rapidement).

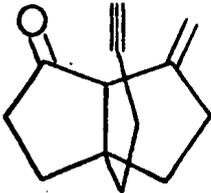
Spectre IR (film) (cm⁻¹) : 3300 (FF) ; 2950 (FF) ; 2120 (m) ; 1735 (FF) ; 1160 (F).

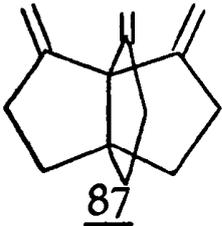
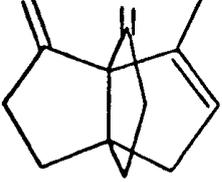
Spectre de RMN (CCl₄) : δ (ppm) : divers massifs de 0,9 à 2,4 ppm culminants à 1,78 et 2,0.

Diméthylène-8,9 [3.3.3] propellanone-2 (87)

Cyclisation thermique de la bis (butyne-3' yl)-3,3 cyclopentanone 83

La cétone 83 (12 g) est mise en solution dans 110 cm³ de décaline préalablement passée sur une colonne d'alumine basique (20 g - activité I). Les ampoules en verre pyrex préalablement décrites (voir p. 94) sont remplies avec 800 μl de cette solution, scellées sous vide et chauffées à 290° pendant 100 min. Après refroidissement les ampoules sont ouvertes, vidées et rincées deux fois à l'éther. Après évaporation de l'éther, la solution est chromatographiée sur 770 g de silice (éluant : pentane (2 l) ; pentane - éther 98/2 (2 l) ; 96/4 (1 l) ; 94/6 (1 l) ; 92/8 (1 l) ; 90/10 (3 l)). Sont éluées dans cet ordre : 0,76 g (6,3%) de méthyl-8 méthylène-9 [3.3.3] propellène-7 one-2 (88) ; 7,6 g (63%) de diméthylène-8,9 [3.3.3] propellanone-2 (87) et 0,080 g (≈ 1%) de (butyne-3' yl)-3a méthylène-6 cis perhydropentalènone-1 (84). Les caractéristiques spectrales des cétones de cyclisation 84, 87 et 88 sont rassemblées ci-dessous.

 <p style="text-align: center;"><u>84</u></p>	<p>IR (CCl₄) (cm⁻¹) : 3300 (F) ; 3090 (f) ; 2070 (f) ; 1740 (FF) ; 1650 (m) ; 900 (F).</p> <p>RMN (CCl₄) : δ (ppm) : 1,83 (m) et 2,05 à 2,70 (m) (14H) ; 4,92 (m) et 5,07 (m) (2H).</p> <p>Masse : M⁺ : 188,119 (C₁₃H₁₆O : 188,120) ; 160 ; 145 ; 131 ; 117 ; 105 ; 93 ; 91.</p>
--	--

 <p style="text-align: center;"><u>87</u></p>	<p>IR (CCl₄) (cm⁻¹) : 3100 (f) ; 1740 (FF) ; 1655 (m) ; 900 (F).</p> <p>RMN (CCl₄) : δ (ppm) : 1,75 (m) et 2,35 (m)(6H) et (6H) ; 4,89 et 5,13 (t) (J = 2 Hz) (2H) et (2H).</p> <p>Masse : 188,119 (C₁₃H₁₆O : 188,120) ; 160 ; 146 ; 132 ; 117 ; 104 ; 91 ; 77.</p>
 <p style="text-align: center;"><u>88</u></p>	<p>IR (CCl₄) (cm⁻¹) : 3075 (f) ; 3030 (m) ; 1730 (FF) ; 1645 (m) ; 900 (F) ; 865 (F).</p> <p>RMN (CCl₄) : δ (ppm) : 2 massifs culminants à 1,71 et 2,30 (13H) ; 4,89 (m) (1H) ; 5,15 (m) (2H).</p> <p>Masse : M⁺ : 188</p>

Butyl-3a méthylène-6 cis perhydropentalènone-1

Butyl-3 (triméthylsilyl-4' butyne-3' yl)-3 cyclopentanone

Pour la préparation du dibutyl cuprate de lithium voir (123).

Dans un tricol de 100 cm³ muni d'une agitation magnétique, d'une ampoule à brome avec arrivée d'argon et d'un bouchon à jupe rabattable sont introduits 500 mg (2,5 · 10⁻³ M) de CuI et 20 cm³ d'éther anhydre. A la suspension refroidie à -30° sont ajoutés goutte à goutte et sous agitation 22 cm³ de nBuLi 2,3N (5 · 10⁻³ M). Au bout d'une demie-heure sont ajoutés en 5 min. 410 mg de (triméthylsilyl-4' butyne-3' yl)-3 cyclopentène-2 one 100 en solution dans 5 cm³ d'éther anhydre. Après 1 h d'agitation on hydrolyse avec 100 cm³ d'HCl 0,6N. Après décantation la phase aqueuse est extraite deux fois par 100 cm³ d'éther, et les phases organiques réunies sont lavées à l'eau puis avec une solution saturée de chlorure d'ammonium et séchées (Na₂SO₄).

Butyl-3 (butyne-3' yl)-3 cyclopentanone 103

La fonction acétylénique de la cétone précédente est régénérée dans les conditions décrites pour la cétone 83 (p.116) et la cétone 103 est purifiée par chromatographie sur colonne de silice (100 g par g de produit). On obtient 214 mg (56% par rapport à 100) de la cyclopentanone 103 dont les caractéristiques spectrales sont les suivantes :

IR (CDCl₃) (cm⁻¹) : 3290 (m) ; 2110 (f f) ; 1725 (FF).

RMN (CDCl₃) : δ (ppm) : massifs de 0,8 à 2,5 ppm culminant à 0,80 ; 1,30 ; 1,80 ; 1,94 ; 2,10.

Butyl-3a méthylène-6 cis perhydropentalènone-1

Cette cétone n'a pu être isolée pure, faute d'un échantillon suffisant de thermolysat. 20 μl de butyl-3 (butyne-3' yl)-3 cyclopentanone 103 en solution dans 180 μl de décaline sont chauffés à 295° pendant 50 min. dans une ampoule en verre pyrex scellée sous vide. La conversion de la cétone 103 est alors totale. Les produits de cyclisation sont isolés par CPV (colonne OV210 de 4 m, t four : 150° ; d_{H₂} : 60 cm³/min.). Les caractéristiques spectrales du liquide isolé en CPV indiquent qu'il s'agit du mélange du produit de cyclisation attendu et de son isomère à double liaison endocyclique conjuguée avec le carbonyle. Leur proportion n'a pu être précisée.

Spectre IR (CDCl₃) (cm⁻¹) : 1745 (FF) ; 1715 (FF) ; 1660 (FF) ; 890 (m).

Spectre de RMN (CDCl₃) : δ (ppm) : massifs culminants à 0,90 et 1,25 ppm ;
2,0 (singulet élargi de méthyle sur double liaison ;
4,9 et 5,05 (multiplets des protons éthyléniques exocycliques).

[3.3.3] propellatrione-2,8,9 (107)

Note : Les diverses ozonolyses ont été conduites dans un appareillage décrit par Rubin (129) et dont le volume permet de préparer 30 cm³ d'une solution saturée d'ozone dans CH₂Cl₂. Le titre molaire des solutions variant beaucoup avec la température, celle-ci doit être soigneusement contrôlée (à -78° : 0,04 M/l ; à -95° : 0,06 M/l).

L'appareillage d'ozonolyse contenant 30 cm³ de CH₂Cl₂ anhydre (129) est refroidi à -92/-95° dans un bain acétone/N₂ liquide, et le chlorure de méthylène saturé d'ozone par bullage d'un courant d'oxygène ozoné. Au bout de 30 min. la couleur (bleu foncé) de la solution n'évolue plus et le bullage est arrêté. L'appareil est sommairement purgé à l'azote. On ajoute 142 mg de pyridine (1,8.10⁻³ M) à la solution d'ozone et dans le second ballon de l'appareil on place 140 mg (7,5.10⁻⁴ M) de la diènone 87 en solution dans 5 cm³ de CH₂Cl₂ anhydre. La solution d'ozone est alors refoulée d'un ballon dans l'autre au goutte à goutte et sous agitation, jusqu'à ce que la décoloration ne soit plus instantanée (ce qui correspond à un apport exactement stoechiométrique d'ozone). On laisse revenir à température ordinaire puis l'on évapore le solvant. La trione 107 est isolée par une suite de cristallisations fractionnées et recristallisée dans CH₂Cl₂. Elle forme spontanément de gros monocristaux (plusieurs mm³). (Fus. \approx 253° avec décomposition). A partir de 140 mg de diènone 87 on isole 75 mg de trione 107 (Rdt: 50%).

Spectre IR (CDCl₃) (cm⁻¹) : 2945 (f) ; 2870 (ff) ; 1785 (FF) ; 1720 (F) ;
1220 (F) ; 1100 (FF) ; 1070 (m) ; 990 (f).

Spectre de RMN (CDCl₃) : δ (ppm) : 1,96 ; 2,02 ; 2,07 ; 2,14 ; 2,24 ; 2,41 ;
2,51 ; 2,58 ; 2,63 ; 2,69.

Masse : M⁺ : 192 ; 193 ; 192 ; 168 ; 149 ; 137 ; 136 ; 135 ; 85 ; 83 ; 81 ; 57 ; 55.

Spectre de RX*

Un monocristal de taille convenable (0,3 x 0,4 x 0,4 mm) a été sélectionné et monté sur un diffractomètre Philips contrôlé par ordinateur (modèle PW1110). Les paramètres de la maille cristalline ont tout d'abord été déterminés : a = 8,514 Å ; b = 6,881 Å ; c = 15,964 Å ; $\alpha = 90^\circ$; $\beta = 101^\circ 46'$; $\gamma = 90^\circ$. Le système de cristallisation est monoclinique.

Les extinctions systématiques indiquent qu'il s'agit du groupe spatial P₂₁/C, les symétries possibles d'un tel système étant :

$$\begin{array}{ll} x, y, z & -x, -y, z \\ -x, 1/2+y, 1/2-z & x, 1/2-y, 1/2+z \end{array}$$

* Ce travail a été effectué par M. T. PRANGER dans le Laboratoire de cristallographie (Directrice : Mme C. PASCARD) de l'Institut de Chimie des Substances Naturelles du C.N.R.S. à Gif s/ Yvette.

Le volume de la maille élémentaire indique (en supposant une densité vraisemblable) qu'il n'y a qu'une seule molécule dans l'unité asymétrique. Il y a donc 4 molécules dans la maille.

Dans un deuxième stade, 1846 réflexions ont été mesurées et enregistrées sur bande magnétique. Le traitement mathématique a été fait au Centre de Calcul du C.N.R.S. (CIRCE - Orsay). Dans un premier temps les facteurs de structure observés ont été calculés en appliquant 4 corrections de polarisation et de Lorentz aux taches mesurées (F_0). Dans un deuxième temps, les facteurs de structure normalisés (E) ont été obtenus. La structure a été résolue par les méthodes directes (130). L'addition symbolique de départ utilise les phases suivantes :

$$\begin{array}{ll} \text{origine : } 1, 5, 7 & \varphi = 0 \\ & 2, 3, -14 \quad \varphi = 0 \\ & 5, 0, -6 \quad \varphi = 0 \end{array}$$

cinq symboles supplémentaires ont été choisis :

$$0, 6, 2 \quad 3, 5, -3 \quad 3, 3, -13 \quad 2, 2, -15 \quad 1, 6, 2$$

Un développement de l'addition symbolique par le programme MULTAN (131) permet d'approcher les phases correspondant aux 500 facteurs de structure les plus élevés, et une synthèse de Fourier permet de repérer des maxima de densité correspondant à l'ensemble des atomes (plus deux pics parasites).

Une procédure de recyclage des phases, à partir des coordonnées atomiques précédentes améliore ces positions et révèle l'ensemble de la molécule (atomes de carbone et d'oxygène seulement).

L'affinement des positions atomiques est alors entrepris par la méthode des diagonalisations de matrices en adoptant pour chaque atome non hydrogène un facteur de température isotrope. Le rapport R des positions de taches observées et calculées est de 9,4% en fin de convergence.

$$R = \frac{|F_0 \text{ calc} - F_0 \text{ obs}|}{F_0 \text{ obs}}$$

A ce stade :

- Une synthèse de Fourier différente permet de révéler les positions de 11 maxima (densité électronique : $\sim 1e/\text{\AA}^3$) correspondant à des hydrogènes. Le 12ème hydrogène est introduit manuellement à sa position théorique ;
- Deux cycles d'affinement isotrope permettent d'atteindre une valeur de $R = 6,3\%$;
- En tenant compte des facteurs de température anisotropes pour les atomes autres que H et des facteurs de température isotropes égaux à ceux des carbones qui les portent pour les hydrogènes la valeur de R tombe à 4,7% ;
- Après deux nouveaux cycles d'affinement on obtient les distances et les angles entre atomes avec une assez bonne précision (10^{-2}\AA et $\pm 0,1^\circ$). Ces valeurs sont réunies dans le tableau 1, et l'aspect général de la tricétone 107 est illustré par la figure représentant chaque atome par un ellipsoïde englobant 50% de la densité électronique de chaque atome (programme ORTEP) (voir p. 66).

Tableau I. - Angles et distances dans la trione 107

Distances (Å)			Angles (degrés)				
(1) - C (2)	1,537	O - O'	3,251	C (2) - C (1) - C (5)	106,2	C (5) - C (6) - H (6)	113,6
(1) - C (5)	1,523	O - O''	3,218	C (2) - C (1) - C (8)	112,7	C (7) - C (6) - H (6)	108,9
(1) - C (8)	1,534	O' - O''	3,189	C (2) - C (1) - C (9)	112,3	C (7) - C (6) - H (6)	114,1
(1) - C (9)	1,534			C (5) - C (1) - C (8)	106,5	H (6) - C (6) - H (6)	107,2
(2) - C (3)	1,510			C (5) - C (1) - C (9)	106,6	C (1) - C (9) - C (10)	107,7
(2) - O	1,201			C (8) - C (1) - C (9)	111,9	C (1) - C (9) - O''	125,4
(3) - C (4)	1,515			C (1) - C (2) - C (3)	107,7	C (10) - C (9) - O''	126,9
(4) - C (5)	1,540			C (1) - C (2) - O	124,9	C (9) - C (10) - C (11)	105,9
(3) - H (3)	1,039			C (3) - C (2) - O	127,4	C (9) - C (10) - H (10)	107,8
(3) - H (3)	0,954			C (2) - C (3) - C (4)	106,0	C (9) - C (10) - H (10)	104,5
(4) - H (4)	1,015			C (2) - C (3) - H (3)	104,6	C (11) - C (10) - H (10)	113,8
(4) - H (4)	1,031			C (2) - C (3) - H (3)	106,1	C (11) - C (10) - H (10)	110,3
(5) - C (6)	1,539			C (4) - C (3) - H (3)	111,4	H (10) - C (10) - H (10)	113,7
(5) - C (11)	1,539			C (4) - C (3) - H (3)	117,0	C (5) - C (11) - C (10)	105,0
(6) - C (7)	1,522			H (3) - C (3) - H (3)	110,7	C (5) - C (11) - H (11)	110,7
(6) - H (6)	1,083			C (3) - C (4) - C (5)	105,1	C (5) - C (11) - H (11)	111,5
(6) - H (6)	1,003			C (3) - C (4) - H (4)	108,1	C (10) - C (11) - H (11)	108,8
(7) - H (7)	0,955			C (3) - C (4) - H (4)	111,3	C (10) - C (11) - H (11)	112,5
(7) - H (7)	1,042			C (5) - C (4) - H (4)	106,4	H (11) - C (11) - H (11)	108,3
(7) - C (8)	1,507			C (5) - C (4) - H (4)	112,7		
(9) - O''	1,201			H (4) - C (4) - H (4)	112,9		
(9) - C (10)	1,510			C (1) - C (5) - C (4)	104,8		
(10) - C (11)	1,526			C (1) - C (5) - C (6)	105,0		
(10) - H (10)	0,942			C (1) - C (5) - C (11)	104,8		
(10) - H (10)	1,033			C (4) - C (5) - C (6)	112,7		
(11) - H (11)	1,043			C (4) - C (5) - C (11)	114,1		
(11) - H (11)	0,947			C (6) - C (5) - C (11)	114,1		
				C (6) - C (7) - C (8)	106,0		
				C (1) - C (8) - C (7)	107,9		
				C (1) - C (8) - O'	124,9		
				C (7) - C (8) - O'	127,2		
				C (6) - C (7) - H (7)	116,1		
				C (6) - C (7) - H (7)	110,8		
				C (8) - C (7) - H (7)	111,6		
				H (7) - C (7) - H (7)	106,7		
				C (5) - C (6) - C (7)	105,1		
				C (5) - C (6) - H (6)	107,7		

cart par rapport au plan moyen d'un cycle (Å) :

	0,0412
1	0,0784
2	0,0116
3	-0,1370
4	0,2253
5	-0,1545

Tableau I. - Angles et distances dans la trione 107

Distances (Å)			Angles (degrés)				
(1) - C (2)	1,537	O - O'	3,251	C (2) - C (1) - C (5)	106,2	C (5) - C (6) - H (6)	113,6
(1) - C (5)	1,523	O - O"	3,218	C (2) - C (1) - C (8)	112,7	C (7) - C (6) - H (6)	108,9
(1) - C (8)	1,534	O' - O"	3,189	C (2) - C (1) - C (9)	112,3	C (7) - C (6) - H (6)	114,1
(1) - C (9)	1,534			C (5) - C (1) - C (8)	106,5	H (6) - C (6) - H (6)	107,2
(2) - C (3)	1,510			C (5) - C (1) - C (9)	106,6	C (1) - C (9) - C (10)	107,7
(2) - O	1,201			C (8) - C (1) - C (9)	111,9	C (1) - C (9) - O"	125,4
(3) - C (4)	1,515			C (1) - C (2) - C (3)	107,7	C (10) - C (9) - O"	126,9
(4) - C (5)	1,540			C (1) - C (2) - O	124,9	C (9) - C (10) - C (11)	105,9
(3) - H (3)	1,039			C (3) - C (2) - O	127,4	C (9) - C (10) - H (10)	107,8
(3) - H (3)	0,954			C (2) - C (3) - C (4)	106,0	C (9) - C (10) - H (10)	104,5
(4) - H (4)	1,015			C (2) - C (3) - H (3)	104,6	C (11) - C (10) - H (10)	113,8
(4) - H (4)	1,031			C (2) - C (3) - H (3)	106,1	C (11) - C (10) - H (10)	110,3
(5) - C (6)	1,539			C (4) - C (3) - H (3)	111,4	H (10) - C (10) - H (10)	113,7
(5) - C (11)	1,539			C (4) - C (3) - H (3)	117,0	C (5) - C (11) - C (10)	105,0
(6) - C (7)	1,522			H (3) - C (3) - H (3)	110,7	C (5) - C (11) - H (11)	110,7
(6) - H (6)	1,083			C (3) - C (4) - C (5)	105,1	C (5) - C (11) - H (11)	111,5
(6) - H (6)	1,003			C (3) - C (4) - H (4)	108,1	C (10) - C (11) - H (11)	108,8
(7) - H (7)	0,955			C (3) - C (4) - H (4)	111,3	C (10) - C (11) - H (11)	112,5
(7) - H (7)	1,042			C (5) - C (4) - H (4)	106,4	H (11) - C (11) - H (11)	108,3
(7) - C (8)	1,507			C (5) - C (4) - H (4)	112,7		
(9) - O"	1,201			H (4) - C (4) - H (4)	112,9		
(9) - C (10)	1,510			C (1) - C (5) - C (4)	104,8		
(10) - C (11)	1,526			C (1) - C (5) - C (6)	105,0		
(10) - H (10)	0,942			C (1) - C (5) - C (11)	104,8		
(10) - H (10)	1,033			C (4) - C (5) - C (6)	112,7		
(11) - H (11)	1,043			C (4) - C (5) - C (11)	114,1		
(11) - H (11)	0,947			C (6) - C (5) - C (11)	114,1		
				C (6) - C (7) - C (8)	106,0		
				C (1) - C (8) - C (7)	107,9		
				C (1) - C (8) - O'	124,9		
				C (7) - C (8) - O'	127,2		
				C (6) - C (7) - H (7)	116,1		
				C (6) - C (7) - H (7)	110,8		
				C (8) - C (7) - H (7)	111,6		
				H (7) - C (7) - H (7)	106,7		
				C (5) - C (6) - C (7)	105,1		
				C (5) - C (6) - H (6)	107,7		

cart par rapport au plan moyen d'un cycle (Å) :

	0,0412
1	0,0784
2	0,0116
3	-0,1370
4	0,2253
5	-0,1545

Méthylène-9 [3.3.3] propellanedione-2,8 (106)

L'ozonolyse est conduite comme précédemment (voir p. 118), mais la quantité de pyridine ajoutée est 10 fois plus importante. Après évaporation du solvant la trione 107 formée dans la réaction peut être isolée par cristallisation fractionnée (Rdt:20 à 30%). L'ènedione est ensuite isolée par chromatographie sur plaque de silice (éluant : éther) ou par sublimation à 70 - 80° sous 0,1 mm de Hg. A partir de 140 mg ($7,5 \cdot 10^{-4}$ M) de diènone 87 on obtient 28 à 40 mg (Rdt:20 à 30%) de l'ènedione 106 d'une pureté de 95% environ.

Spectre IR (CDCl_3) (cm^{-1}) : 2940 (m) ; 2860 (m) ; 1755 (FF) ; 1705 (F) ; 1640 (f f) ; 1225 (m) ; 1120 (FF).

Spectre de RMN (CDCl_3) : δ (ppm) : deux massifs centrés à 1,92 et 2,40 (12H) ; 4,93 et 5,42 (t) (J = 2 Hz) (1H) et (1H).

Triméthylène-2,8,9 [3.3.3] propellane 105

Dans un tricol de 100 cm^3 surmonté d'un réfrigérant avec garde à CaCl_2 et muni d'un bouchon à jupe rabattable avec arrivée d'argon et d'une agitation magnétique on suspend 2,36 g ($6,6 \cdot 10^{-3}$ M) de bromure de méthyltriphenylphosphonium dans 12 cm^3 d'éther diisopropylique auquel on ajoute à la seringue 3,3 cm^3 ($6 \cdot 10^{-3}$ M) d'une solution 1,82N de tertioamylate de sodium dans le benzène. On agite pendant 30 min. à température ordinaire puis l'on refroidit à 0° avant d'ajouter à la seringue la cétone 87 (570 mg ; $3 \cdot 10^{-3}$ M) en solution dans 2,5 cm^3 de benzène et 3 cm^3 d'éther diisopropylique. Après 15 min. d'agitation à 0° on porte au reflux pendant 1 h 30. On s'assure de la totale conversion de la cétone 87 par chromatographie sur plaque analytique avant d'hydrolyser le mélange réactionnel avec 2 cm^3 d'une solution saturée d'acide oxalique. On ajoute ensuite Na_2SO_4 en quantité suffisante pour absorber l'eau et l'on filtre. Les solvants sont soigneusement distillés sous vide partiel statique afin de limiter au maximum l'entraînement du triène 105 et celui-ci est chromatographié sur colonne de silice (100 g/g ; éluant : pentane). On obtient 539 mg (Rdt:94%) du triène 105 sous forme d'un solide blanc amorphe.

Spectre IR (film) (cm^{-1}) : 3080 (F) ; 1660 (F) ; 895 (FF).

Spectre de RMN (CDCl_3) : δ (ppm) : 1,60 (m) (6H) ; 2,30 (m) (6H) ; 4,8 (t) (J = 2 Hz) (6H).

Masse : M^+ = 186 ; 174 ; 164 ; 151 ; 139 ; 103.

Produits de cyclopropanation du triméthylène-2,8,9 [3.3.3] propellane 105

Dans un ballon tricol de 50 cm^3 muni d'un réfrigérant surmonté d'une garde à CaCl_2 , d'une ampoule à brome avec arrivée d'argon, d'un bouchon à jupe rabattable et d'une agitation magnétique on place 310 mg ($1,67 \cdot 10^{-3}$ M) du triène 105 et 1 cm^3 de benzène, tandis que l'ampoule à brome est chargée avec 5,5 cm^3 d'une solution benzénique à 400 g/l d'iodure de méthylène ($8,3 \cdot 10^{-3}$ M). Après avoir purgé le montage à l'argon, on ajoute dans le ballon, à la seringue, 5,25 cm^3 d'une solution benzénique 1,43 molaire de diéthylzinc ($7,5 \cdot 10^{-3}$ M). La solution de CH_2I_2 est ensuite additionnée goutte à goutte en 15 min. dans le ballon chauffé à 50 - 60°. A la fin de l'addition le courant d'argon est remplacé par un lent courant d'air sec. Le chauffage est arrêté quand le triène a disparu (~ 2 à 3 h), et le mélange

réactionnel est hydrolysé par 20 cm³ d'acide chlorhydrique 1N. Après décan-
tation et extraction de la phase aqueuse par deux fois 5 cm³ de pentane, les
phases organiques réunies sont lavées à l'eau, puis avec une solution saturée
de NaCl et séchées (Na₂SO₄). Le pentane est distillé sous pression atmosphé-
rique, le benzène et l'iodure d'éthyle formé dans la réaction sous 200 mm de
Hg (vide statique). CH₂I₂ en excès est ensuite évaporé à 85 - 90° sous 20 mm.
Le résidu est chromatographié sur colonne de silice (300 g/g ; éluant : pentane).
Les produits de tri, di et monocyclopropanation sont élués dans cet ordre, mais
les fractions intermédiaires sont aussi importantes que celles contenant les
composés 115, 114 et 113 purs. Le poids total des différentes fractions est de
317 mg et la proportion des produits déterminée par RMN est 115 : 29% ; 114 :
44% ; 113 : 24% ; 105 : 3%. Le rendement global atteint 88%. Les caractéris-
tiques spectrales des différents composés sont indiquées dans le tableau II.

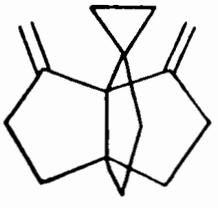
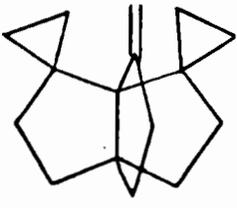
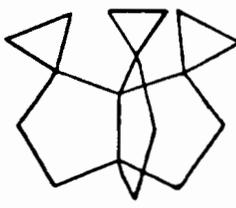
	 <u>113</u>	 <u>114</u>	 <u>115</u>
RMN (CDCl ₃) (ppm)	0,35 (m) (2H) 0,46 (m) (2H) 1,55 (m) (8H) 2,17 (m) (4H) 4,8 (m) (4H)	0,28 (m) (4H) 0,44 (m) } (4H) 0,50 (m) } 1,58 (m) (10H) 2,22 (m) (2H) 4,71 } (2H) 4,78 }	0,20 (m) (6H) 0,47 (m) (6H) 1,52 (m) (12H)
IR Solution dans CDCl ₃ ν (cm ⁻¹)	3060 (m) 1650 (F) 1030 (m) 1015 (m)	3060 (m) 1640 (m) 1035 (m) 1015 (m)	3070 (m) 3050 (m) 1045 (m) 1020 (F)
UV (cyclohexane) λ _{max} (ε) mμ	228 (109)	220 (60) 261 (épaule.) (7,9) 275 (épaule.) (4,1) 285 (épaule.) (2,9)	219 (71) 261 (épaule.) (10,5) 275 (épaule.) (10,5) 285 (épaule.) (8,0)
Masse	M ⁺ : 200 ; 185 ; 172 ; 171 ; 91	M ⁺ : 214 ; 199 ; 186 ; 185 ; 91	M ⁺ : 228 ; 213 ; 200 ; 199 ; 159 ; 91

Tableau II. - Caractéristiques spectrales des composés spiraniques 113, 114 et 115

Spectres photoélectroniques

Les différents composés étudiés ont tous été introduits à l'état solide dans le spectrophotomètre, à l'aide d'une canne d'introduction dont la température a été ajustée pour tenir compte de leurs facilités de sublimation respectives. Après enregistrement, le spectre de chaque composé est étalonné en lui superposant les spectres photoélectroniques de deux gaz rares (Néon : doublet à $-15,94$ et $-15,76$ eV ; Argon : $-13,42$ et $-12,14$ eV) dont les systèmes d'introduction sont prévus d'origine sur l'appareil.

Les quatre potentiels d'ionisations des gaz rares sont reportés en ordonnée, puis on trace les parallèles à l'axe des abscisses passant par chacune de ces quatre valeurs ; son intersection avec la verticale passant par le milieu du pic qui lui correspond définit un point. Les quatre points ainsi obtenus sont alignés. On les joint par la droite d'étalonnage sur laquelle seront lus tous les autres potentiels d'ionisation de la manière suivante :

a) Potentiel d'ionisation vertical : Il correspond à la transition la plus probable. On détermine donc le sommet du pic. Par ce point on mène la parallèle à l'axe des ordonnées, qui coupe la droite d'étalonnage en point d'ordonnée y . La valeur y de l'ordonnée est le potentiel d'ionisation vertical cherché.

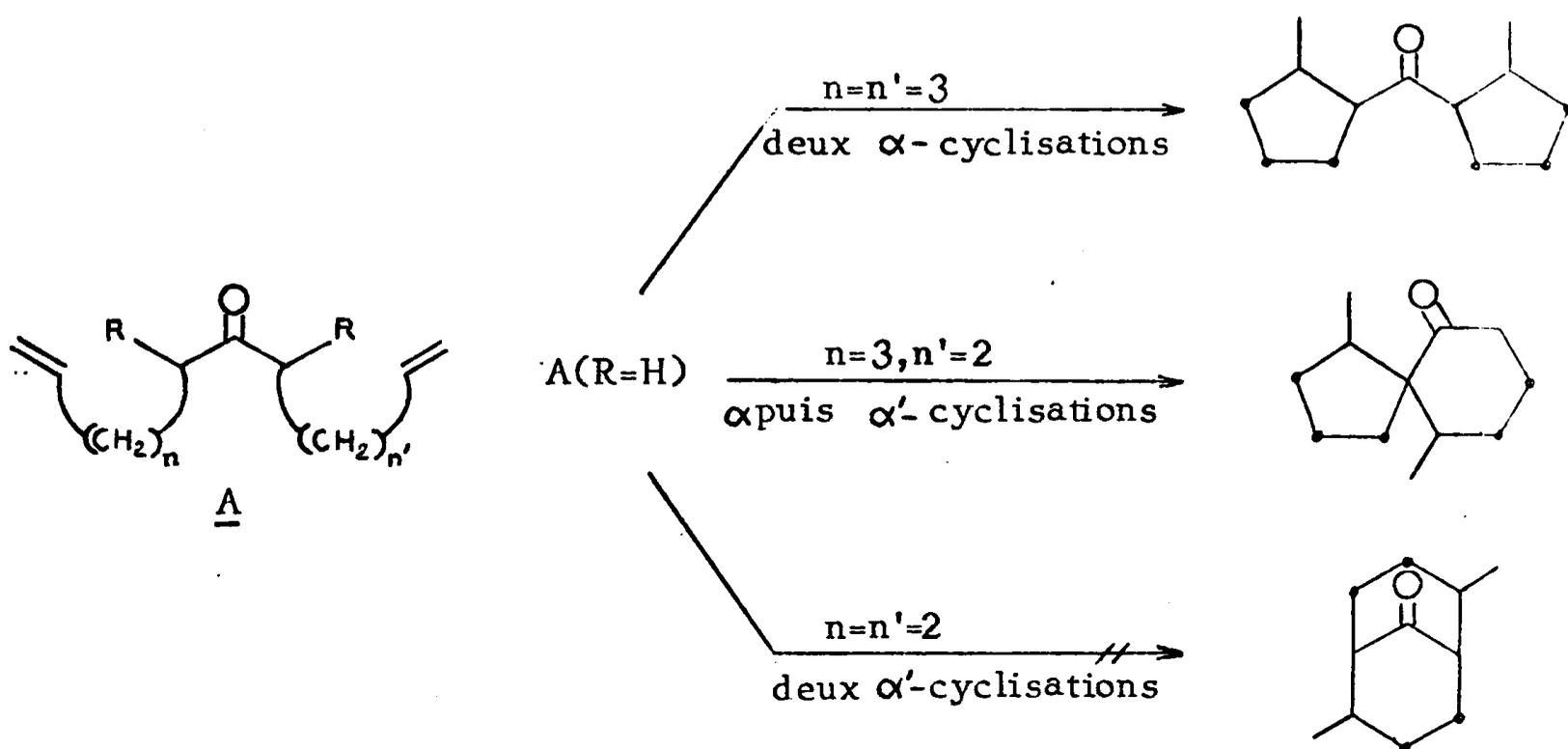
b) Potentiel d'ionisation adiabatique : Chaque signal du spectre se compose d'une partie ascendante, suivie d'un ou plusieurs sommets puis d'une partie descendante. En l'absence d'émission, la plume de l'enregistreur parcourt la ligne de base. On recherche la pente moyenne de la partie ascendante du signal, que l'on matérialise par une droite dont l'intersection avec la ligne de base définit un point de coordonnées x_1 (abscisse), y_1 (ordonnée). Le point situé sur la droite d'étalonnage et possédant la même abscisse x_1 a une ordonnée y_2 dont la valeur est le potentiel d'ionisation adiabatique cherché.

CONCLUSION

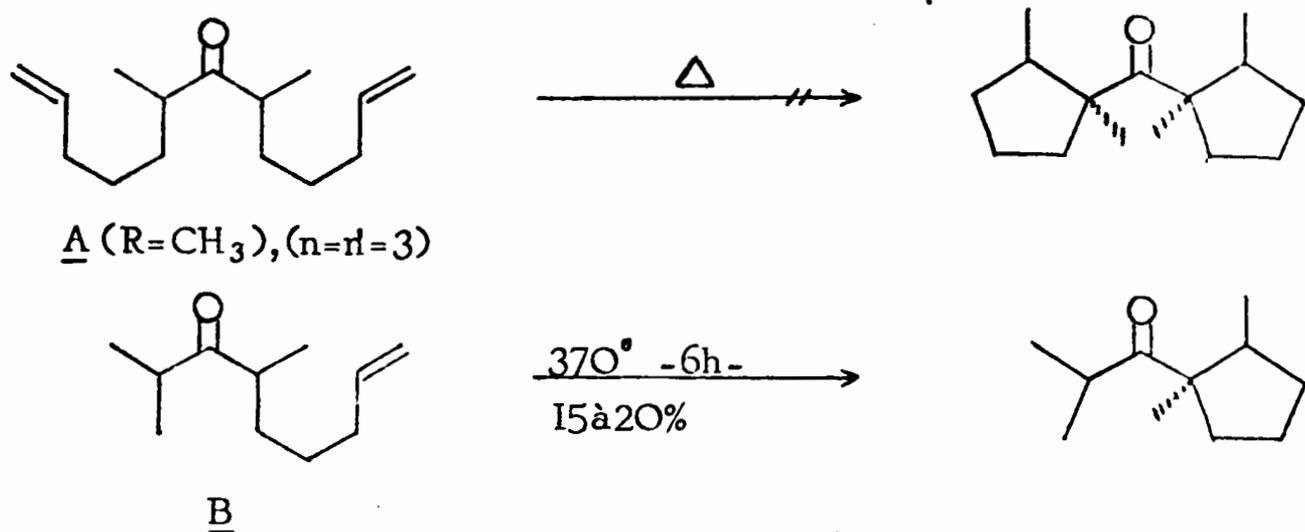
Dans le présent travail sont rapportés successivement la synthèse et le comportement thermique de diènonnes et diènediones variées, des di(butène-3' yl)-3,3 et di(butyne-3' yl)-3,3 cyclopentanones, ainsi que la synthèse à partir du produit d'isomérisation thermique de cette dernière de [3.3.3] propellanes dans lesquels les interactions "homo- et hyperconjugatives" sont mises en évidence par spectroscopie photoélectronique.

Première partie

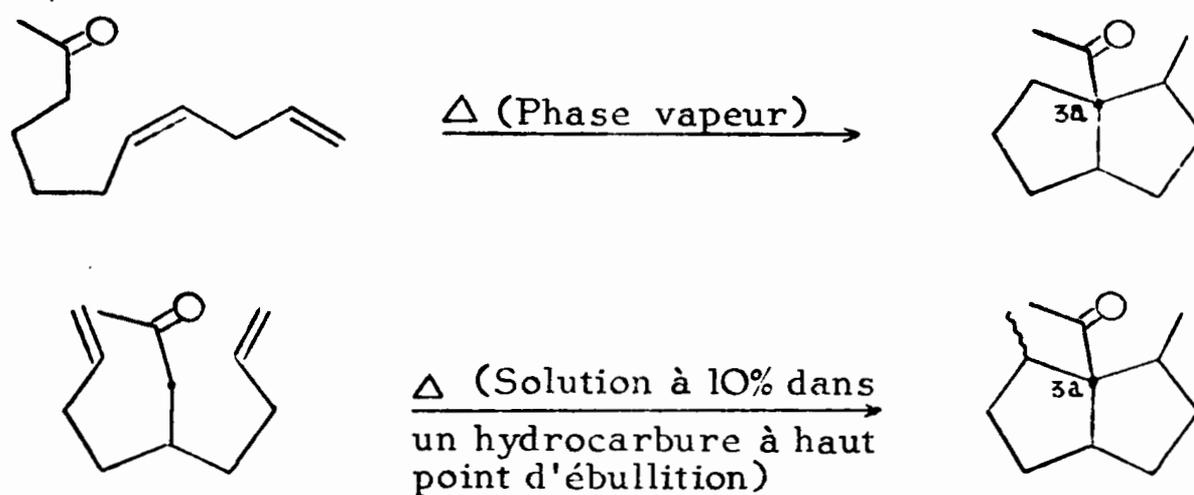
Dans le premier chapitre on examine tout d'abord les possibilités de double cyclisation thermique de diènonnes de type A ($R = H$; $n = 2, 3$; $n' = 2, 3$) et la compétition entre cyclisations en α et en α' du carbonyle,



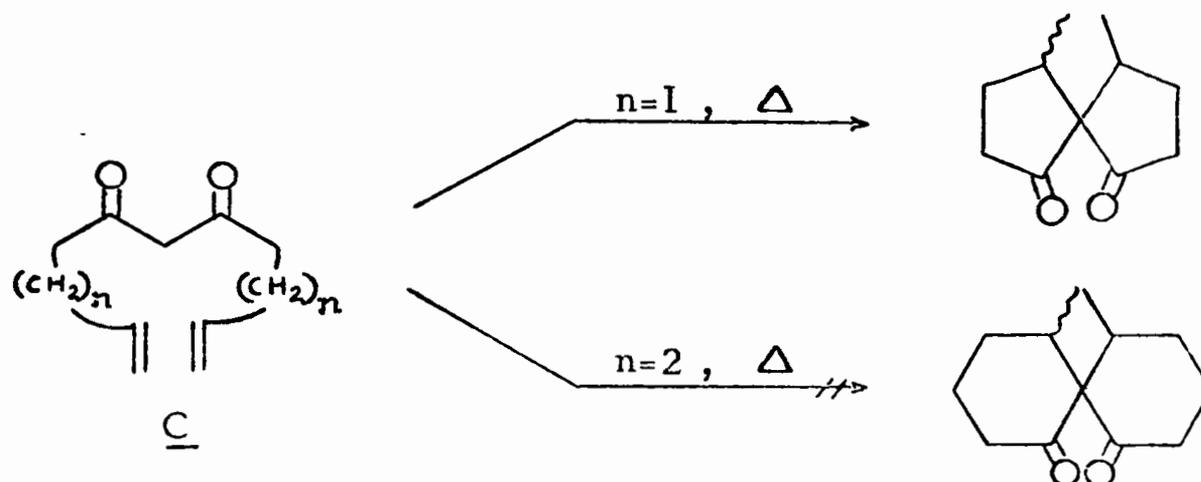
puis le cas d'une diènone difficilement énolisable (A, $R = CH_3$, $n = n' = 3$) dont on compare le comportement à celui de la cétone B.



Le deuxième chapitre expose la synthèse de deux acétyl-3a perhy-pentalènes à partir d'une diènone linéaire et d'une autre ramifiée. Pour cette dernière on montre que le chauffage en solution donne les meilleurs résultats.



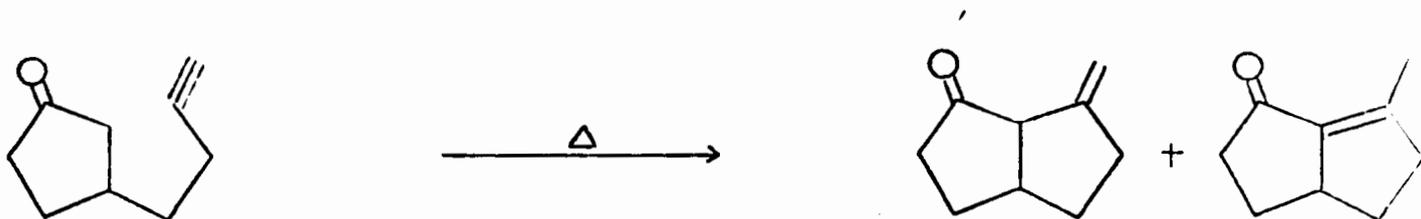
Le troisième chapitre expose la synthèse d'une diméthyl spiro [4.4] nonanedione-1,6 composé d'accès particulièrement difficile, à partir d'une diènedione énolesée (C, n = 1). L'accès, selon cette méthode, à la famille des spiro [5.5] undécanediones-1,7 s'est avéré impossible.



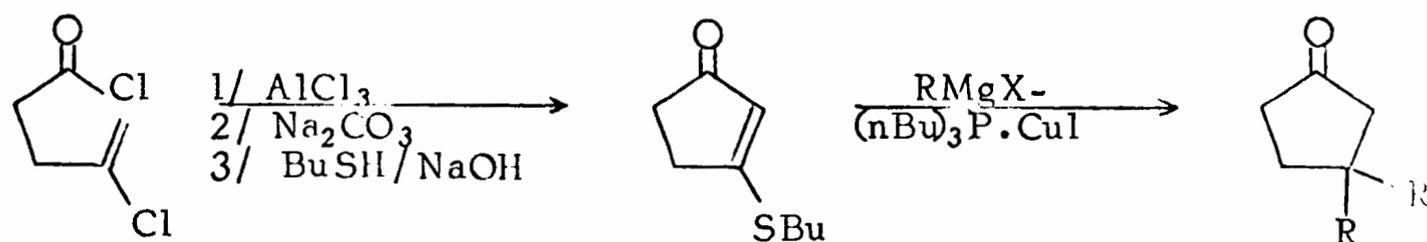
Deuxième Partie

Dans un premier chapitre sont exposés :

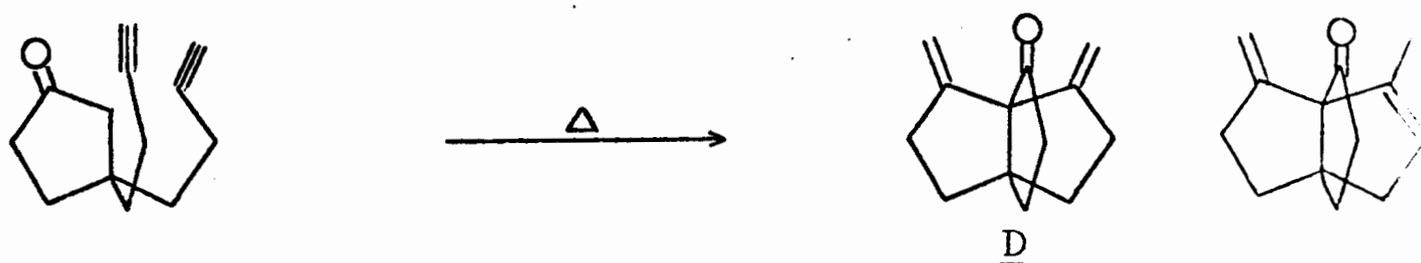
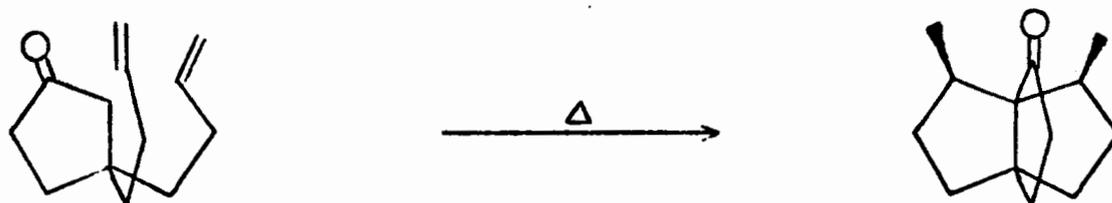
- une réaction modèle de cyclisation d'ynone pour laquelle on montre que le produit thermodynamique est l'énone bicyclique conjuguée, la méthylèneécétone étant le produit cinétique ;



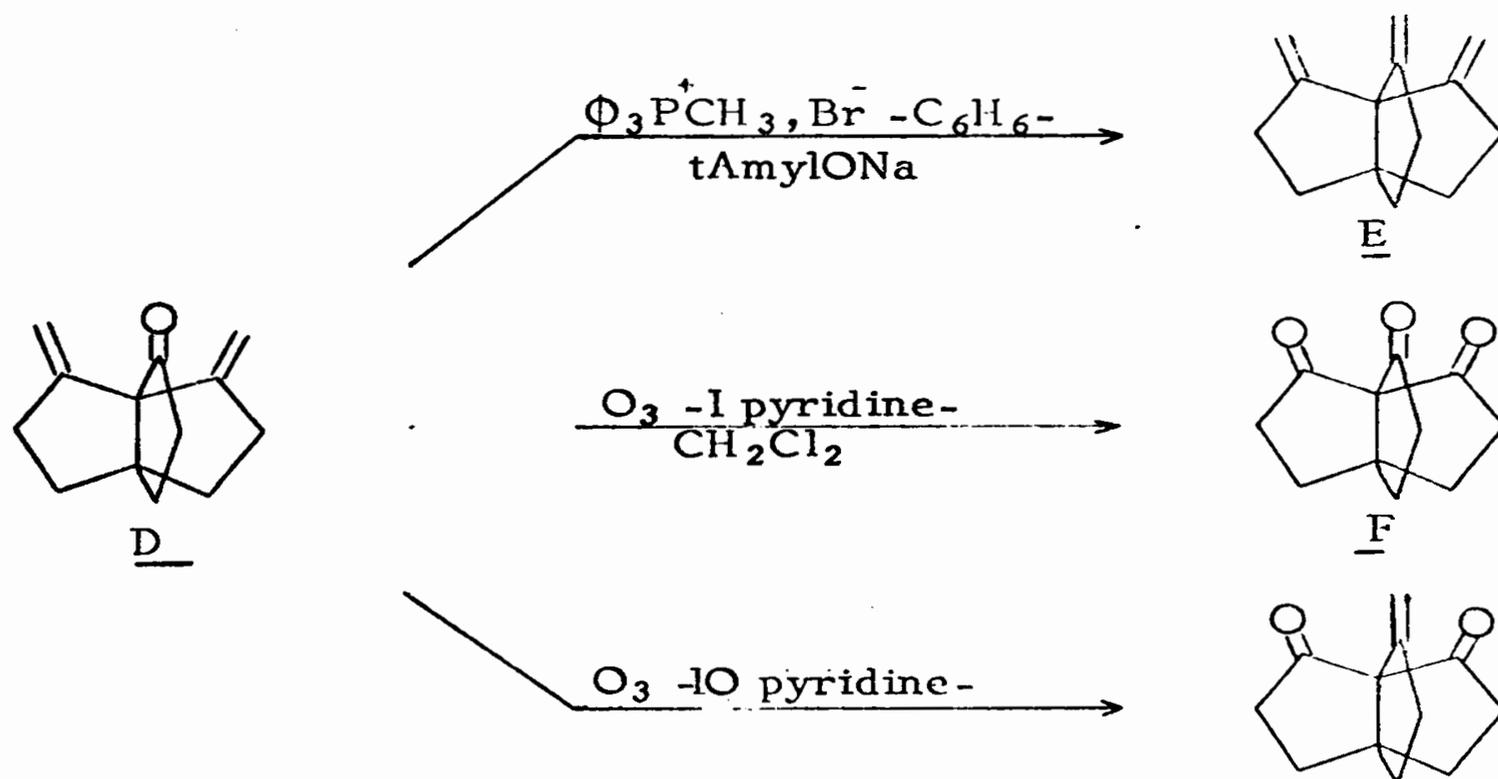
- deux méthodes générales, dont l'une originale, de synthèse de cyclopentanones disubstituées en 3 ;



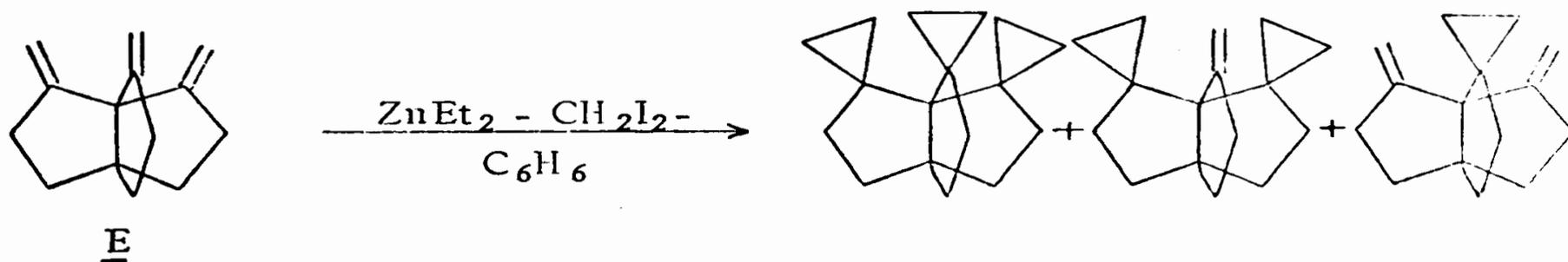
- le comportement thermique des di(butène-3' yl)-3,3 et di(butyne-3' yl)-3,3 cyclopentanones ainsi préparées qui conduit avec de bons rendements à des [3.3.3] propellanones substituées sur les trois cycles. Cette famille de composés étant d'un accès malaisé, cette méthode de synthèse s'avère très intéressante.



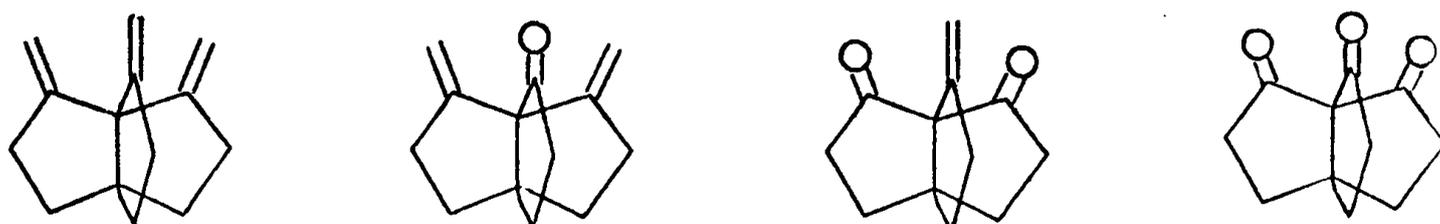
Dans le deuxième chapitre on expose la synthèse, à partir de la diènone D, de propellanes diversement fonctionnalisés en 2,8 et 9. Les paramètres structuraux de la triène F – déterminés par cristallographie de rayons X – sont discutés ; ils montrent que les cycles de la triène sont moins plissés que celui de la cyclopentanone au niveau des carbones sp_2 , ce qui tend à placer les carbonyles parallèlement les uns aux autres.



Par action du couple diéthylzinc - diiodométhane sur le triène F on a obtenu, avec un excellent rendement, un composé trispiranique dont les trois cyclopropanes sont très rapprochés, pouvant par là-même interagir fortement.



Dans le troisième chapitre on examine les spectres photoélectroniques des [3.3.3] propellanes comportant des groupements éthyléniques ou carbonyles en 2,8 et 9. Leur interprétation met en évidence l'existence d'interactions, tant à travers l'espace ("homoconjuguatives") – entre orbitales $\pi_{\text{C}=\text{C}}$ – qu'à travers les liaisons ("hyperconjuguatives") – entre



orbitales n des carbonyles ou entre orbitales n et $\pi_{C=C}$, et l'absence d'interactions entre orbitales $\pi_{C=C}$ et orbitales $\pi_{C=O}$ dont les énergies sont trop différentes ; les interactions à travers les liaisons sont les plus fortes. L'énergie totale des orbitales $\pi_{C=C}$ du triène \underline{E} fait apparaître une stabilisation d'environ 5kcal/M due à l'"homoconjugaison", tandis que pour la trione \underline{E} l'énergie totale des orbitales n fait apparaître une stabilisation d'environ 15 kcal/M due à l'"hyperconjugaison". Une tentative d'assignation des transitions UV de ces divers propellanes est donnée, qui s'appuie sur les potentiels d'ionisations mesurés par spectroscopie photo-électronique et sur l'ordre des orbitales moléculaires déterminé par des calculs Ab initio.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) P. LE PERCHEC, F. ROUESSAC et J.M. CONIA - Bull. Soc. chim., 1967, 818.
- 2) P. LE PERCHEC, F. ROUESSAC et J.M. CONIA - Bull. Soc. chim., 1967, 826.
- 3) O. EISENSTEIN et NGUYEN TRONG ANH - Bull. Soc. chim., 1973, 2723.
- 4) a) G. MOINET, J. BROCARD et J.M. CONIA - Tetrahedron Letters, 1972, 4461 ; b) J. BROCARD, G. MOINET et J.M. CONIA - Bull. Soc. Chim., 1973, 1711.
- 5) J.M. CONIA - Bull. Soc. chim., 1968, 3057 ; J.M. CONIA et P. LE PERCHEC - Synthesis, 1975, 1 ; J.M. CONIA - J. Pure and Applied Chemistry, Boston, Vol. 1, 1971, 219.
- 6) S. RAJAGOPALAN et P.V. RAMAN - Org. Synth., Coll. Vol. III, p. 425
- 7) R.M. LUKES, G.I. POOS et L.H. SARETT - J. amer. chem. Soc., 1952, 74, 1401.
- 8) a) L.H. SMITH - Org. Synth., Coll. Vol. III, p. 793 ; b) M. MASANO et Y. NAKATANI - Agro. et Bio. Chemistry, 1962, 27, 40.
- 9) M. TAMURA et J. KOCHI - Synthesis, 1971, 303.
- 10) a) J.D. ROBERTS et R.E. Mc MAHON - Org. Synth., Coll. Vol. IV, p. 457 ; b) E.D.G. FRAM - Rec. Trav. Chim. Pays Bas, 1931, 50, 1125
- 11) R. BARRE et B. LADOUCEUR - Canad. J. Chem., 1949, 61.
- 12) a) J.M. CONIA - Bull. Soc. chim., 1956, 1044 ; b) A. HALLER et E. BAUER - Ann. Chim. et Phys., 1913, 29, 335 (8).
- 13) F. LEYENDECKER, G. MANDVILLE et J.M. CONIA - Bull. Soc. chim., 1970, 549.
- 14) C. RAPPE et W.H. SACHS - J. org. Chem., 1967, 32, 3700.
- 15) J.M. CONIA et F. LEYENDECKER - Bull. Soc. chim., 1967, 830.
- 16) J. TOULLEC et J.E. DUBOIS - Tetrahedron Letters, 1971, 3377.
- 17) R.B. TURNER, D.E. NETTLETON et R. FEREBEE - J. amer. chem. Soc., 1956, 78, 5923.
- 18) G. MARTIN - Ann. de Chim., 1959, 582 13 , [4], p.541.
- 19) H.O. HOUSE - Modern Synthetic Reactions, 2nd ed., W.A. Benjamin Inc ed., 1972, p. 602 - 604.
- 20) M. GOCMEN et G. SOUSSAN - J. Organometal. Chem., 1973, 61, 19.
- 21) H.O. HOUSE, W.L. RESPESS et G.M. WHITESIDES - J. org. Chem., 1966, 31, 3128.

- 22) A.I. VOGEL - A text-book of Practical Organic Chemistry, 3ème ed., 1962, p. 199.
- 23) K.B. WIBERG et K.A. SAEGBARTH - J. amer. chem. Soc., 1957, 79, 6256.
- 24) C.A. BURTON et M.D. CARRE - J. chem. Soc., 1963, 770.
- 25) L.F. FIESER et M. FIESER - Reagents for Organic Synthesis, Vol. 1, p. 546 ; F.J. WOLF et J. WEIJLARD - Org. Synth., Coll. Vol. IV, p. 124.
- 26) B.G. KOVALEN, M.P. DORMIDONTOVA, E.M. Al't MARK et A.A. SHAMSHURIN - Probl. Poluch. Poluprod. : Prom. Org. Sin., Akad. Nauk, SSSR, otd. Obshch. Tekh. Khim, 1967, 53 - 5 (Russ.) (Supply to Zhurnal Organiche koï Kimii), cf C.A. 1968, 68, 113993y.
- 27) J. WOLINSKY et W. BARKER - J. amer. chem. Soc., 1960, 82, 636 ; G.I. POOS, W.F. JOHNS et L.H. SARETT - J. amer. chem. Soc., 1955, 77, 1026 ; H.E. ESCHNAZI - U.S. Patent 2946, 823 - C.A., 1961, 55, 1480 ; R. LALANDE, J. MOULINES et J. DUBOUDIN - C. R. acad. Sci., 1962, 254, 1087.
- 28) C.F. HAUSER, T.W. BROOKS, M.L. MILES, M.A. RAYMOND et G.B. BUTLER - J. org. Chem., 1963, 28, 372.
- 29) J.W. BARRETT et R.P. LINSTED - J. chem. Soc., 1936, 611.
- 30) G.B. CLEMENT - J. org. Chem., 1972, 37, 2312.
- 31) J.M. CONIA et P. LE PERCHEC - Bull. Soc. chim., 1966, 273
- 32) R. BLOCH, J.-L. BOUKET et J.M. CONIA - ibid., 1969, 489.
- 33) P. BESLIN, R. BLOCH, G. MOINET et J.M. CONIA - ibid., 1969, 508.
- 34) A. HOREAU - C.R. acad. Sci., 1949, 228, 2039.
- 35) M.S. KARASCH et C.F. FUCHS - J. org. Chem., 1949, 9, 359.
- 36) C.R. HAUSER, F.W. SWAMER et J.T. ADAMS - Org. Reactions, Vol. VIII, 1954.
- 37) J.J. BLOOMFIELD - J. org. Chem., 1962, 27, 2742.
- 38) E.J. COREY et M. CHAYKOVSKY - J. amer. chem. Soc., 1962, 84, 866.
- 39) J.D. CONNOLLY et R.C. Mc GRINDLE - Chem. and Ind., 1965, 9, 379.
- 40) G.D. CHRISTIANSEN et D.A. LIGHTNER - J. org. Chem., 1971, 36, 948.
- 41) H. BUDZIKIEWICZ, C. DJERASSI et D.H. WILLIAMS - Mass spectrometry et Organic Compounds, 1967, p. 157.
- 42) H. GERLACH et W. MÜLLER - Angew. Int. Ed., 1972, 11, 1030.
- 43) H. GERLACH et W. MÜLLER - Helv., 1972, 55, 2277.
- 44) G. MANDVILLE, F. LEYENDECKER et J.M. CONIA - Bull. Soc. chim., 1973, 963.
- 45) W.S. EMERSON et R.I. LONGLEY Jr., - Org. Synth., Coll. Vol. IV, p. 302.
- 46) M. BARBIER et M.F. HUGEL - Bull. Soc. chim., 1961, 951.

- 47) G.B. KAUFMAN et L.A. TETER - Inorg. Synth., 1963, 7, 9.
- 48) A.I. VOGEL - A text book of Practical Organic Chemistry, 3ème éd., 1961, 174.
- 49) T. CUVIGNY et H. NORMANT - Bull. Soc. chim., 1968, 4990.
- 50) P.E. EATON et G.H. TEMME III - J. amer. chem. Soc., 1973, 95, 7508.
- 51) K.B. WIBERG et G.H. BURGMAIER - ibid., 1972, 94, 7396.
- 52) L.A. PAQUETTE, J.C. PHILIPS et R.E. WINGARD Jr., - ibid., 1971, 93, 4516 ; E. VOGEL et H.D. ROTH - Angew. Chem., 1964, 76, 145 ; H. GÜNTHER, H. SCHMICKLER, W. BREMSER, F.A. STRAUBE et E. VOGEL - Angew. Chem. Intern. Ed., 1973, 12, 570 ; M. SIMONETTA Accounts Chem. Res., 1974, 7, 345.
- 53) U. WEISS et J.M. EDWARDS - Tetrahedron Letters, 1968, 4885.
- 54) H.W. THOMSON - Tetrahedron Letters, 1966, 6489 et J. org. Chem., 1968, 33, 621.
- 55) a) M. KORAT et D. GINSBURG - Tetrahedron, 1973, 29, 2373 ; b) J. ALTMAN, E. COHEN, T. MAYMON, J.B. PETERSEN, N. RESHEF et D. GINSBURG - ibid., 1969, 25, 5115.
- 56) D. GINSBURG - Propellanes, Monographs in Modern Chemistry, Vol. 7, Verlag Chemie 1975.
- 57) R.L. CARGILL et J.W. CRAWFORD - Tetrahedron Letters, 1967, 169.
- 58) E. MEEK, J. TURNBULL et W. WILSON - J. chem. Soc., 1953, 811.
- 59) a) E. GRENS et G. VANAGS - Latvijas P.S.R. Zinatnu Akad. Vestis., 1961, 5, 65 - CA : 56, 4632g ; b) F. MERENYI et M. NILSSON - Org. Synth., 52, 1 et Acta Chem. Scand., 1964, 18, 1368.
- 60) a) H.J. GEISE et F.C. MIJLIHOFF - Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1971, 90, 577 ; b) R.L. LIPNICK - J. Mol. Struct., 1974, 21, 411.
- 61) F. WALLS, J. PADILLA, P. JOSEPH-NATHAN, F. GIRAL, M. ESCOBAR et J. ROMO - Tetrahedron, 1966, 22, 2387.
- 62) E.W. GARBISCH Jr. - J. org. Chem., 1965, 30, 2109.
- 63) H.R. SYDNEY et L.A. BROOKS - Org. Synth. Coll. Vol. II, p. 171, 1948.
- 64) Th. VAUGHN, R.R. VOGT et J.A. NIEULAND - J. amer. chem. Soc., 1934, 56, 2120 ; R.A. RAPHAEL et F. SONDEIMER - J. chem. Soc., 1950, 120.
- 65) W.C. AGOSTA et S. WOLFF - J. org. Chem., 1975, 40, 1699.
- 66) F. ROUESSAC, P. LE PERCHEC, J.L. BOUKET et J.M. CONIA - Bull. Soc. chim., 1967, 3554 ; R. BLOCH, P. LE PERCHEC, F. ROUESSAC et J.M. CONIA - Tetrahedron, 1968, 24, 5971.
- 67) R.M. COATES et R.L. SOWERBY - J. amer. chem. Soc., 1971, 93, 1027.
- 68) A.E. POLHAND et W.R. BENSON - Chem. Rev., 1966, 66, 161.
- 69) A. FABRYCY et A. PAWLACK - Z. Chem., 1975 (15) (5), 189.

- 70) M. MOUSSERON et R. JACQUIER - Bull. Soc. chim., 1951, 106 ; M. MOUSSERON, R. JACQUIER, A. FONTAINE et R. ZAGDOUN - *ibid.*, 1954, 1246.
- 71) G.A. OLAH - Friedel et Craft and Related Reactions, T. II, Vol. II, p. 1060 - 1061.
- 72) S. BOATMAN et C.R. HAUSER - Org. Synth., Vol. 47, p. 87.
- 73) V.T. KLIMKO, V.A. MICKLALER et A.P. SKOLDINOV - Zhur. Obshch. Khim., 1957, 27, 370 ; CA - 51, 15449g.
- 74) L. BATEMAN et F.W. SHIPPLEY - J. chem. Soc., 1955, 1996.
- 75) N.K. KOTCHEKOV et V.N. VINOGRADOVA - Zhur. Obshch. Khim., 1957, 27, 460 ; CA - 51, 15449c.
- 76) K.E. SCHULTE et K.P. REISS - Chem. Ber., 1953, 86, 777.
- 77) C. EABORN, A.R. THOMPSON et D.R.M. WALTON - J. chem. Soc., c, 1967, 1364.
- 78) B.F. COLES et D.R.M. Walton - Synthesis, 1975, 390.
- 79) J. HAUSLER et U. SCHMIDT - Ber., 1974, 107, 145 ; N. Ya DERKACH, N.A. PASMURTSEVA et E.S. LEVCHENKO - Zh. Org. Khim., 1971, 7, 1543 ; CA - 75, 129460c ; L.N. MARKOVSKII, T.N. DUBININA, E.S. LEVCHENKO et A.Y. KIRSANOV - *ibid.*, 1971, 7, 1547 ; CA - 75, 129455.
- 80) L. HORNIER, H. OEDIGER et H. HOFFMANN - Ann., 1959, 626, 26 ; I.M. DOWNIE, J.B. HOLMES et J.B. LEE - Chem. and Ind., 1966, 900.
- 81) J.F. KLEBE - Adv. in Org. Chem., Vol. 8, p. 100.
- 82) H.G. VIEHE - Chemistry of Acetylenes, p. 316.
- 83) D. SEYFERTH et M.A. WEINER - J. org. Chem., 1961, 26, 4797 ; D. SEYFERTH et M.A. WEINER - Org. Synth., Vol. 41, p. 30.
- 84) G.J.M. VAN DER KERK et J.G.A. LUIJITEN - Org. Synth., Coll. Vol. IV 1963, p. 881.
- 85) G.H. POSNER et D.J. BRUNELLE - J. chem. Soc., D, 1973, 907.
- 86) G.H. POSNER, C.E. WHITTEN et J.J. STERLING - J. amer. chem. Soc. 1973, 95, 7788.
- 87) G.H. POSNER, D.J. BRUNELLE et L. SINOWAY - Synthesis, 1974, 662.
- 88) U. RAVID et R. IKAN - J. org. Chem., 1974, 39, 2637.
- 89) G. BÜCHI et B. EGGER - J. org. Chem., 1961, 36, 2021.
- 90) E.V. SOBELOV et A.N. ELIZAROVA - Tetrahedron, 1963, 19, 1939 ; T.I. NARYSHKINA et I.F. BEL'SKII - Izv. Akad. Nauk., SSSR, Ser. Khim., 1965, 570 ; CA - 63, 505h.
- 91) T.S. SORENSEN - Can. J. Chem., 1964, 42, 2781.
- 92) E.J. COREY, G.W. FLEET et M. KATO - Tetrahedron Letters, 1973, 3963.
- 93) J.M. CONIA et J.C. LIMASSET - Bull. Soc. chim., 1967, 1936.

- 94) R. HOFFMANN - *Accounts of Chem. Res.*, 1974, 4, 1.
- 95) R. HOFFMANN, E. HEILBRONNER et R. GLEITER - *J. amer. chem. Soc.*, 1971, 92, 706.
- 96) R.C. COOKSON, J. HENSTOCK et J. HUDEC - *ibid.*, 1966, 88, 1059 - 1060.
- 97) V.J. GREYDA, G.W. LINDBERG, N.L. WENDLER et S.M. PINES - *J. org. Chem.*, 1967, 32, 1236 ; H. SHICK, G. LEHMANN et G. HILGETAG - *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1967, 6, 80.
- 98) F.S. BIDSON - JONES, G.D. BUCKLEY, L.H. CROSS et A.P. DRIVER - *J. chem. Soc.*, 1961, 2999.
- 99) S. MUNAVALLI et G. OURISSON - *Bull. Soc. chim.*, 1964, 729.
- 100) R. GRIEGEE - *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1975, 14, 745.
- 101) R.F. HELDEVEG et H. HOGVEEN - *Tetrahedron Letters*, 1975, 1518.
- 102) W.R. WARD et W.A. GODDARD - *J. amer. chem. Soc.*, 1975, 97, 2819.
- 103) R. GRIEGEE et P. GÜNTHER - *Ber.*, 1963, 96, 1564.
- 104) G. SLOMP Jr., et J.L. JOHNSON - *J. amer. chem. Soc.*, 1958, 80, 915.
- 105) *Handbook of Chemistry and Physics* - 51ème éd., 1970 - 1971 - R.C. WEAST éd., p. F. 154.
- 106) a) J.J. PAPAS, W.P. KEAVENEY - *Tetrahedron Letters*, 1966, 4273; b) J.J. PAPAS, W.P. KEAVENEY, M. BERGER et R.V. RUSH - *J. org. Chem.*, 1968, 33, 787; c) E.I. VOGEL, *A text book of practical organic chemistry*, 3ème éd., LONGMANS éd., p. 892; d) D.J. SAM et H.E. SIMMONS - *J. amer. chem. Soc.*, 1972, 94, 4024; e) C.B. OVERBERGER et H. KAYE - *ibid.*, 1967, 89, 5640.
- 107) H.E. SIMMONS, R.D. SMITH - *ibid.*, 1958, 80, 5323; 1959, 81, 4256.
- 108) J.M. DENIS, C. GIRARD et J.M. CONIA - *Synthesis*, 1972, 549.
- 109) W. Von E. DOERING et W.R. ROTH - *Tetrahedron*, 1963, 19, 715.
- 110) D. BOSSE et A. de MEIJERE - *Tetrahedron Letters*, 1975, 873.
- 111) J. FURUKAWA, N. KAWABATA et J. NISHIMURA - *Tetrahedron*, 1968, 24, 53.
- 112) S. MIYANO et H. HASHIMOTO - *Chem. Commun.*, 1971, 1418.
- 113) a) J.N. MURRELL - *The Theory of electronic spectra of organic molecules*, Metuen and Co. éd., London 1966, p. 133; b) p. 137; c) p. 158.
- 114) a) P. LASZLO et P.J. STANG - *Spectroscopie organique* - Hermann éd., 1972, p. 123; b) A.D. BAKER et D. BETTERIDGE - *Photoelectro spectra*, Pergamon Press éd., 1972, Chap. III, p. 29.
- 115) J.R. SWENSON et R. HOFFMANN - *Helv. Chim. Acta*, 1970, 53, 233.
- 116) B.J. COOKSEY, J.H.D. ELAND et C.J. DANBY - *J. chem. Soc.*, B, 1971, 79.
- 117) D.A. DE MEO et A.J. YENCHA - *J. chem. Phys.*, 1970, 53, 4536.

- 118) R. BISCHOF, J.A. HASHMALL, E. HEILBRONNER et V. HORNUNG - *Helv. Chim. Acta*, 1969, 52, 1745.
- 119) H.E. ZIMMERMANN, G.N. GRUNENWALD, R.M. PAUFLER et M.A. SHERWIN - *J. amer. chem. Soc.*, 1969, 91, 2330.
- 120) L. SALEM - *The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems*, W.A. Benjamin, Inc., 1966, P. 466.
- 121) E. HASELBACH, E. HEILBRONNER et G. SCHRÖDER - *Helv. Chim. Acta*, 1971, 54, 153.
- 122) A.A. LAMOLA et N.J. TURRO - John Wiley and Sons éd., 1969 p.20.
- 123) G.H. POSNER - *Organic Reactions*, Vol. 19, p. 1.
- 124) F.L. PILAR - *Elementary Quantum Chemistry*, Mc Graw Hill éd., 1968, p. 366.
- 125) E.A. LALANCETTE et R.E. BENSON - *J. amer. chem. Soc.*, 1961, 83, 4867.
- 126) S.F. MASON - *Quat. Rev.*, 1961, 15, 287.
- 127) M. VALA, I. TRABJERG et E.N. SWENDSEN - *Acta Chem. Scand. A.*, 1974, 28, 37.
- 128) H. Von LABHART et G. WAGNIERE - *Helv. Chim. Acta*, 1959, 42, 2219.
- 129) M. D. RUBIN - *J. Chem. Ed.*, 1964, 41, 388.
- 130) J. KARLE et I. KARLE - *Acta Cryst.*, 1966, 21, 849.
- 131) G. GERMAIN, P. MAIN et M. WOOLSON - *Acta Cryst.*, 1971, A27, 368.

Echange 81/952

Centre d'essai Paris - Sud.