

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ès SCIENCES PHYSIQUES

par

Brigitte DECOCK-LE REVEREND

**RECHERCHE SUR L'ISOMERISATION DE COMPOSES
BICYCLIQUES DERIVES DU CYCLOHEPTATRIENE 1,3,5**



Membres du Jury MM. les Professeurs :

C. GLACET	Président
C. GLACET	} Rapporteurs
P. GOUDMAND	
H. VIEHE	
M. DURAND	
J.E. DUBOIS	} Examineurs
G. LEPOUTRE	

Soutenue le 16 Juillet 1976

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit
et Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres.

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOUGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, MM. LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, SAVART, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENTS HONORAIRES DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. J. LOMBARD.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Appliquée
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. DECUYPER Marcel	Géométrie
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique
M. DERCOURT Michel	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M. LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEBRUN André	Electronique
M. LEHMANN Daniel	Géométrie

Mme	LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M.	LINDER Robert	Biologie et Physiologie Végétales
M.	LOMBARD Jacques	Sociologie
M.	LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M.	LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M.	MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M.	MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M.	MONTREUIL Jean	Biochimie
M.	PARREAU Michel	Analyse
M.	POUZET Pierre	Analyse Numérique
M.	PROUVOST Jean	Minéralogie
M.	SALMER Georges	Electronique
M.	SCHILTZ René	Physique Atomique et Moléculaire
Mme	SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M.	SEGUIER Guy	Electrotechnique
M.	TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M.	TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M.	VIDAL Pierre	Automatique
M.	VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M.	WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire
M.	ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M.	BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M.	BODARD Marcel	Biologie Végétale
M.	BOILLET Pierre	Physique Atomique et Moléculaire
M.	BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M.	BRIDOUX Michel	Chimie Physique
M.	CAPURON Alfred	Biologie Animale
M.	CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M.	DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des entreprises
M.	DEPREZ Gilbert	Physique Théorique
M.	DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M.	GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M.	GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M.	LACOSTE Louis	Biologie Végétale
Mme	LEHMANN Josiane	Analyse
M.	LENTACKER Firmin	Géographie
M.	LOUAGE Francis	Electronique
Mlle	MARQUET Simone	Probabilités
M.	MIGEON Michel	Chimie Physique
M.	MONTEL Marc	Physique du Solide
M.	PANET Marius	Electrotechnique
M.	RACZY Ladislas	Electronique
M.	ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M.	SLIWA Henri	Chimie Organique

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés d'Enseignement)

M.	ADAM Michel	Sciences Economiques
M.	ANTOINE Philippe	Analyse
M.	BART André	Biologie Animale
M.	BEGUIN Paul	Mécanique
M.	BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M.	BONNELLE Jean-Pierre	Chimie
M.	BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M.	BOSCQ Denis	Probabilités
M.	BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M.	BRUYELLE Pierre	Géographie

M. CARREZ Christian	Informatique
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. COQUERY Jean-Marie	Psycho-Physiologie
M ^{lle} DACHARRY Monique	Géographie
M. DEBENEST Jean	Sciences Economiques
M. DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M. DE PARIS Jean-Claude	Mathématiques
M. DHAINAUT André	Biologie Animale
M. DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M. DUBOIS Henri	Physique
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M ^{lle} EVRARD Micheline	Chimie Appliquée
M. FONTAINE Jacques-Marie	Electronique
M. FOURNET Bernard	Biochimie
M. FORELICH Daniel	Chimie Physique
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GUILLAUME Henri	Sciences Economiques
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. HERMAN Maurice	Physique Spatiale
M. JOURNAL Gérard	Physique Atomique et Moléculaire
M ^{lle} KOSMAN Yvette	Géométrie
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
M ^{lle} LEGRAND Denise	Algèbre
M ^{lle} LEGRAND Solange	Algèbre
M. LEROY Jean-Marie	Chimie Appliquée
M. LEROY Yves	Electronique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique Théorique
M. LOUCHET Pierre	Sciences de l'Education
M. MACKE Bruno	Physique
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
M ^{lle} N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques
M. MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MONTUELLE Bernard	Biologique Appliquée
M. NICOLE Jacques	Chimie Appliquée
M. PAQUET Jacques	Géologie Générale
M. PARSY Fernand	Mécanique
M. PECQUE Marcel	Chimie Physique
M. PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M. PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M. POVY Lucien	Automatique
M. RICHARD Alain	Biologie
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROY Jean-Claude	Psycho-Physiologie
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SOMME Jean	Géographie
M ^{lle} SPIK Geneviève	Biochimie
M. STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
M. STEEN Jean-Pierre	Informatique

M.	THERY Pierre	Electronique
M.	TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M.	TREANTON Jean-René	Sociologie
M.	VANDORPE Bernard	Chimie Minérale
M.	VILLETTE Michel	Mécanique
M.	WALLART Francis	Chimie
M.	WERNIER Georges	Informatique
M.	WATERLOT Michel	Géologie Générale
Mme	ZINN-JUSTIN Nicole	Algèbre

A la mémoire de mon père

A ma mère

en témoignage de reconnaissance

A mon mari

A mes enfants

en témoignage d'affection

Je voudrais évoquer avec émotion et regret la mémoire de Madame Raymonde DRAN, Professeur à la Faculté des Sciences de Lille, prématurément disparue en Juin 1970. Madame DRAN m'a donné le thème de ce travail, elle a guidé mes premiers pas dans la Recherche et dans l'Enseignement et a su me faire partager son enthousiasme pour les deux.

Je remercie très vivement Monsieur le Professeur Jacques-Emile DUBOIS de l'Université de Paris VII pour l'intérêt qu'il a témoigné à mon travail et les encouragements qu'il m'a prodigués depuis le décès de Madame DRAN. Je l'assure ici de ma respectueuse gratitude.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur Pierre GOUDMAND, qui a bien voulu m'accueillir dans son Laboratoire et, plus encore, me permettre de continuer le travail qui me plaisait au milieu de sa sympathique et dynamique équipe. Monsieur GOUDMAND n'a jamais cessé de me soutenir et de m'encourager aussi bien pour la Recherche que pour l'Enseignement.

Que Monsieur le Professeur Marc Henri DURAND, de l'Université d'Orléans, trouve ici l'expression de mes vifs remerciements pour l'aide constante et amicale qu'il m'a accordée. Elle m'a permis de mener ce travail à son terme.

Je suis très reconnaissante à l'égard de Monsieur le Professeur Charles GLACET, qui a bien voulu me faire l'honneur de présider ce Jury et qui a examiné mon travail avec beaucoup de bienveillance.

J'exprime aussi ma gratitude à Monsieur le Professeur Heinz VIEHE, de l'Université de Louvain-la-Neuve pour l'intérêt qu'il a manifesté à mon travail et parce qu'il a bien voulu m'accepter pour un stage très profitable dans son Laboratoire. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je remercie Monsieur le Professeur Gérard LEPOUTRE de l'Université catholique de Lille qui a bien voulu participer à ce Jury.

Je remercie également Monsieur le Professeur De SCHRIJVER de l'Université de Louvain qui m'a conseillée pour la partie photochimique et Monsieur Robert MERENYI, chef de Travaux de l'Université de Louvain-la-Neuve pour l'aide qu'il m'a apportée dans le domaine de la spectroscopie RMN.

Je remercie aussi Madame CALONNE qui a effectué la frappe du manuscrit.

Enfin, je ne saurais oublier tous mes camarades de Laboratoire et mes collègues de travail pour leur aide et leur sympathie.

/ SOMMAIRE /

<u>INTRODUCTION</u>	page 1
<u>Chapitre I</u> - ADDITION DU DIAZOACETATE D'ETHYLE ET DE METHYLE SUR LE TROPILIDENE	3
A. Monoaddition	4
B. Diaddition	14
C. Triaddition	17
Partie expérimentale	19
Bibliographie	22
<u>Chapitre II</u> - ADDITION DE QUELQUES CARBENES SUR LE TROPILIDENE	23
A. Diazomalonate d'éthyle et de méthyle	24
B. Diazoacétone et diazoacétophénone	26
C. Monochlorocarbène	28
Partie expérimentale	30
Bibliographie	33
<u>Chapitre III</u> - EVOLUTION DU SYSTEME HOMOTROPILIDENIQUE EN MILIEU ACIDE	34
A. Synthèse des bicyclo (5,1,0) octadiène-2,4 yl-8 carbinols	36
B. Comportement des alcools 8, 9, 10 en milieu acide chlorhydrique dilué	36
a) cas de l'alcool primaire	36
b) cas de l'alcool secondaire	39
c) cas de l'alcool tertiaire	40
Partie expérimentale	48
Bibliographie	

<u>Chapitre IV</u> - STABILITE DU SYSTEME HOMOTROPILIDENIQUE EN MILIEU BASIQUE	page 53
A. Stabilité du carbométhoxy-8 bicyclo (5,1,0) octadiène-2,4 yl-8 phenylcétone	56
B. Isomérisation thermique des troyl-7 acétate de méthyle et acétophénone	57
Partie expérimentale	64
Bibliographie	66
<u>Chapitre V</u> - STABILITE DU SYSTEME HOMOTROPILIDENIQUE DANS LES CONDITIONS DES TRANSPOSITIONS DE ARNDT-EISTERT ET DE CURTIUS	67
A. Préparation de la bicyclo (5,1,0)octadiène-2,4 yl-8 azidocétone. Dégradation de CURTIUS	68
B. Préparation de la bicyclo (5,1,0) octadiène-2,4 yl-8 diazométhylcétone. Transposition d'ARNDT-EISTERT	70
Partie expérimentale	76
Bibliographie	82
<u>Chapitre VI</u> - COMPORTEMENT PHOTOCHEMIQUE DU VINYL-8 BICYCLO (5,1,0) OCTADIENE-2,4	83
A. Préparation du vinyl-8 bicyclo (5,1,0) octadiène-2,4	84
B. Isomérisation photochimique du vinyl-8 bicyclo (5,1,0) octadiène-2,4	89
Partie expérimentale	90
Bibliographie	92

CONCLUSION

/ INTRODUCTION /

Les molécules polycycliques à isomérisation de valence rapide et réversible, dont le bullvalène est l'exemple le plus remarquable, suscitent un grand intérêt depuis une quinzaine d'années. De nombreux travaux ont porté sur la synthèse de ces molécules et sur le comportement spectroscopique, notamment en RMN.

Dans ce contexte, nous avons envisagé la synthèse de telles molécules à partir du noyau "homotropilidénique", par cyclisation intramoléculaire.

Nous avons donc débuté notre étude par la fixation de carbènes sur le tropilidène, en vue d'obtenir le système homotropilidénique. Mais les cyclisations initialement envisagées se sont révélées irréalisables de façon simple, en raison de la stéréochimie de l'addition. En effet, l'étude en spectroscopie RMN montre que les groupements fonctionnels se trouvent préférentiellement en position exo et donc éloignés des centres insaturés de la molécule. Pour réaliser les cyclisations, il faut envisager la substitution de l'hydrogène cyclopropanique endo par un groupement fonctionnel convenable.

Cependant, de telles synthèses nécessitent généralement des conditions acides ou basiques, aussi avons-nous étudié la stabilité du système bicyclique dans ces conditions.

Cette étude s'étant révélée intéressante, nous avons développé notre travail sur la stabilité du système bicyclique dans diverses conditions réactionnelles.

Nous avons, par ailleurs, réussi à isoler certains dérivés dans lesquels un groupement fonctionnel se trouve en position endo mais le manque de réactivité chimique n'a cependant pas permis la cyclisation.

Puisque la voie thermique, généralement féconde dans ce domaine, n'apportait aucune possibilité, nous nous sommes intéressés à la voie photochimique beaucoup plus puissante mais plus complexe.

Nous avons préparé un dérivé de l'homotropilidène, portant comme substituant le groupe vinyle, qui, même avec une stéréochimie défavorable, est susceptible d'une cyclisation photochimique. Nous nous sommes bornés dans le présent travail aux premiers résultats qui montrent seulement que la cyclisation est possible mais l'accès aux produits cyclisés est très laborieux.

/ CHAPITRE I /ADDITION DU DIAZOACETATE D'ETHYLE ET DE METHYLE SUR LE TROPILIDENE

Bien que l'addition des carbènes sur les composés éthyléniques soit largement étudiée, le cycloheptatriène-1,3,5 ou tropilidène est relativement peu utilisé.

Seuls le diazométhane ⁽¹⁾, les dihalogenocarbènes ^(2,3), le diazoacétate d'éthyle ⁽⁴⁾ et le carbène cyclopentadiényle ⁽⁵⁾ ont été additionnés sur le tropilidène.

L'action du diazométhane conduit, entre autres, à un produit particulièrement intéressant, l'homotropilidène-3,4 qui subit une isomérisation de valence rapide et réversible ⁽¹⁾.

Dans ce premier chapitre, nous nous proposons d'étudier la fixation du diazoacétate d'éthyle et de méthyle.

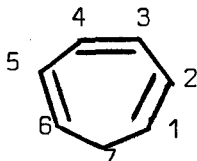
A) MONOADDITION

F. KORTE ⁽⁴⁾ effectua en 1963 l'addition du diazoacétate d'éthyle sur le tropilidène en présence de poudre de cuivre vers 80°C et indique un rendement de 60% en carbéthoxy-8 bicyclo-(5,1,0) octadiène-2,4.*

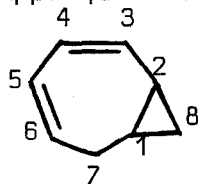
Dans les mêmes conditions, nous n'avons pu obtenir qu'un rendement de 45%. Etant donné l'utilisation importante de cet ester, pour la suite de notre travail, nous avons cherché à améliorer les rendements. Le meilleur catalyseur semble être le bromure cuivreux ⁽⁷⁾. L'élévation de température augmente la résinification, et les rendements ont été augmentés en opérant à 70°C mais il faut tout de même chauffer pour que l'addition se produise.

Une réaction secondaire importante est l'auto-condensation du carbène :CH-COO Et conduisant à la formation du fumarate et du maléate d'éthyle. Elle peut être fortement diminuée par une agitation particulièrement énergique. Par contre, la dilution importe peu à condition qu'elle soit suffisante. En effet, nous avons utilisé les deux techniques suivantes avec des résultats très voisins (rendements respectifs 55 et 59% par rapport au diazoacétate d'éthyle).

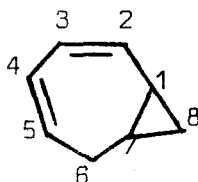
* La numérotation des carbones du tropilidène est la suivante



donnant le numéro 7 au groupe CH₂. L'addition des carbènes se faisant en 1,2, il serait assez logique d'appliquer cette numérotation aux dérivés de l'homotropilidène



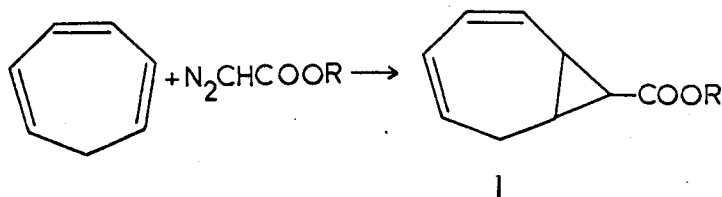
mais ceci est contraire aux règles de nomenclature de IUPAC ⁽⁶⁾ et nous numérotions ainsi



. le diazoacétate d'éthyle ⁽⁸⁾ (0,53 mole) pur est ajouté goutte à goutte à la suspension de bromure cuivreux dans le tropilidène (2 moles)

. le diazoacétate d'éthyle (0,53 mole) en solution dans le tropilidène (1,45 mole) est ajouté goutte à goutte à la suspension de bromure cuivreux dans le tropilidène (1,45 mole).

L'utilisation de diazoacétate d'éthyle commercial ne modifie pas le rendement. Les résultats obtenus avec le diazoacétate de méthyle sont identiques.



La position 1,2 de l'addition avait été prouvée par F. KORTE ⁽⁴⁾ par la formation d'un adduct de Diels-Alder avec l'anhydride maléique avec un très bon rendement (85%) .

Le spectre R.M.N. de l'ester bicyclique I présente un multiplet correspondant aux quatre hydrogènes vinyliques d'un système conjugué à $\delta = 5,5-6,3$ ppm. Les trois hydrogènes cyclopropaniques et les deux hydrogènes du groupement méthylène du cycle hepta diénique donnent un massif à $\delta = 1,3-2,8$ ppm. La région aliphatique est par suite mal résolue et ne permet pas de déterminer la stéréochimie de l'addition.

La figure I,1 représente le spectre R.M.N. du carbométhoxy-8 bicyclo (5,1,0) octadiène-2,4.

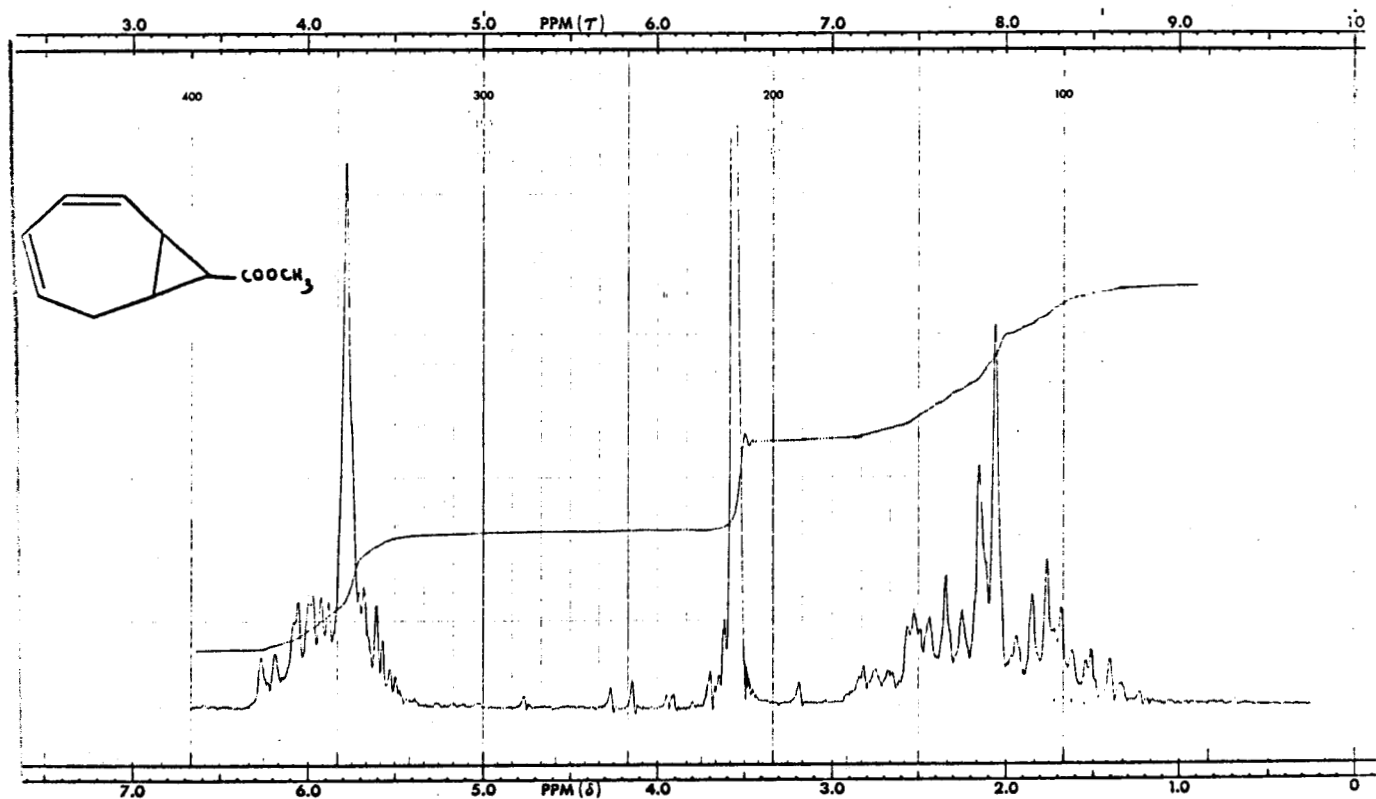


Fig. I,1 : Spectre R.M.N. du carbométhoxy-8 bicyclo (5,1,0) octadiène-2,4.

W. KIRMSE ⁽⁹⁾ écrit que les isomères exo et endo se forment dans la proportion de 83 et 17% respectivement.

La figure I,2 représente en projection de Newman les configurations exo et endo. On voit nettement que la configuration endo dans la conformation b est favorable à une cyclisation entre le groupe fonctionnel Z et la double liaison 4-5. Malheureusement, la configuration endo est beaucoup moins abondante que l'exo.



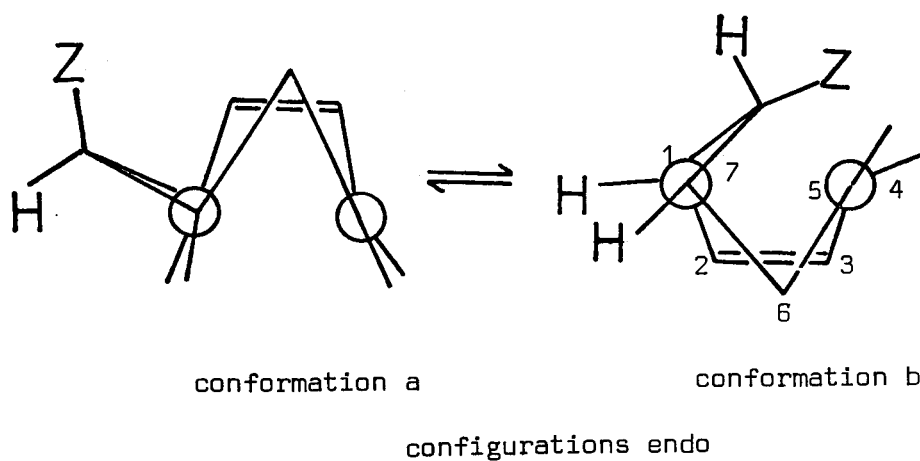
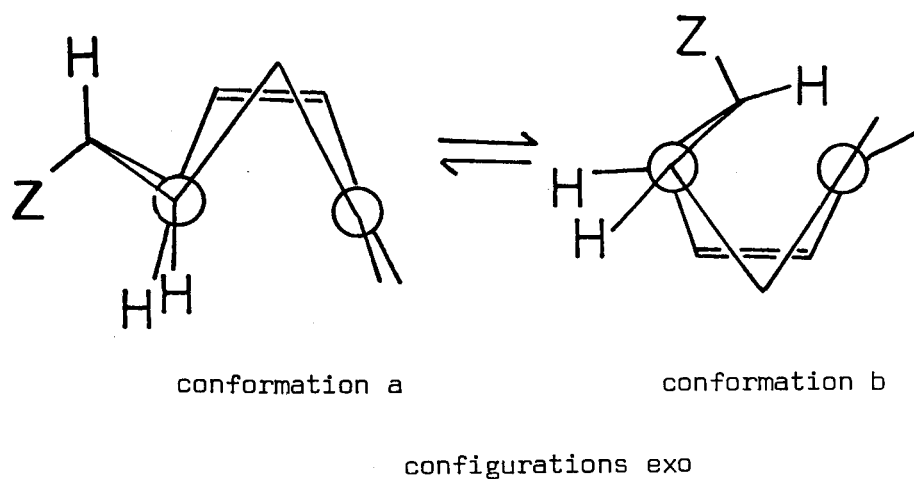
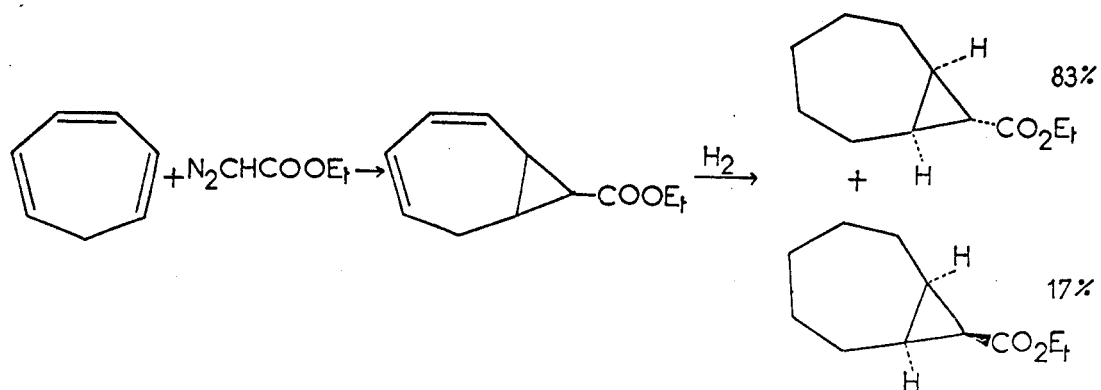
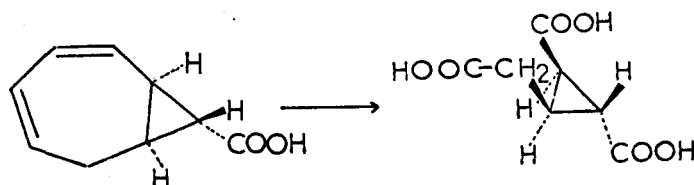


Fig. 1,2 : Isomérisie endo et exo des dérivés de l'homotropilidène 1,2.

Ce résultat est déterminé indirectement, d'après les proportions d'isomère endo et exo du carbéthoxy-8 bicyclo (5,1,0) octane, préparé par réduction du carbéthoxy-8 bicyclo (5,1,0) octadiène-2,4.

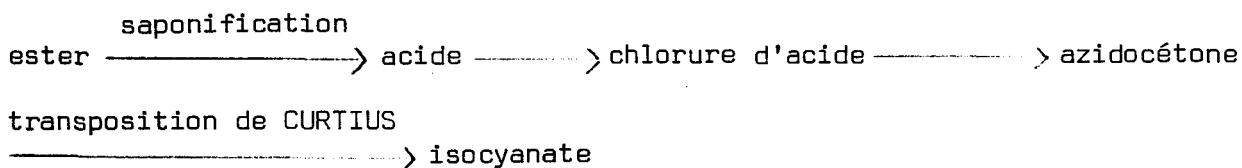


Par ailleurs, M. JONES et al. ⁽¹⁰⁾ rapportent que MISLOW, KONDO et EGAN ont déterminé que la stéréochimie de l'adduct était exo en transformant le carboxy-8 bicyclo (5,1,0) octadiène-2,4 optiquement actif en dicarboxy-1,2 acétoxy-3 cyclopropane optiquement actif, ce qui implique un arrangement trans des deux groupements carboxy.



Nous avons examiné avec soin cette question de la stéréochimie. Bien que les spectres R.M.N. des esters bicycliques d'éthyle et de méthyle ne permettent pas de déterminer la stéréochimie de l'addition par suite du manque de résolution dans la région aliphatique, nous nous sommes longtemps inquiétés de n'obtenir que la seule configuration exo de l'ester bicyclique.

En effet, la configuration de l'ester \uparrow a été établie d'après celle du bicyclo (5,1,0) octadiène-2,4 yl-8 isocyanate préparé (cf. chap. V) par la suite de réactions classiques:



Le spectre R.M.N. de ce composé est très bien résolu et la fonction isocyanate provoque un déblindage important de l'hydrogène cyclopropanique situé en α qui résonne à $\delta = 3,30$ ppm. La constante de couplage de 4 c/s montre que cet hydrogène est situé en trans des deux autres hydrogènes cyclopropaniques et donc que le groupement isocyanate est en exo. Un couplage cis aurait donné une constante de couplage supérieure à 7 c/s ⁽¹¹⁾.

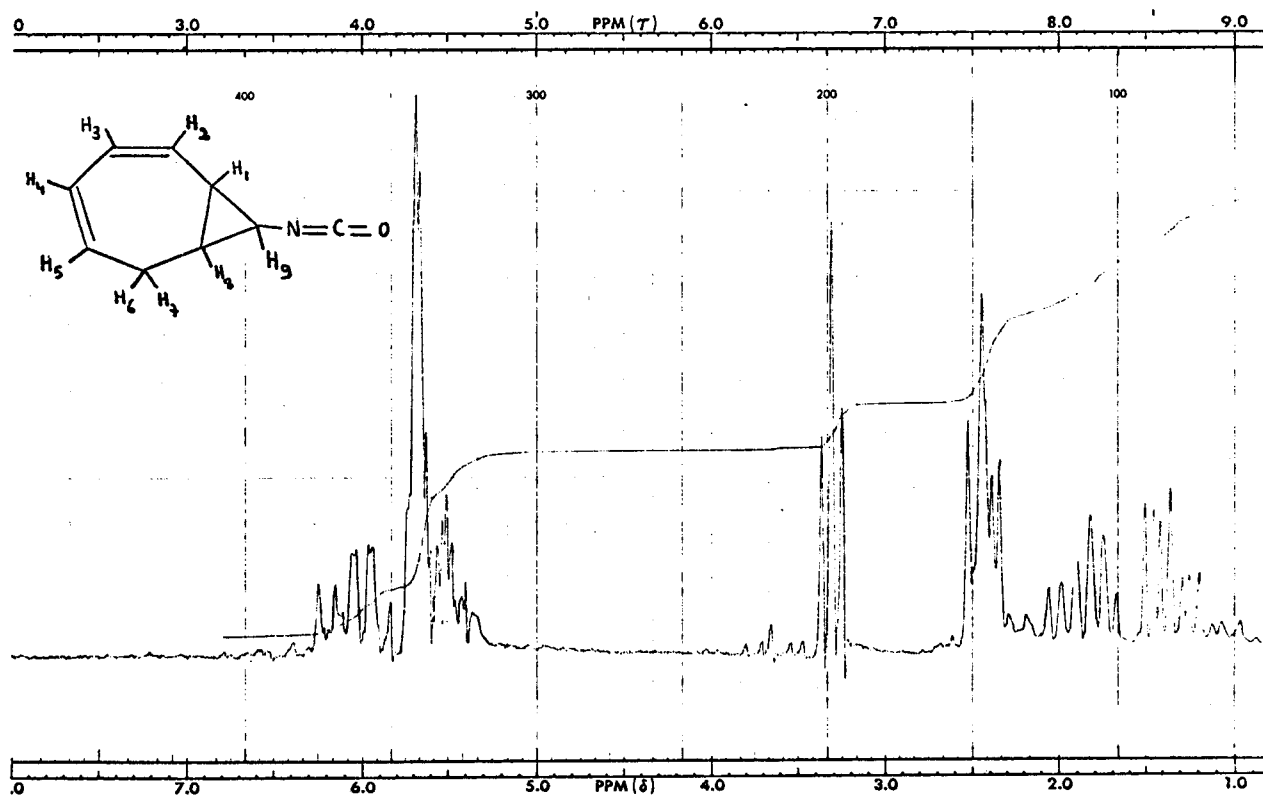


Fig. I,3 : Spectre RMN du bicyclo (5,1,0) octadiène-2,4 yl-8 isocyanate

Par ailleurs, nous avons réduit l'ester bicyclique **1** par l'aluminohydrure de sodium et avons obtenu l'alcool primaire correspondant (cf Ch III).

Le signal de résonance du CH_2 portant la fonction hydroxyle se compose de deux doublets à $\delta = 3,75$ et $\delta = 3,4$ ppm - d'intensité relative déterminée d'après l'intégration de 15/85 - Ceci tendrait donc à prouver qu'il y a en fait un mélange de deux isomères, probablement les isomères endo et exo, dans les proportions respectives 15 et 85%.

Nous avons alors préparé ce même alcool par réduction de l'acide recristallisé et avons constaté que seul subsiste le doublet à $\delta = 3,4$ ppm.

Nous pensons donc que l'addition du diazoacétate d'éthyle sur le tropilidène donne un mélange des esters endo et exo mais que l'hydrolyse (ou la saponification) des esters est accompagnée de la perte de l'isomère endo, le moins abondant (10 à 20%).

De façon à vérifier cette hypothèse, nous avons traité les eaux-mères de recristallisation de l'acide par le bicarbonate de sodium pour éliminer l'acide qui n'aurait pas recristallisé puis après lavage, séchage et évaporation de la phase organique, nous avons réduit le résidu par l'aluminohydruure de sodium et avons obtenu un alcool, avec un rendement de 5% par rapport à l'ester de départ. Le spectre RMN, voisin de celui de l'alcool obtenu à partir de l'ester bicyclique, présente pour les hydrogènes du groupement CH_2OH les mêmes deux doublets mais dans des proportions inversées de 80 et 20%.

Ce composé est donc bien l'alcool qui "souille" l'alcool exo obtenu à partir de l'ester.

La structure endo de ce composé est déterminée par spectroscopie de masse et RMN. Les spectres de masse des deux alcools exo et endo donnent un pic moléculaire à 136 et présentent une fragmentation très voisine.

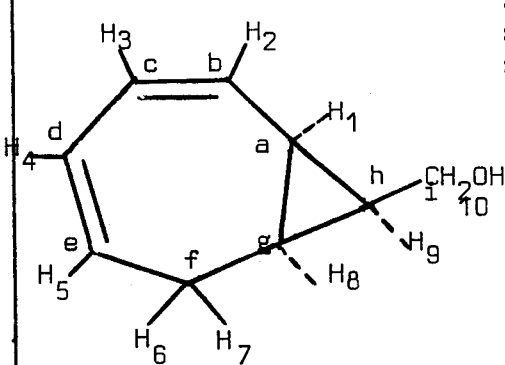
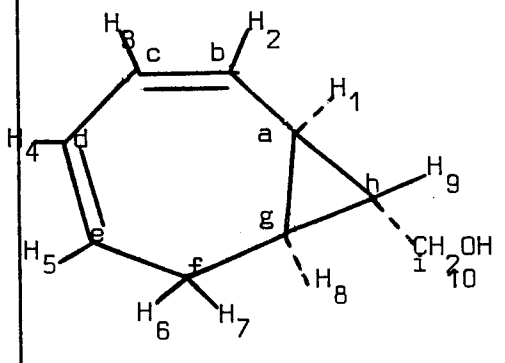
Nous avons ensuite entrepris une étude RMN approfondie de ces deux alcools.

Nous avons résumé dans le tableau I,1 les données spectroscopiques déduites des spectres ^{13}C RMN.

Les spectres ^{13}C RMN découplés présentent trois groupes de raies :

- 4 raies correspondant aux quatre carbones éthyléniques ($120 < \delta < 135$ ppm).
- 1 raie correspondant au carbone portant la fonction alcool ($\delta \approx 60$ ppm).
- 4 raies correspondant aux trois carbones cyclopropaniques et au carbone méthylénique du tropilidène ($20 < \delta < 40$ ppm).

Tab. I,1 - Données ^{13}C RMN des alcools endo et exo.

Composé	Attribution et multiplicité due à $^1J_{\text{CH}}$	δ ppm	$^1J_{\text{CH}}$ (Hz)	$^3J_{\text{CH}}$ (Hz)
 <p>(endo)</p>	a(doublet)	20,0		
	g(doublet)	18,4	$J_{g8}=161,2$	
	h(doublet)	24,4	$J_{hg}=162,5$	
	f(triplet)	24,7	$J_{f6}\approx J_{f7}\approx 126,5$	
	i(triplet)	59,5	$J_{i10}=142,3$	$J_{i11}=J_{i18}<1,5$
	b(doublet)	129,1	$J_{b2}=153,5$	$J_{b4}\approx 10$
	c(doublet)	134,4	$J_{c3}=154,4$	$J_{b9}, J_{b8}\approx 3$
	d(doublet)	131,9	$J_{d4}=155,8$	
	e(doublet)	127,1	$J_{e5}=149,5$	
 <p>(exo)</p>	a(doublet)	22,1	$J_{a1}=162$	
	g(doublet)	21,4	$J_{g8}=162$	
	h(doublet)	38,1	$J_{hg}=156$	
	f(triplet)	28,3	$J_{f6}\approx J_{f7}\approx 124,5$	
	i(triplet)	65,9	$J_{i10}=141,8$	$J_{i11}=J_{i18}=5,4$
	b(doublet)	128,7	$J_{b2}=155,9$	$J_{b4}\approx 10 \text{ à } 12$
	c(doublet)	134,4	$J_{c3}=156,2$	$J_{b9}\approx J_{b8}\approx 5 \text{ à } 6$
	d(doublet)	130,8	$J_{d4}=157,5$	
	e(doublet)	124,9	$J_{e5}=153,6$	



Les spectres non découplés montrent des multiplets pour chaque carbone où, à côté des très grandes constantes de couplage CH à une liaison, seuls sont observés, en général, les couplages à trois liaisons. La multiplicité due à ces couplages de 3 à 10 Hz est caractéristique pour l'environnement; ainsi, par exemple, le C_i (CH_2OH) du composé exo apparaît comme un triplet à cause de $^1J_{i10} = 141,8$ Hz et chaque raie est détriplée à cause de $^3J_{i11} = ^3J_{i18} = 5,4$ Hz.

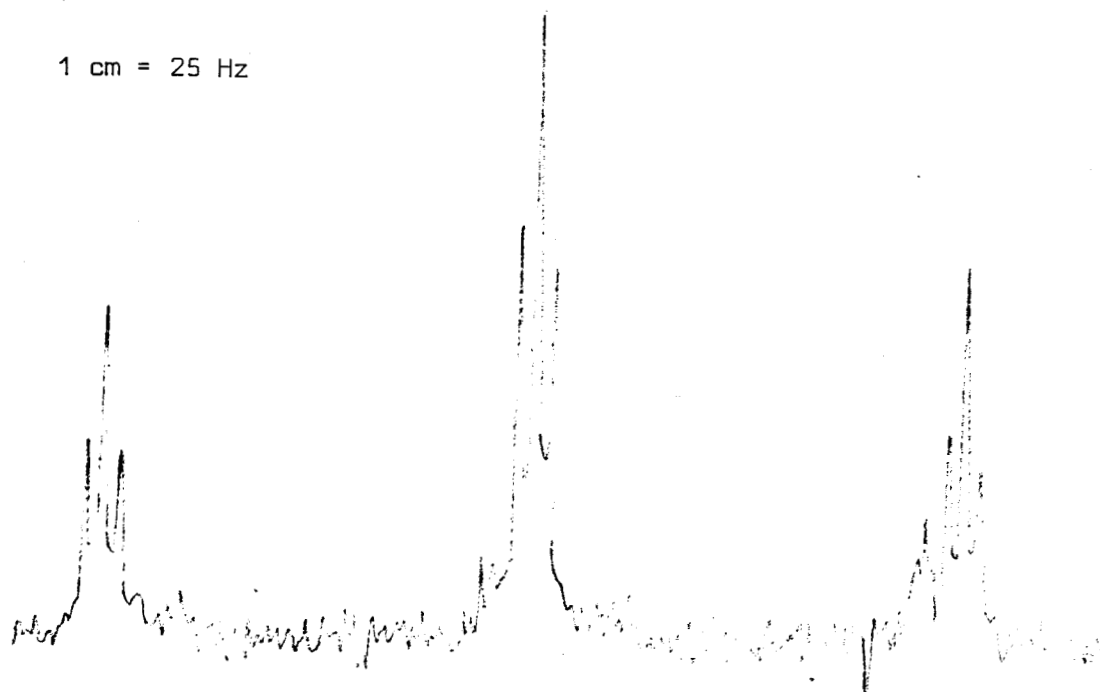


Fig.I,4 Signaux relatifs au carbone i de l'alcool exo.

L'attribution des signaux des carbones éthyléniques ne peut être faite avec une certitude absolue. Elle est fondée sur l'estimation des densités électroniques relatives des différents carbones d'une part et sur la complexité des multiplets d'autre part. En effet, les carbones b et d sont couplés à trois protons séparés par trois liaisons (H_4, H_8, H_9 et H_2, H_6, H_7 respectivement) tandis que les signaux attribués à c et e ne semblent montrer que deux couplages à trois liaisons.

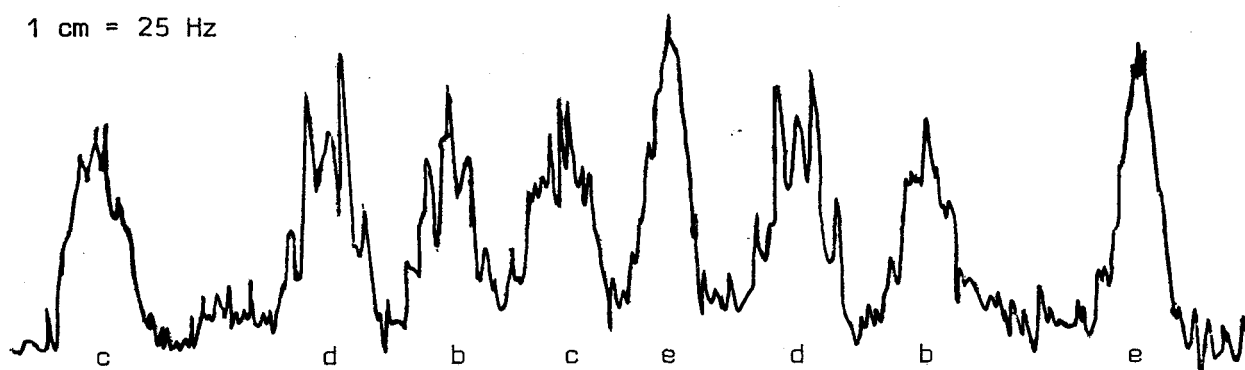


Fig.I,5 Signaux relatifs aux carbones éthyléniques de l'alcool exo.

La région cyclopropanique a été élucidée de la même façon que la région éthylénique. Les valeurs des déplacements chimiques des carbones cyclopropaniques sont compatibles avec les données de la littérature⁽¹²⁾.

Nous pouvons remarquer que les carbones cyclopropaniques sont plus déblindés dans l'isomère exo que ceux de l'isomère endo tandis que les carbones éthyléniques subissent une différence inverse. Ceci pourrait s'expliquer par une meilleure conjugaison entre le système diénique et le cyclopropane dans l'isomère exo que dans l'isomère endo. Nous avons précédemment représenté en projection de Newman les deux conformations des isomères exo et endo (fig. I,2). Les modèles de Dreiding montrent que la conformation b pour l'isomère exo permet la meilleure conjugaison entre les orbitales π du système diénique et les orbitales p du cyclopropane et que donc la conformation b est la plus stable. Dans le cas de l'isomère endo, la conformation b n'est plus favorisée en raison de la gêne stérique entre le groupement Z (ici CH_2OH) et la double liaison.

Nous n'avons cependant pas trouvé d'explication à la grande différence de déplacement chimique de C_h observée dans les deux isomères.

La comparaison de la constante de couplage ${}^3J_{i1}$ dans les deux isomères exo et endo est intéressante. Nous n'avons pas trouvé dans la littérature de données concernant les couplages 3J de dérivés cyclopropaniques. Cependant nous pouvons établir une analogie avec les composés éthyléniques. En effet, le couplage entre deux hydrogènes vinyliques cis est inférieur au couplage trans tandis que le couplage entre deux hydrogènes cyclopropaniques cis est supérieur au couplage trans.

Etant donné que le couplage ${}^3J_{CH\ cis}$ de l'allyl carbinol est inférieur au couplage trans (6,2 et 10,8 Hz respectivement) (13), il est logique que le couplage ${}^3J_{i1}$ soit supérieur dans l'isomère exo (noyaux en cis) à celui de l'isomère endo (noyaux en trans).

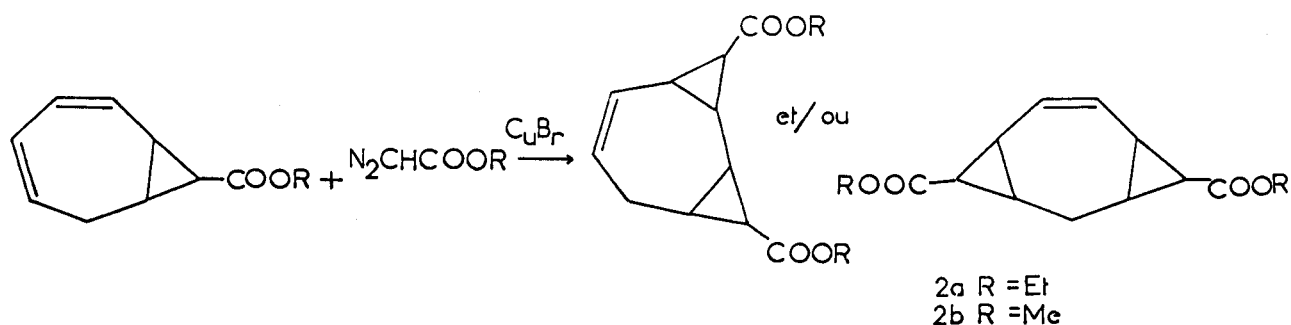
Il semble donc qu'il soit possible d'établir une analogie entre les couplages vicinaux cis-trans des systèmes éthyléniques et cyclopropaniques en ce qui concerne les couplages ${}^1H-{}^1H$ et ${}^{13}C-{}^1H$. Apparemment, ce dernier dépend d'une façon analogue de la valeur de l'angle diédral (14).

La formation de 15% d'isomère endo est à priori intéressante dans l'objectif de préparer des dérivés susceptibles de subir une cyclisation intramoléculaire. Malheureusement, étant donné qu'il est fortement minoritaire, que sa purification s'accompagne de pertes importantes et qu'il aurait été nécessaire d'en avoir des quantités relativement importantes puisqu'il s'agissait d'un produit de départ, nous n'avons pas poursuivi dans cette voie.

B) DIADDITION

Nos efforts nous ont permis d'augmenter le rendement d'environ 15%, ce qui amène au rendement initialement indiqué par F. KORTE et al (4). Cependant, l'existence d'un résidu de distillation important nous a incités à rechercher la présence d'autres composés. La purification de ce résidu par chromatographie sur alumine, puis distillation, permet d'isoler une huile jaune très pâle avec un rendement de 15 à 20% selon le mode opératoire utilisé. Le spectre R.M.N. de cette dernière ne révèle l'existence que de deux protons vinyliques et permet de supposer la formation de l'ester de diaddition **2**.

Nous avons effectué l'addition du diazoacétate d'éthyle sur l'ester bicyclique en présence de bromure cuivreux et avons obtenu le même produit (rdt 70%), l'analyse élémentaire s'accordant avec la formule $C_{15}H_{20}O_4$.



Le spectre ultraviolet de **2** en solution dans l'éthanol à 95% présente une bande d'absorption à $\lambda_m = 220 \text{ nm}$ ($\epsilon = 3640$). La bande d'absorption correspondante pour le produit de monoaddition **4** se situe à $\lambda_m = 257 \text{ nm}$ ($\epsilon = 3170$).

Nous rappelons que la bande d'absorption maximum correspondante pour le tropilidène se situe à $\lambda_m = 265 \text{ nm}$ ($\epsilon = 3540$).

La position de la bande d'absorption de l'ester **1** est en accord avec les résultats connus ; le bicyclo (5,1,0) octadiène-2,4 en solution dans l'éthanol donne $\lambda_m = 258 \text{ nm}$ ($\epsilon = 4200$) ⁽¹⁾. Le cycloheptadiène-1,3 donne $\lambda_m = 248 \text{ nm}$ ($\epsilon = 3700$).

L'effet bathochrome observé pour les composés bicyclo (5,1,0) octadiéniques-2,4 par rapport au cycloheptadiène montre la participation du cyclopropane à la conjugaison.

La position de la bande d'absorption de **2** est anormalement élevée pour une oléfine: 220 nm au lieu de 180 à 195 nm. De telles bandes ont été néanmoins signalées pour des molécules complexes ⁽¹⁵⁾. De plus, si nous admettons, d'après le spectre ultraviolet observé pour l'ester **1**, que l'introduction d'un cyclopropane en α d'une double liaison provoque un effet bathochrome de 10 nm, le déplacement de la bande d'absorption du composé **2** de 20 à 30 nm par rapport à une oléfine est en accord avec la présence de deux cyclopropanes.

Le spectre infra-rouge du diester **2** à l'état de liquide pur montre une petite bande d'absorption vers 1640 cm^{-1} correspondant à la vibration $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ et des bandes légèrement au-dessus de 3000 cm^{-1} correspondant à ν_{CH} .

Les mêmes réactions faites avec le diazoacétate de méthyle ont donné le diester tricyclique correspondant avec des rendements comparables. Le spectre R.M.N. est également en accord avec l'addition d'une deuxième molécule de diazoacétate de méthyle.

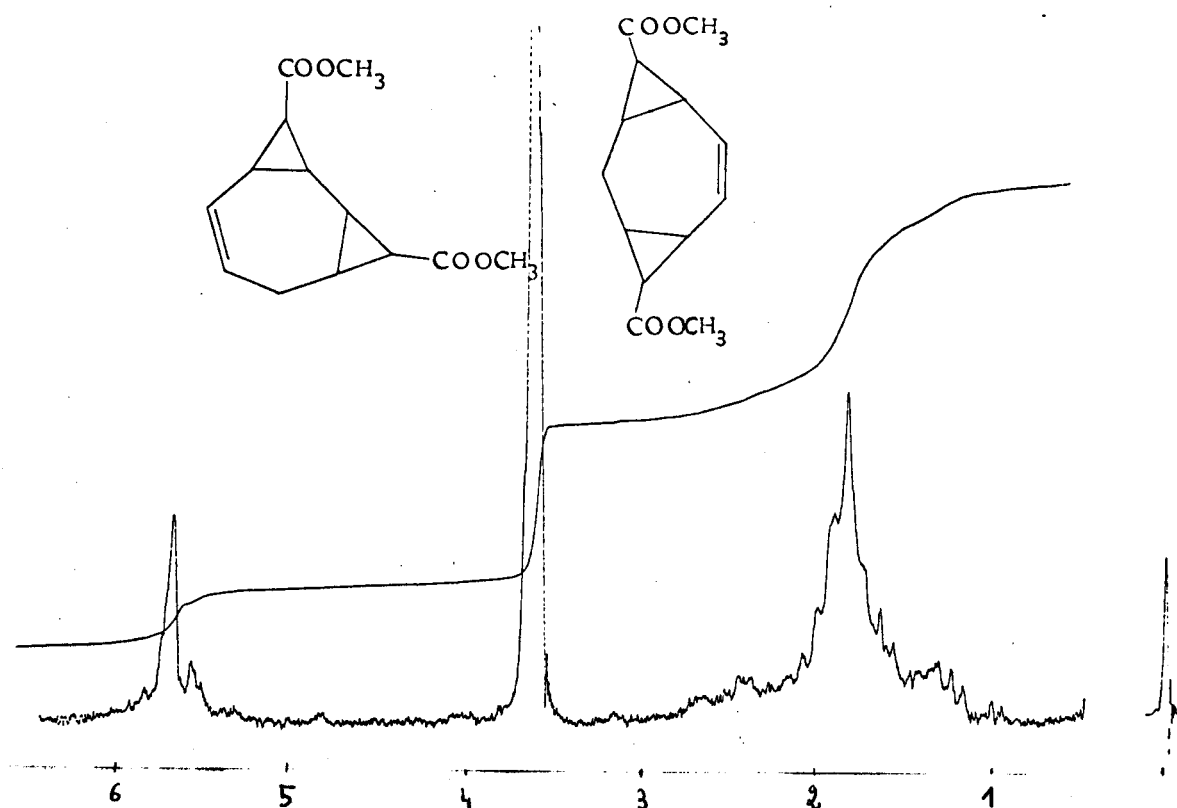


Fig. I,6 - Spectre RMN du diester tricyclique **2**.

En effet, les rapports d'intégration : protons vinyliques, protons du groupe CH₃ ester, protons cyclopropaniques et protons CH₂ tropilidéniques (ces deux derniers confondus) sont entre eux comme 2-6-8.

La complexité du spectre R.M.N. de carbone 13 de ce composé, particulièrement dans les régions cyclopropaniques et méthyléniques, laisse supposer un mélange d'isomères que nous n'avons ni séparés ni identifiés.

Effectivement, plusieurs possibilités de fixation du deuxième carbone sont à prévoir. Il est établi que la première fixation du carbone se fait sur la double liaison 1,2 du tropilidène ⁽⁴⁾. La deuxième addition peut donc se faire en 3,4 ou en 5,6 dans le cycle heptadiénique.

Le nouveau cycle peut, dans chaque cas, se fixer en position cis ou trans du premier par rapport au plan moyen de la molécule. Il en résulte la formation possible de huit isomères sans tenir compte de la stéréochimie exo ou endo des groupements esters.

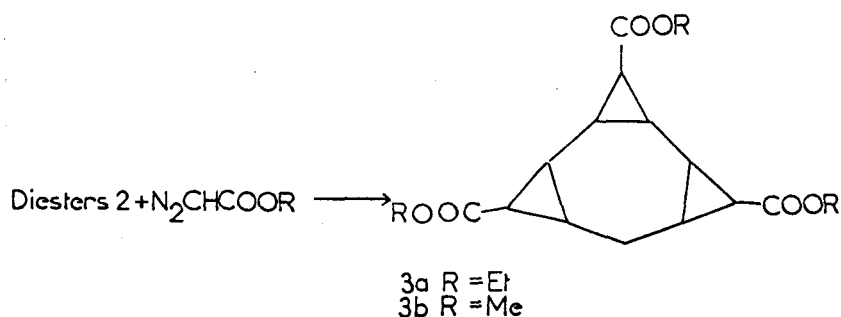
Nous avons effectué des chromatographies sur couches minces (silicagel) avec divers éluants : cyclohexane, cyclohexane/acétate d'éthyle 75/25, 50/50, benzène, benzène/isopropanol 80/20, chloroforme et n'avons observé qu'une seule tache.

Nous avons renoncé à tenter de caractériser les isomères par coupure ozonisante car nous avons vérifié que les produits de cette coupure sont inconnus, bien que leur structure soit intéressante.

C) TRIADDITION

Le spectre R.M.N. du résidu de distillation du diester tricyclique chromatographié sur alumine ne présente plus de signal éthylénique, ce qui laisse supposer la formation d'un produit de triaddition **3** (rendement d'environ 5%).

Nous avons donc effectué l'addition du diazoacétate d'éthyle sur le diester tricyclique **2** dans les conditions précédentes. Nous avons observé la formation du fumarate et du maléate d'éthyle malgré l'agitation énergique. Il reste un produit très visqueux, ne coulant pratiquement pas (rendement 65% par rapport au diester effectivement consommé) et dont l'analyse élémentaire s'accorde avec la formule brute $C_{19}H_{26}O_6$.



Le spectre R.M.N. ne présente plus de signal dans la région éthylénique; le rapport d'intégration du pic CH_2 de l'ester correspondant à tous les autres protons est de 6/20. les onze protons du squelette tétracyclique résonnent à des valeurs du champ très proches les unes des autres.

Le diester méthylique tricyclique donne, par addition de diazoacétate de méthyle, le triester méthylique tétracyclique correspondant.

L'addition de composés diazoïques sur les hydrocarbures polyéthyléniques, utilisés en excès, conduit à des produits bicycliques résultant de la fixation d'un seul carbène (16).

A notre connaissance, la formation simultanée de produits de mono-addition et de diaddition n'est signalée que dans l'action du diazoacétate d'éthyle sur un excès de naphthalène (17).

Notre étude nous a donc permis de mettre en évidence un nouveau cas de polyaddition.

- PARTIE EXPERIMENTALE -

Les points de fusion sont déterminés sur banc chauffant de Kofler.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur appareil infracord Perkin-Elmer modèle 337 ($4000-400\text{ cm}^{-1}$). Nous remercions Monsieur le Professeur SLIWA - Laboratoire Chimie Organique II, Université des Sciences et Techniques de Lille - pour l'accès qui nous a été donné à cet appareil.

Les spectres ultraviolets ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer 117 UV.

Les spectres RMN ont été obtenus sur appareil Varian A 60. Ils sont enregistrés en solution dans le tétrachlorure de carbone. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au tétraméthylsilane (référence interne).

Les spectres RMN ^{13}C ont été enregistrés sur appareil Varian CFT 20, Laboratoire de Chimie Organique, Faculté des Sciences de Louvain-la-Neuve (Belgique).

Les spectres de masse ont été effectués sur l'appareil AEI, MS 12 (8 kv, 70 cv, courant de focalisation $500\text{ }\mu\text{a}$) de la Faculté des Sciences et Louvain-la-Neuve (Belgique).

Les analyses élémentaires ont été déterminées par Monsieur DORME, que nous tenons à remercier, du service de microanalyse de la Faculté des Sciences de Paris.

Carbéthoxy-8 bicyclo (5,1,0) octadiène-2,4 1a

Le diazoacétate d'éthyle (0,53 mole, 60g) en solution dans le tropilidène (1,45 mole, 135g) est ajouté goutte à goutte, sous agitation (agitateur de Hershberg) à une suspension de 3g de bromure cuivreux dans 135g de tropilidène. La température est maintenue à 70°C grâce à un bain thermostaté.

Le tropilidène en excès est ensuite distillé (Eb₁₆ 30°C) et récupéré (210g).

La distillation de l'huile foncée résiduelle donne 55g d'ester 1a (59%) dont les caractéristiques sont analogues à celles décrites dans la littérature (4).

Carbométhoxy-8 bicyclo (5,1,0) octadiène-2,4 1b

Le même procédé est utilisé

$$E_{0,45}^{62^\circ\text{C}} ; n_D^{25} 1,513$$

Analyse pour C₁₀H₁₂O₂ : calculé % C 73,15 ; H 7,36
trouvée % C 73,08 ; H 7,13

Spectre IR $\nu_{\text{C=O}} = 1725 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{C=C}} = 1640 \text{ et } 1600 \text{ cm}^{-1}$ (faible)

Dicarbéthoxy-4,9 tricyclo (6,1,0,0^{3,5}) nonène-6 et/ou

Dicarbéthoxy-3,9 tricyclo (6,1,0,0^{2,4}) nonène-5 2a

a) Par purification du résidu de distillation de l'ester 1a

L'huile résiduelle est reprise par de l'éther et passée sur colonne d'alumine qui retient les résines. La solution jaune recueillie est évaporée. La distillation donne une huile jaune très pâle correspondant au diester. 2a

b) Par addition du diazoacétate d'éthyle sur l'ester bicyclique 1a

Le diazoacétate d'éthyle (0,26 mole, 30 g) est ajouté à l'ester (0,83 mole, 150g) dans les mêmes conditions que précédemment.

La distillation conduit finalement à un liquide identique au précédent (rendement 70%).

$$E_{0,2} \text{ 125 à 127}^\circ\text{C} ; n_D^{20} \text{ 1,502}$$

Analyse pour $C_{15}H_{20}O_4$: calculé % C 68,16 ; H 7,63
trouvé % C 67,86 ; H 8,03

Dicarbométhoxy-4,9 tricyclo (6,1,0,0^{3,5})nonène-6 et/ou
dicarbométhoxy-3,9 tricyclo (6,1,0,0^{2,4}) nonène-5 **2 b**

Les mêmes procédés sont utilisés

$$E_{0,2} \text{ 117 à 120}^\circ\text{C} ; n_D^{20} \text{ 1,513}$$

Analyse pour $C_{13}H_{16}O_4$: calculé % C 66,08 ; H 6,82
trouvé % C 66,01 ; H 6,89

Tricarbéthoxy-4,8,12 tétracyclo(9,1,0,0^{3,5,7,9}) dodécane **3 a**

Le procédé précédent est utilisé à partir de 7,5g de diazoacétate d'éthyle (0,065 mole) et 54g de diester (0,2 mole).

$$E_{0,2} \text{ 150.155}^\circ\text{C}$$

Analyse pour $C_{19}H_{26}O_6$: calculé % C 65,12 ; H 7,48
trouvé % C 64,60 ; H 7,34

Tricarbométhoxy-4,8,12 tétracyclo (9,1,0,0^{3,5,7,9}) dodécane **3 b**

$$E_{0,2} \text{ 150.155}^\circ\text{C}$$

Analyse pour $C_{16}H_{20}O_6$: calculé % C 62,33 ; H 6,54
trouvé % C 62,84 ; H 6,90

BIBLIOGRAPHIE

- (1) W. VON, E. DOERING et W. ROTH, Tet. 1963, 19, 715
- (2) A.P. TERBORG et A.F. BICKEL, Proc. Chem. Soc. 1958, 283
- (3) P. JANSE VAN VUUREN, R.J. FLETTERICK, J. MEINWALD et R.E. HUGHES
Chem. Comm. 1970, 883
- (4) F. KORTE, K.H. BUCHEL et F.F. WIESE, Ann. 1963, 664, 114
- (5) H. DURR, R. SERGIO et G. SCHEPPERS, Ann. 1970, 740, 63
- (6) Règles de nomenclature pour la chimie organique, 1965 Elaborées par la
commission de nomenclature de Chimie Organique de l'Union Internationale
de Chimie Pure et Appliquée - Soc. Chim. imp. Durand France
- (7) M. POLVECHE, Thèse de spécialité LILLE 1972
- (8) Organic syntheses - vol. 4, p. 424, John Wiley et Sons, Inc, N.Y. London 1963
- (9) W. KIRMSE et K.H. POOK, Chem. Ber. 98, 4022, 1965
- (10) M. JONES, St D. REICH et L.T. SCOTT, J. Amer. Chem. Soc. 1970, 92, 3118
- (11) J.L. PIERRE et P. ARNAUD, Bull. Soc. Chim. Fr. 1966, 1040
- (12) O.A. SUBBOTIN, A.S. KOZMIN, Yu. K. GRISHIN, N.M. SERGEYEV et I.G. BOLESOV
Org. mag. res. 1972, 4, 53
- (13) U. VOGELI et W. VON PHILIPSBORN, Org. mag. res. 1975, 7, 617
- (14) J.A. SCHWARCZ et A.S. PERLIN, Can. J. Chem., 1972, 50, 3667
- (15) E.S. STERN et C.J. TIMMONS, Electronic absorption spectroscopy in organic
chemistry 3e ed. Edward Arnold Ltd Londres 1970
- (16) Methoden der organischen chemie, Houben Weyl, IV,³Georg. Thieme, Verlag
Stuttgart, 1971
- (17) R. HUISGEN et G. JUPPE, Chem. Ber. 1961, 94, 2332

CHAPITRE IIADDITION DE QUELQUES CARBENES SUR LE TROPILIDENE

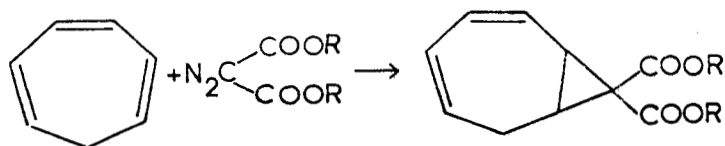
Nous avons étudié dans le chapitre précédent le cas particulier de l'addition du diazoacétate d'éthyle et de méthyle sur le tropilidène.

Dans ce chapitre, nous nous proposons d'examiner plus succinctement l'action de quelques carbènes sur le tropilidène.

A) DIAZOMALONATE D'ETHYLE ET DE METHYLE

Le diazomalonate d'éthyle est obtenu selon le procédé décrit par M. REGITZ ⁽¹⁾. Il s'additionne sur le tropilidène en présence de poudre de cuivre à chaud, sous azote, selon le mode opératoire d'addition de ce produit sur le cyclohexadiène ⁽²⁾ et conduit au produit bicyclique correspondant **4** avec un rendement de 55%.

L'analyse élémentaire est en accord avec la formule brute $C_{14}H_{18}O_4$.



4a R = Et

4b R = Me

L'addition se fait sur la double liaison 1,2 du tropilidène. En effet, le spectre R.M.N. présente un multiplet de $\delta = 5,5$ à $6,3$ ppm comparable à celui de l'ester **1**.

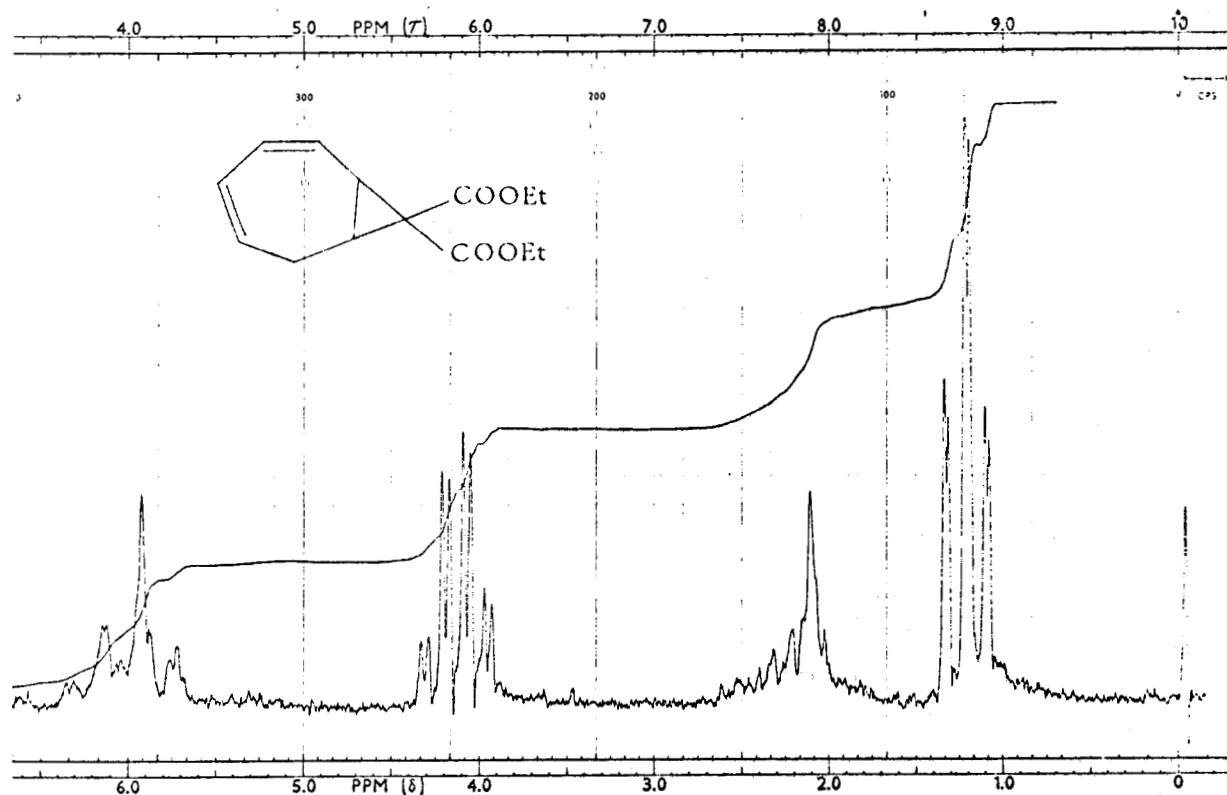
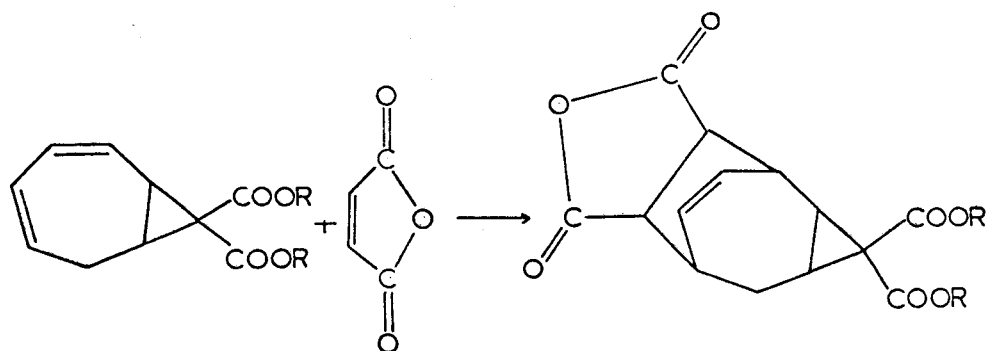


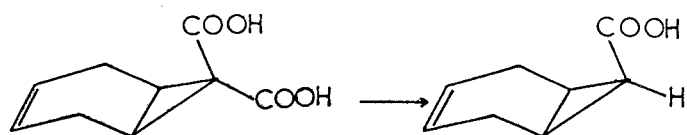
Fig. II,1 - Spectre RMN du dicarbéthoxy-8,8 bicyclo (5,1,0) octadiène-2,4

De plus, le diester éthylique forme un adduct de Diels-Alder avec l'anhydride maléïque avec un rendement de 80%.



La réaction faite avec le diazomalonate de méthyle donne des résultats équivalents.

Nous avons tenté de transformer le diester en diacide correspondant, espérant que, par décarboxylation, le groupement exo partirait préférentiellement comme pour le dicarboxy-7,7 bicyclo (4,1,0) heptène-3⁽²⁾.

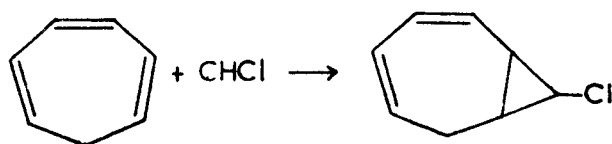


Nous avons donc traité le dicarbéthoxy-8,8 bicyclo (5,1,0) octadiène-2,4 par la potasse en milieu hydroalcoolique mais nous n'avons pu isoler le diacide.

La saponification de ce diester semble extrêmement difficile comme celle de l'isomère endo du carbéthoxy-8 bicyclo (5,1,0) octadiène-2,4 précédemment rencontré.

C) MONOCHLOROCARBÈNE

Le monochlorocarbène est préparé in situ par réaction du méthyllithium sur le chlorure de méthylène . Il s'additionne sur le tropilicène à température ambiante et conduit au composé bicyclique correspondant avec un rendement de 22%. Ce faible rendement est analogue à celui obtenu lors de la réaction du monochlorocarbène sur le cyclooctatétrène ⁽⁵⁾.



7a exo
7b endo

Le spectre RMN révèle l'existence des deux isomères endo et exo dans les proportions 75/25.

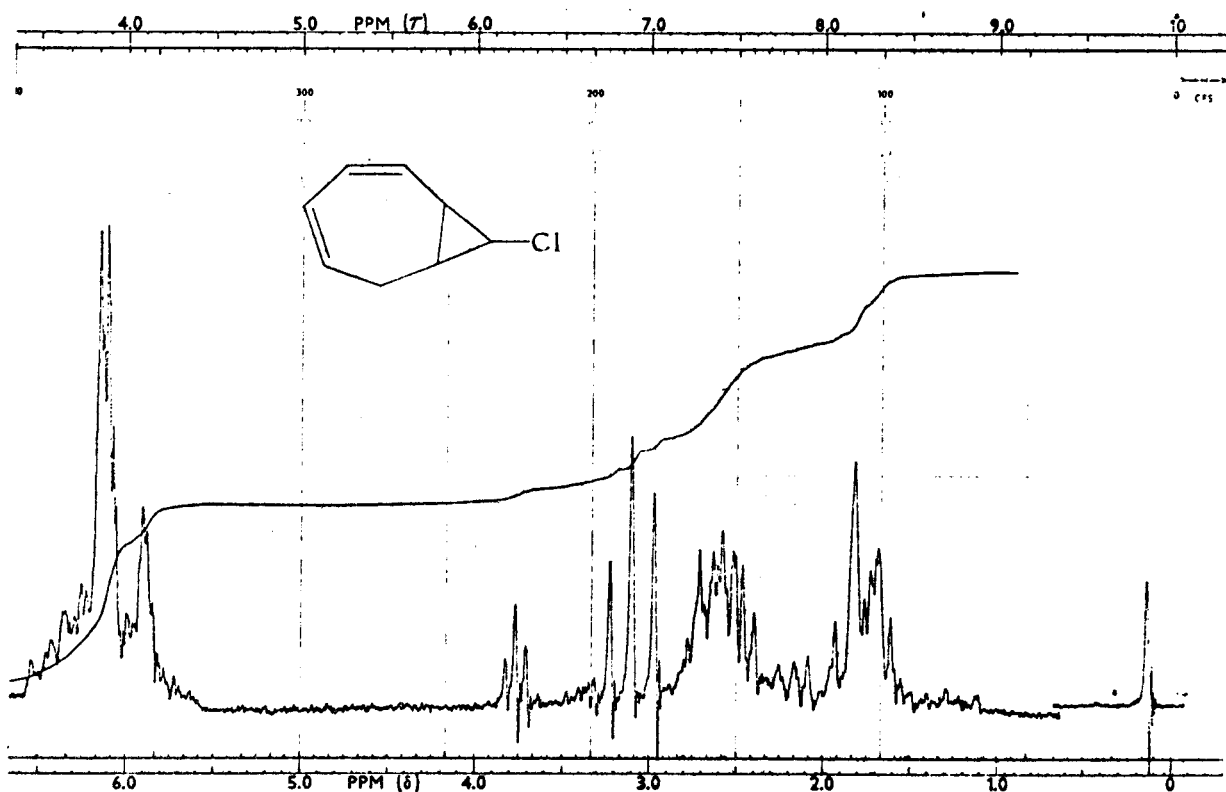


Fig. II,4 : Spectre R.M.N. du chloro-8 bicyclo (5,1,0) octadiène-2,4

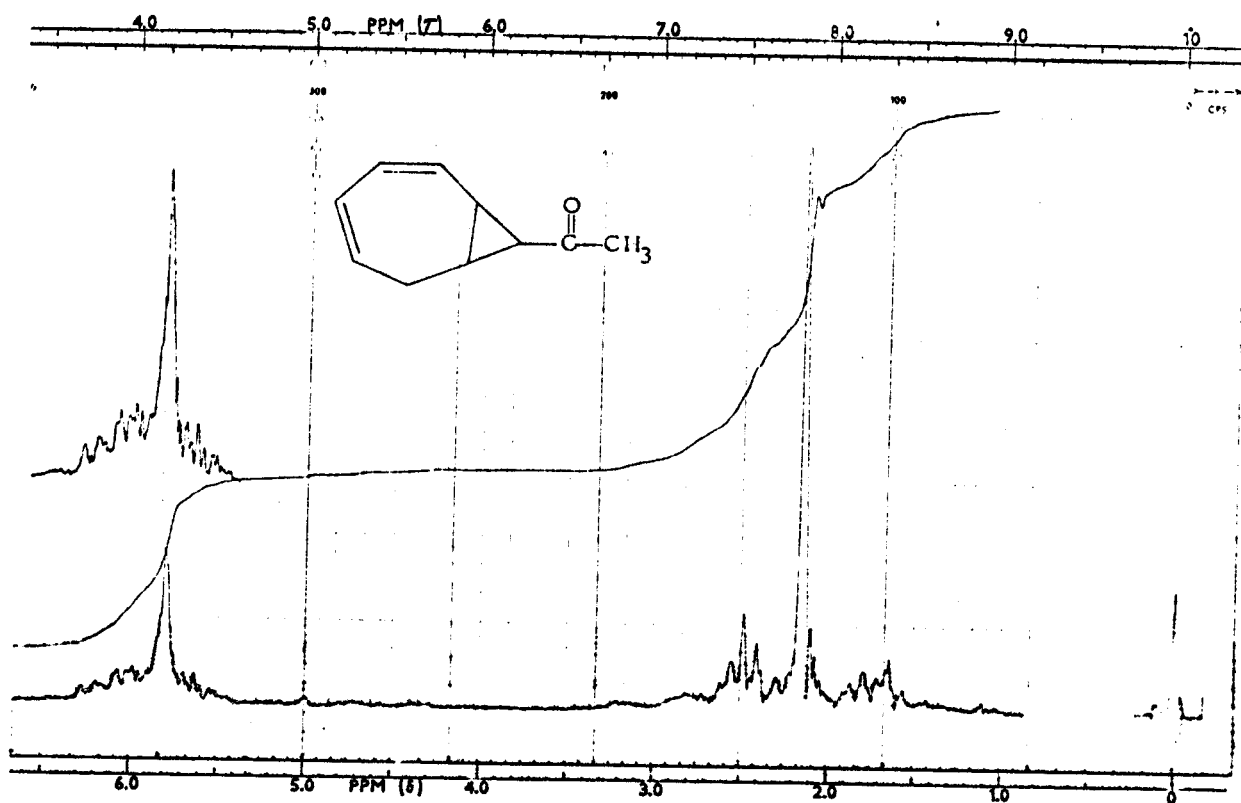


Fig. II,2 - Spectre RMN de la bicyclo (5,1,0) octadiène-2,4 yl-8 méthyl cétone

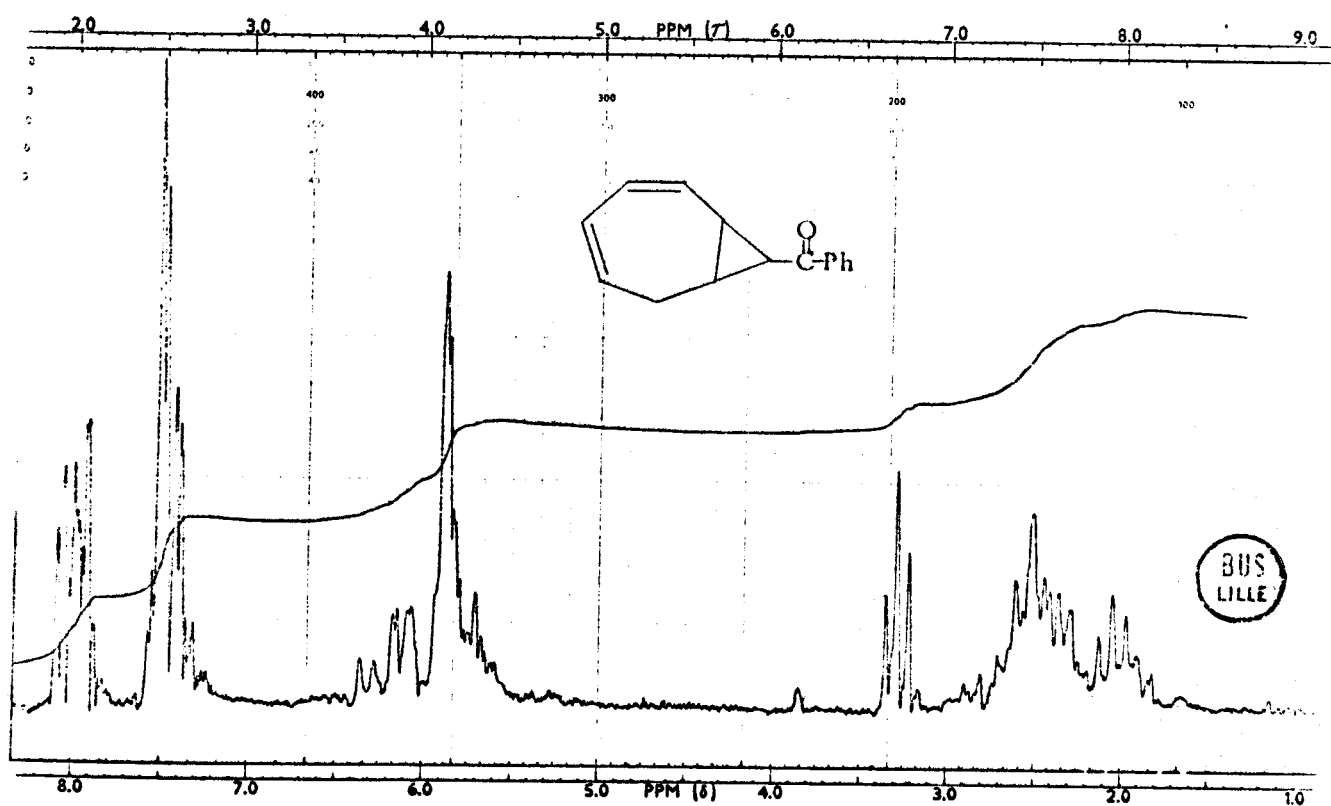
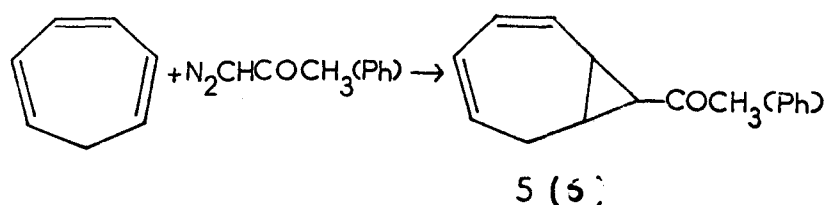


Fig. II,3 - Spectre RMN de la bicyclo (5,1,0) octadiène-2,4 yl-8 phényl cétone

B) DIAZOACETONE ET DIAZOACETOPHENONE

Nous avons additionné la diazoacétone ⁽³⁾ d'une part et la diazoacétophénone ⁽³⁾ d'autre part sur le tropilidène en présence de sulfate de cuivre ⁽⁴⁾ et avons obtenu les cétones bicycliques correspondantes, avec des rendements de 50%. Les analyses élémentaires sont en accord avec les formules $C_{10}H_{12}O$ et $C_{15}H_{14}O$.



La structure de la méthyl cétone **5** est justifiée par les faits suivants :

- la cétone réagit avec l'anhydride maléïque pour donner un produit d'addition de Diels-Alder $C_{14}H_{14}O_4$ avec un rendement de 80%.

- le spectre RMN présente un multiplet complexe de $\delta = 5,9$ à $6,3$ ppm correspondant aux quatre protons vinyliques comparable à celui de l'ester bicyclique **1** étudié précédemment.

- le spectre RMN présente, par ailleurs, un triplet centré à $\delta = 2,5$ ppm correspondant au proton cyclopropanique porté par le carbone en α du groupe carbonyle. La constante de couplage $J = 4,5$ c/s indique que cet hydrogène est en trans des deux autres hydrogènes cyclopropaniques et donc que la structure obtenue est exo.

Dans le cas de la phényl cétone, le déblindage de l'hydrogène cyclopropanique en α de la fonction cétone est plus important ($\delta = 3,3$ ppm) en raison du groupe phényle.

La constante de couplage de cet hydrogène avec les deux autres hydrogènes cyclopropaniques est de 4 c/s.

En effet, nous observons un triplet correspondant à H_{β} du composé **7a** centré à $\delta = 3,6$ ppm ($J = 3,5$ c/s) et un triplet correspondant à H_{β} du composé **7b** à $\delta = 3$ ppm ($J = 7,5$ c/s), dont les intégrations relatives sont dans le rapport 4/14.

La valeur du déplacement chimique de H_{β} dans le composé **7b** est tout à fait en accord avec les données de la littérature. En effet l'hydrogène geminal du chlore dans le chlorure de cyclopropyle résonne à $\delta = 2,93$ ppm. Dans le composé **7a**, il subit un léger déblindage, probablement en raison de la proximité du système diénique.

Les valeurs des constantes de couplage correspondent à celles citées dans la littérature. En effet, dans le chlorure de cyclopropyle, les constantes de couplage J_{cis} et J_{trans} sont de 7,02 et 3,59 c/s respectivement ⁽⁶⁾.

Le chloro-8 bicyclo (5,1,0) octadiène-2,4 est un composé fragile et doit être conservé à basse température.

Nous avons préparé de nouveaux adducts par réaction de divers carbènes sur le tropilidène avec des rendements convenables.

Nous vérifions par R.M.N. que la stéréochimie de l'addition, mis à part le cas du chlorocarbène, est préférentiellement exo. Elle est donc défavorable à toute cyclisation. L'adduct obtenu avec le chlorocarbène est malheureusement très peu stable thermiquement et par suite difficilement utilisable pour des réactions ultérieures.

- PARTIE EXPERIMENTALE -Dicarbéthoxy-8,8 bicyclo (5,1,0) octadiène-2,4 4a

Une solution de diazomalonate d'éthyle (0,15 mole, 28,4g) dans le tropilidène (0,6 mole, 56g) est ajoutée goutte à goutte à un mélange de tropilidène (0,48 mole, 44g) et de poudre de cuivre réduit commerciale (3g), sous agitation, sous azote et à une température de 110°C. Le chauffage est maintenu jusqu'à ce que le dégagement d'azote constaté par le passage de bulles dans un barboteur soit terminé (environ 24 h). Le mélange est filtré, le tropilidène en excès est distillé sous pression réduite. La distillation du résidu donne une huile jaune pâle (rendement 55%).

$$E_{0,1} \text{ } 90.92^{\circ}\text{C} ; n_D^{20} \text{ } 1,495.$$

Analyse pour $C_{14}H_{18}O_4$; calculé % C 67,18 ; H 7,25
trouvé % C 67,38 ; H 7,39

Spectre IR $\nu_{C=O} = 1730 \text{ cm}^{-1}$

Dicarbométhoxy-8,8 bicyclo (5,1,0) octadiène-2,4 4b

Le même procédé est utilisé à partir de diazomalonate de méthyle (rendement 50%).

$$E_{0,1} \text{ } 88.90^{\circ}\text{C} . \text{ cristaux blancs } F = 38^{\circ}\text{C}$$

Analyse $C_{12}H_{14}O_4$: calculé % C 64,85 ; H 6,35
trouvé % C 63,92 ; H 6,58

Adduct de Diels-Alder avec l'anhydride maléïque

Le dicarbéthoxy-8,8 bicyclo (5,1,0) octadiène-2,4 (0,126 mole, 3,15g) est chauffé à reflux du xylène (9 cm³) en présence d'anhydride maléïque (0,127 mole, 1,25g) pendant 12h. Le xylène est évacué sous pression réduite et le résidu est chauffé sous 0,1mm de Hg pendant 3 h puis recristallisé dans un mélange acétone/éther de pétrole.

$$F = 147.148^{\circ}\text{C}$$

Analyse pour $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_7$: calculé % C 62,06 ; H 5,79
trouvé % C 61,91 ; H 5,93

Bicyclo (5,1,0) octadiène-2,4 yl-8 méthyl cétone 5

Une solution de diazoacétone (0,18 mole, 15g) dans le tropilidène (1,6 mole, 150g) est additionnée goutte à goutte à un mélange agité de tropilidène (1,6 mole, 150g) et de sulfate de cuivre anhydre (5g), chauffé à 70.75°C . Le chauffage est maintenu pendant 6 h après la fin de l'addition. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 9h, puis filtré. Le tropilidène en excès est distillé sous pression réduite. La distillation du résidu donne 13g (rendement 50%) de cétone bicyclique .

$$E_{0,1} 52^{\circ}\text{C} ; n_{\text{D}}^{20} 1,530$$

Analyse pour $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$: calculé % C 81,04 ; H 8,16
trouvé % C 80,89 ; H 8,35

Spectre IR $\nu_{\text{C=O}} = 1700 \text{ cm}^{-1}$

Adduct de Diels-Alder

Nous utilisons toujours le mode opératoire précédent.

F décomposition

Analyse pour $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4$: calculé % C 68,28 ; H 5,73
trouvé % C 68,26 ; H 5,77

Bicyclo (5,1,0) octadiène-2,4 yl-8 phényl cétone 6

La préparation est la même que pour la méthylcétone (rendement 55%)

$$E_{0,1} 116^{\circ}\text{C} ; n_{\text{D}}^{20} 1,599$$

Analyse pour $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}$: calculé % C 85,68 ; H 6,71
trouvé % C 85,50 ; H 6,90

Spectre IR $\nu_{\text{C=O}} = 1660 \text{ cm}^{-1}$

Adduct de Diels-Alder

F 184.185°C

Analyse pour $C_{19}H_{16}O_4$: calculé % C 74,01 ; H 5,23
trouvé % C 74,09 ; H 5,43

Chloro-8 bicyclo (5,1,0) octadiène-2,4 7

Le méthyllithium (2 M dans l'éther, 37cm³) est additionné en 40 mn à une solution de tropilidène (0,33 mole, 27g) dans du dichlorométhane sec (25 cm³) à température ambiante et sous agitation. Après une nouvelle addition de tropilidène (0,33 mole, 27g) du méthyl lithium (2 M dans l'éther, 60 cm³) est ajouté en 1h 20mn. Le mélange est agité à température ambiante pendant 1 h. L'extraction est faite par addition d'éther et lavage à l'eau jusqu'à neutralité. La solution étherée est séchée sur sulfate de magnésium, filtrée et évaporée. La distillation de l'huile résiduelle donne 5,6g de dérivé chloré.

 $E_{0,15} = 35.37^{\circ}C$

BIBLIOGRAPHIE

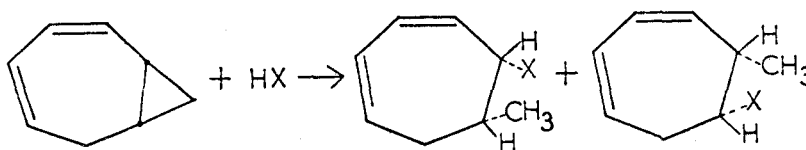
- (1) M. REGITZ, Chem. Ber. 1966, 99, 3128
- (2) H. MUSSO et U. BIETHAN, Chem. Ber. 1964, 97, 2282
- (3) F. ARNDT et J. AMENDE, Chem. Ber. 1928, 6, 1122
- (4) Carbene chemistry, W. Kirmse, Academic Press, London, New-York, 1, 1971, p. 313 et 341
- (5) E.A. LA LANCETTE, R.E. BENSON, J. Amer. Chem. Soc. 1965, 87, 1941
- (6) K.B. WIBERG, D.E. BARTH et P.H. SCHERTLER, J. Org. Chem. 1973, 38, 378

/ CHAPITRE III /

EVOLUTION DU SYSTEME HOMOTROPILIDENIQUE EN MILIEU ACIDE

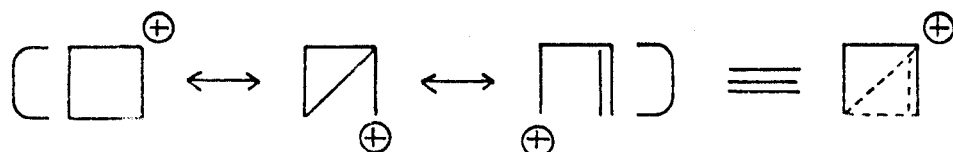
L'instabilité de nos produits bicycliques en milieu acide vient naturellement du cycle propanique et limite les possibilités synthétiques de ceux-ci. L'ouverture des cycles propaniques, très classique et très caractéristique de ceux-ci passant par la "protonation du cyclopropane" fait l'objet de nombreuses études ⁽¹⁾.

Nous n'avons pas travaillé avec le bicyclo (5,1,0) octadiène-2,4 car nous avons pensé que son ouverture se ferait selon les prévisions et n'apporterait rien de nouveau

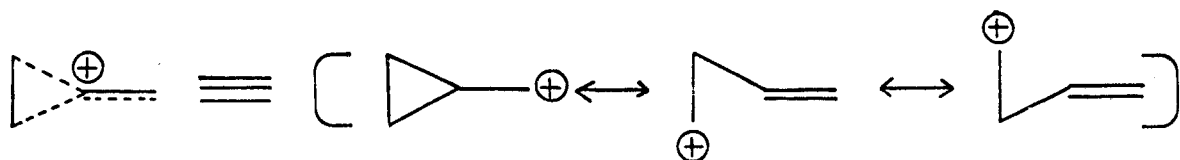



Nous avons étudié le comportement du système bicyclique dans le cas plus complexe d'alcools exocycliques dont la déshydratation conduit à des carbocations analogues à ceux qui se produisent dans la transposition de DEMJANOV ⁽²⁾ mais qui, étant liés à un cycle propanique, conduisent au moins partiellement à l'ouverture de ce cycle. Le cyclopropylcarbinol lui-même subit une isomérisation remarquable en milieu acide dilué ⁽³⁾ avec un rendement de 72% en produits identifiables : cyclobutanol (97%) et allyl-carbinol (3%). J.D. ROBERTS et coll. suggèrent que la réaction passe par l'intermédiaire d'un

ion cyclobutonium, hybride de résonance des structures canoniques suivantes (4) :



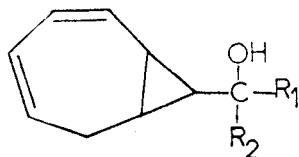
Cependant, d'autres intermédiaires ont été invoqués et notamment un ion "symétrique homoallylique" qui est un hybride de résonance des formes suivantes (5, 6)



Il est parfois représenté aussi de la façon suivante :  qui implique une plus grande délocalisation (7,8).

Il semble cependant, d'après les calculs d'orbitales moléculaires que la structure bisectée symétrique soit préférentielle. Il est néanmoins possible que, selon la substitution, l'intermédiaire soit différent (9).

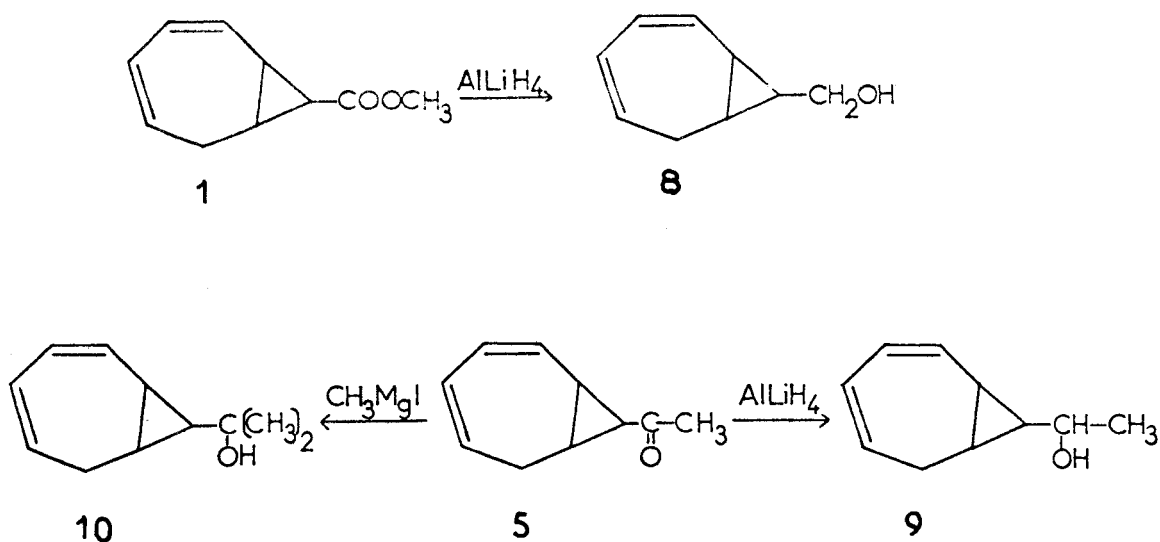
Dans le cadre de notre travail, il est intéressant de connaître l'influence du cycle tropilidénique adjacent sur l'isomérisation du groupement cyclopropylcarbinol. Nous avons donc d'abord préparé les alcools primaire, secondaire et tertiaire de structure générale :



Nous avons ensuite étudié l'action de l'acide chlorhydrique dilué dans les mêmes conditions que lors de son action sur le cyclopropylcarbinol (3).

A) SYNTHESE DES BICYCLO-(5,1,0) OCTADIENE-2,4 YL-8 CARBINOLS

Les alcools primaire **8** et secondaire **9** sont obtenus respectivement par réduction à l'aluminohydruure de lithium de l'ester bicyclique **1** et de la méthyl cétone **5**. L'alcool tertiaire est obtenu par action de l'iodure de méthyl magnésium sur la cétone **5**.



Les spectres R.M.N., I.R et les analyses élémentaires sont en accord avec ces structures.

B) COMPORTEMENT DES ALCOOLS **8**, **9** ET **10** EN MILIEU ACIDE CHLORHYDRIQUE DILUE

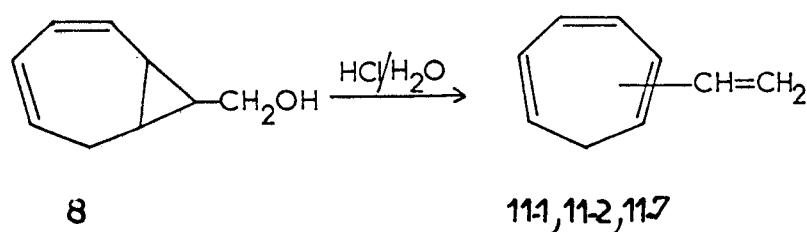
L'action de l'acide chlorhydrique dilué, à 100°C , pendant 93 mn sur ces alcools conduit à des mélanges complexes desquels nous isolons par distillation une fraction hydrocarbonée identifiable (rendement 40 à 50%). Le temps de chauffage ne semble pas influencer considérablement, mise à part une certaine résinification s'il devient trop long. Il ne nous a pas été possible d'isoler et d'identifier les nombreux produits secondaires formés.

1) Cas de l'alcool primaire

La fraction hydrocarbonée pure répond à la formule moléculaire $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$.

La chromatographie en phase gazeuse préparative sur colonne SE 30 permet d'obtenir à l'état de pureté deux fractions dont la ~~second~~ à sortir contient deux corps et la première (proportion 80/20) correspond à un corps pur, le vinyl-7 tropilidène, dont nous avons constaté l'identité avec le même produit déjà obtenu par synthèse magnésienne par KING et STONE (10).

L'étude par spectroscopie R.M.N. de la ~~second~~ fraction montre qu'il s'agit du mélange des vinyl-1 et -2 tropilidènes



En effet, l'ouverture du cycle propanique conduisant à un tropilidène substitué, est immédiatement visible en R.M.N., d'une part par la disparition des signaux en-dessous de $\delta = 2$ ppm (correspondant aux protons cyclopropaniques) et d'autre part par l'apparition des trois groupes de multiplets à $\delta = 6,4-6,7$; $5,9-6,3$; $4,9-5,5$ ppm, caractéristiques du tropilidène (11).

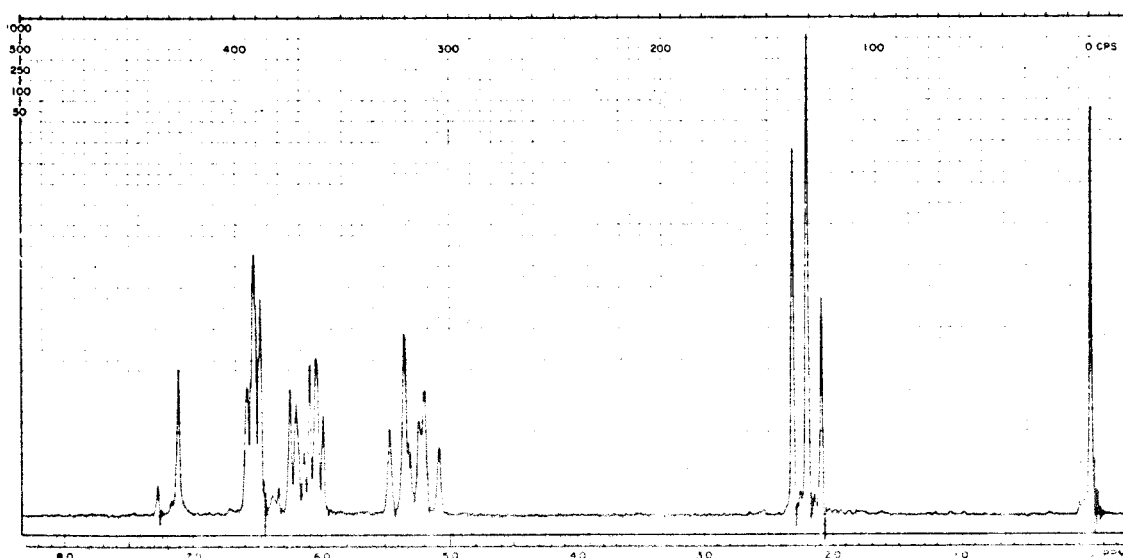


Fig. III,1 : Spectre R.M.N. du tropilidène

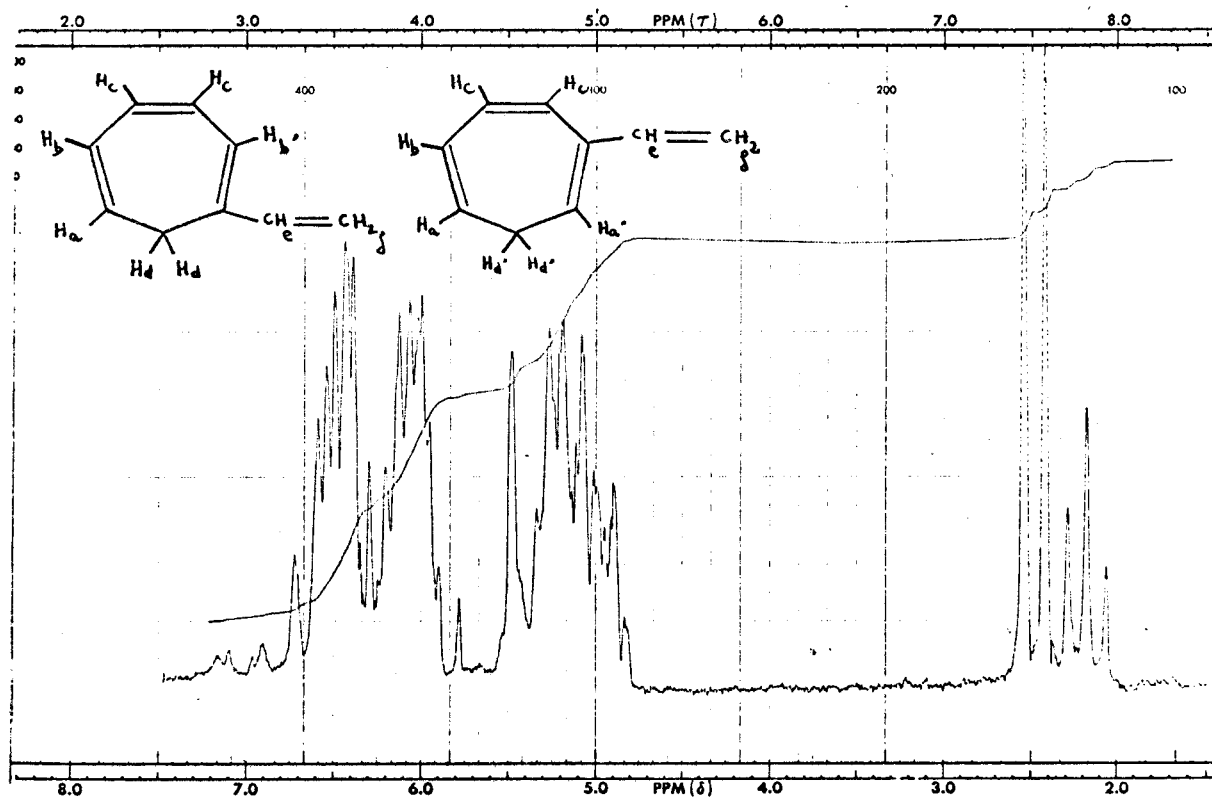


Fig. III,2 : Spectre R.M.N. du mélange des vinyl-1 et -2 tropilidènes

Le rapport d'intégration protons vinyliques/protons méthyléniques de 8/2, indique que le branchement s'effectue sur des carbones éthyléniques.

Nous observons pour les deux hydrogènes méthyléniques un doublet à $\delta = 2,5$ ppm qui ne peut être attribué qu'au vinyl-1 tropilidène et un triplet à $\delta = 2,2$ ppm qui, à priori, peut être attribué soit au vinyl-2 soit au vinyl-3 tropilidène. Le rapport d'intégration des divers multiplets vinyliques montre qu'il n'y a pas de branchement en position 3.

Le rapport d'intégration du doublet et du triplet des deux hydrogènes méthyléniques permet de déterminer le pourcentage des deux isomères **111** et **112** qui est de 60/40.

Tab. III,1 - Données RMN des vinyl-1 et -2 tropilidènes

	δ (en ppm)	multiplicité	attribution
2H	6,4 - 6,7	multiplet	$2H_c$
2H + 60% H	5,9 - 6,3	multiplet	H_e, H_b, H_b'
3H + 40% H	4,9 - 5,5	multiplet	$2H_f, H_a, H_a'$
2H x 60%	2,4 - 2,6	doublet	$2H_d$
2H x 40%	2,1 - 2,4	triplet	$2H_d'$

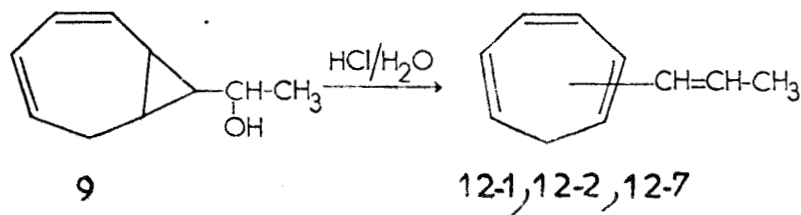
Par action de l'acide sulfurique à chaud, nous obtenons également les vinyl-1, -2, -7 tropilidènes avec le même rendement et dans les mêmes proportions.

Tous nos efforts pour obtenir un corps pur soit liquide, soit solide, à partir des résines restant après la distillation du mélange résultant du traitement aux acides dilués sont restés sans succès.

2) Cas de l'alcool secondaire

La fraction hydrocarbonée pure répond à la formule moléculaire $C_{10}H_{12}$.

La même démarche que précédemment nous a permis de séparer le (propène-1 yl)-7 tropilidène et le mélange des (propène-1 yl)-1 et -2 tropilidènes.

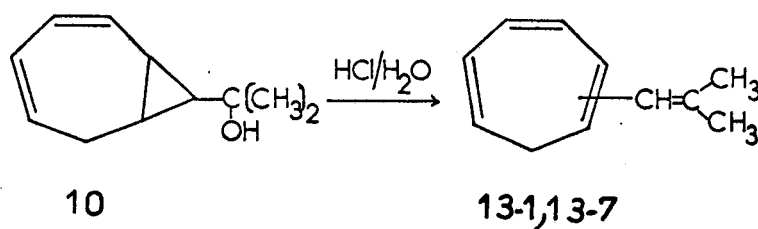


La proportion des deux fractions est de 80/20 comme précédemment, mais la proportion relative des (propène-1 yl)-1 et -2 tropilidènes est de 85/15 d'après l'intégration du doublet à $\delta = 2,5\text{ppm}$ et du triplet à $\delta = 2,2\text{ppm}$ correspondant aux 2 hydrogènes méthyléniques de **12.1** et **12.2** respectivement.

3) Cas de l'alcool tertiaire

La fraction hydrocarbonée répond à la formule moléculaire $\text{C}_{11}\text{H}_{14}$.

La chromatographie en phase gazeuse préparative permet d'isoler directement deux corps purs identifiés par R.M.N. comme étant les (méthyl-2 propène-1 yl)-1 et -7 tropilidènes. La proportion relative des deux composés est de 80/20 et le rendement global de transformation par rapport à l'alcool est de 50%.



Les tableaux III,2 et III,3 résument les données RMN des méthyl-2 propène-1 yl tropilidènes et les figures III,3 et III,4 représentent leurs spectres RMN.

Tab. III,2 - Données RMN du (méthyl-2 propène -1yl)-1 tropilidène

	δ (en ppm)	multiplicité	attribution
2H	6,4 - 6,6	multiplet	H _c , H _c ,
2H	5,9 - 6,3	multiplet	H _b , H _b ,
1H	5,7 - 5,9	multiplet	H _e
1H	5,1 - 5,6	multiplet	H _a
2H	2,2	doublet	H _d
6H	1,7 - 1,9	multiplet	H _f

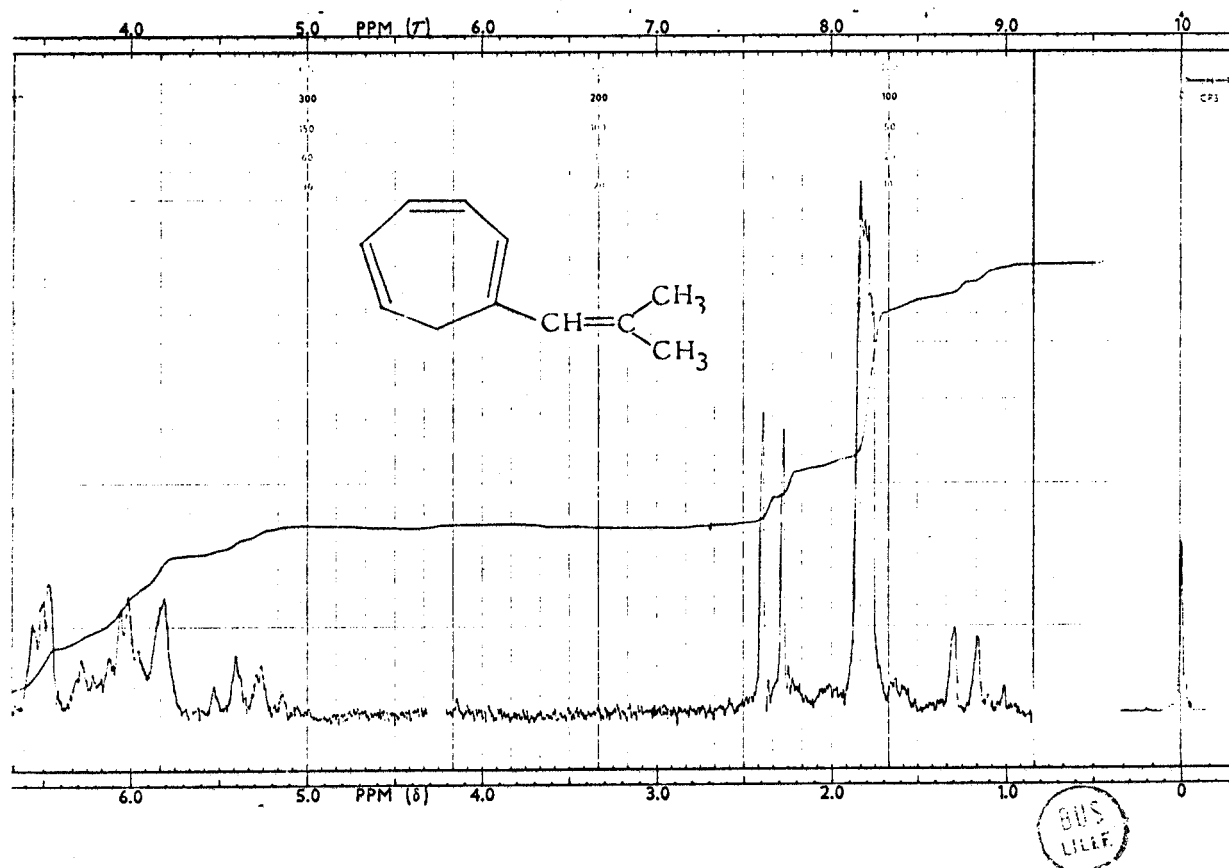


Fig. III,3 - Spectre RMN du (méthyl-2 propène-1yl)-1 tropilidène

Tab. III,3 - Données RMN du (méthyl-2 propène -1yl)-7 tropilidène

	δ (en ppm)	multiplicité	attribution
2H	6,8 - 6,9	multiplet	H _c , H _c '
2H	6 - 6,3	multiplet	H _b , H _b '
1H	5,4 - 5,7	multiplet	H _e
2H	4,9 - 5,3	multiplet	H _a , H _a '
1H	2,3	doublet	H _d
3H	1,7 - 1,9	multiplet	} H _f
3H	1,5 - 1,6	multiplet	

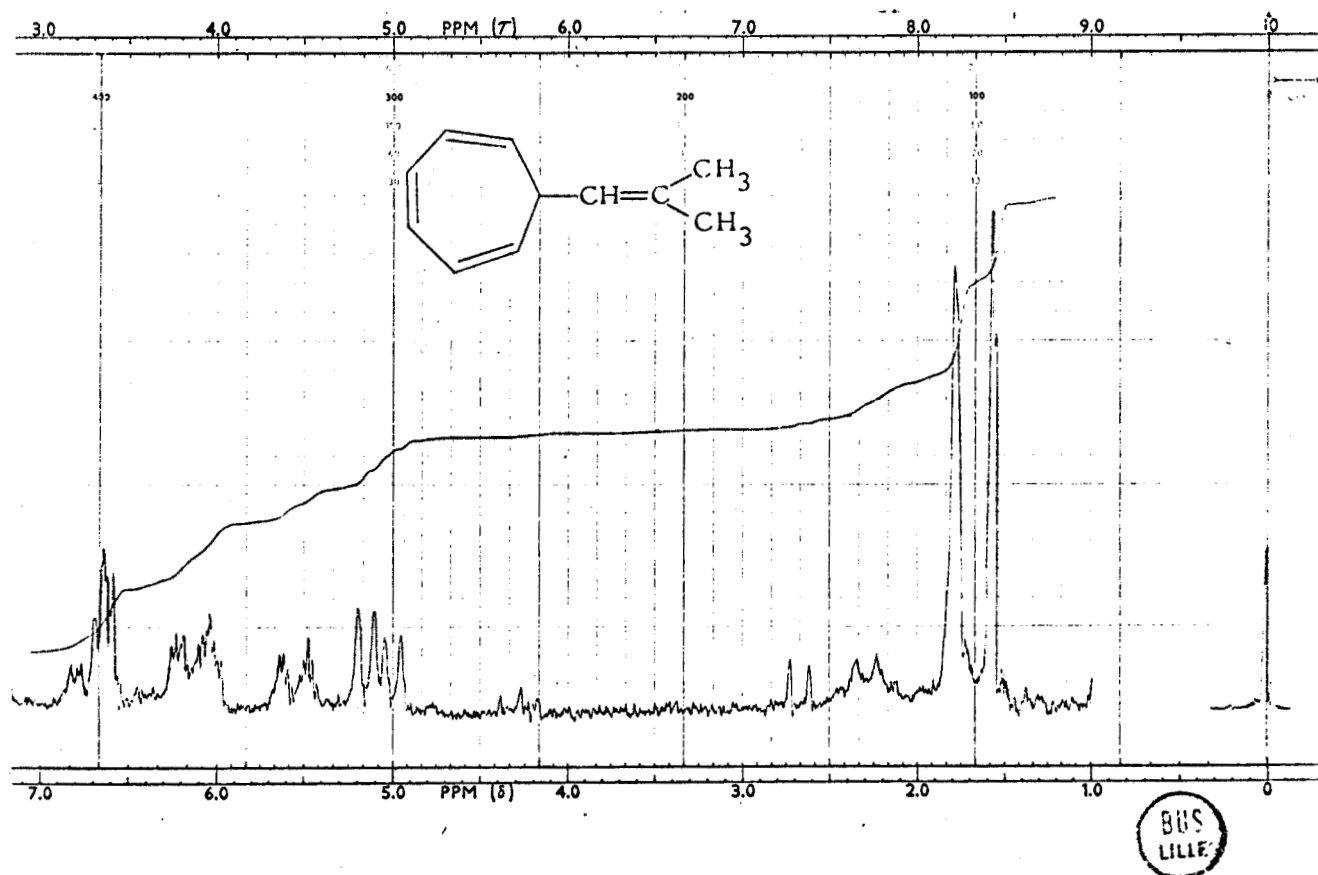


Fig. III,4 - Spectre RMN du (méthyl-2 propène-1yl)-7 tropilidène

Le tableau III,4 résumé les proportions relatives des tropilidènes substitués, dérivés des trois alcools.

Tab. III,4 - Proportions relatives des tropilidènes substitués

Tropilidènes substitués	: Rendement global : par rapport à : l'alcool de départ: : en %	: Proportion de substitution en position		
		1 (en %)	2	7
11	40	48	32	20
12	40	68	12	20
13	50	80	0	20

Le tableau III,4 montre que le pourcentage de dérivé substitué en 7 ne varie pas avec la substitution de l'alcool de départ alors que la proportion relative de dérivé substitué en 1 et 2 y est relativement sensible.

Le mécanisme proposé par J.D. ROBERTS et coll. ⁽³⁾ pour interpréter l'action de l'acide chlorhydrique sur le cyclopropyl-carbinol s'applique dans notre cas.

La première étape du mécanisme est la formation d'un carbocation par perte d'eau à partir d'un ion hydroxonium, lequel carbocation engendre dans une deuxième étape deux autres carbocations A⁺ et B⁺ (fig. III,5).

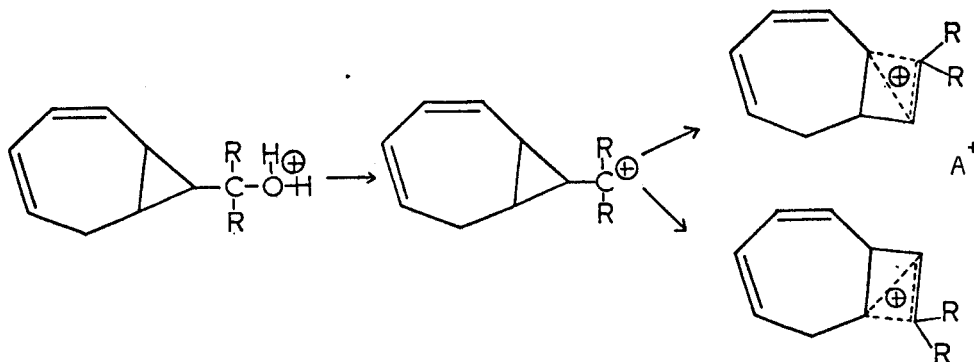


Fig. III,5 Cations intermédiaires pouvant se former lors de la déshydratation des alcools.

Cependant, ce mécanisme permet surtout de rendre compte facilement de la formation de composés cyclobutaniques. Nous n'avons pas réussi à les mettre en évidence, mais leur existence est probable parmi les produits secondaires non identifiés.

La deuxième étape peut aussi être la rupture d'une liaison cyclopropanique conduisant aux carbocations C⁺ et D⁺

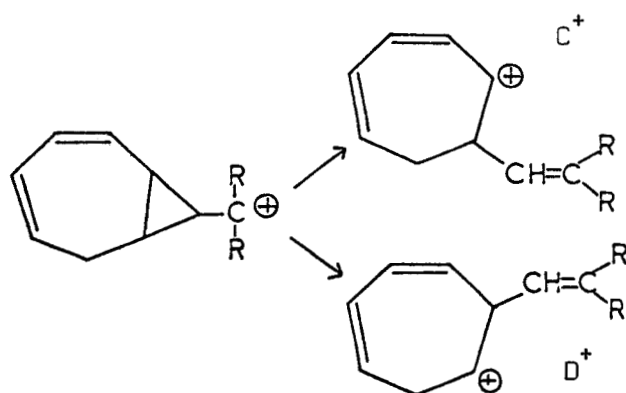
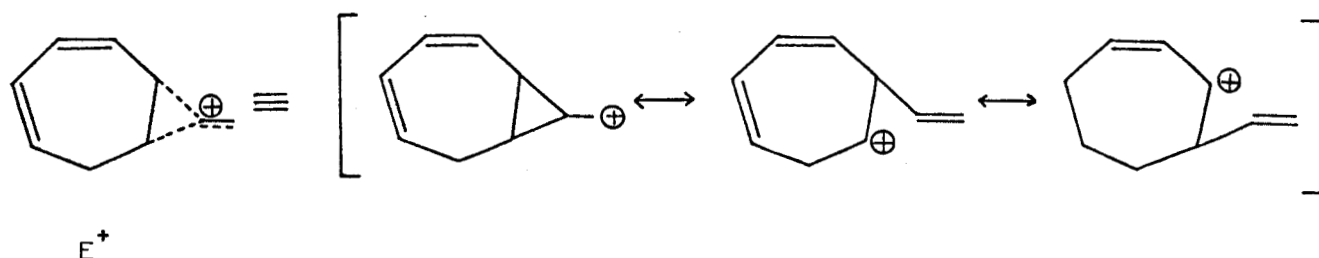


Fig.III,6 Intermédiaires pouvant se former lors de la déshydratation des alcools.

Il faut cependant remarquer que les cations C⁺ et D⁺ ne sont que deux structures canoniques particulières des ions A⁺ et B⁺ ou de l'ion E⁺, analogue à celui invoqué par WINSTEIN (5, 6).



La stabilisation du cation D⁺ ne peut se faire que par perte d'un proton d'un carbone en α c'est-à-dire soit un hydrogène du groupement CH₂ avec formation d'un alcényl-7 tropilidène soit un hydrogène attaché au carbone portant le groupement éthylénique avec formation d'un alcényl-2 tropilidène. L'ion C⁺ peut se stabiliser par perte d'un proton attaché au carbone portant le groupement éthylénique conduisant à l'alcényl-1 tropilidène ou par perte d'un proton du groupement CH₂ en considérant la délocalisation de la charge positive par une

généralisation de la notion allylique avec formation de l'alcényl-7 tropilidène (fig. III,7). Un mécanisme identique, mais appliqué au radical correspondant à notre carbocation est invoqué par W. KIRMSE ⁽¹²⁾ pour expliquer les produits provenant de ce radical, mis en évidence par M. JONES et coll. ^(13,14).

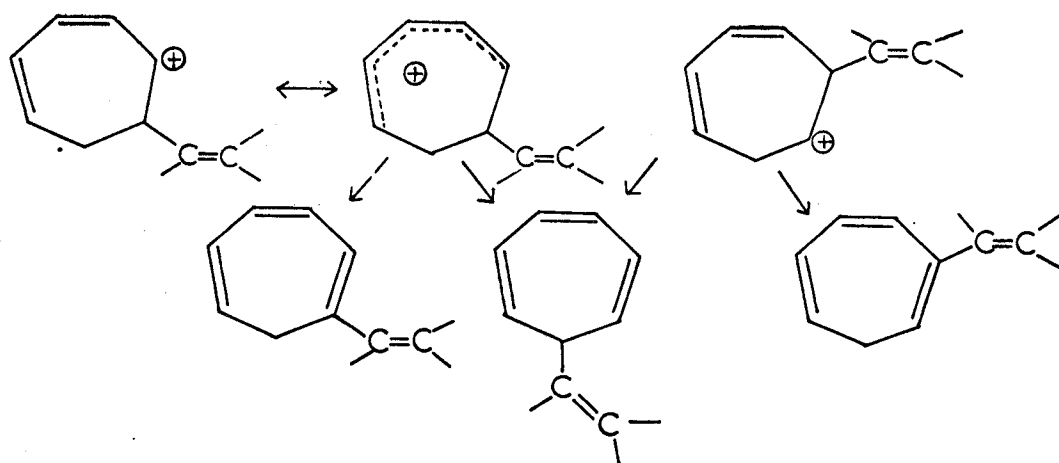


Fig. III,7 - Mécanisme de formation des alcényl-tropilidènes

Du fait que l'alcool tertiaire ne produit pas d'alcényl-2 tropilidène **13.2**, admettons que, dans ce cas, l'ion D^+ ne se forme pas. Le pourcentage 80/20 des composés **13.1** et **13.7** montre que l'ion C^+ donne quatre fois plus de composé **13.1** que **13.7**. Admettons que ce résultat reste valable quelle que soit la substitution du carbinol. Dans le cas de l'alcool secondaire, nous avons 68% de composé **12.1** ; 17% de composé **12.7** proviennent alors de C^+ et 3% de D^+ . Puisque nous avons 12% de composé **12.2**, nous voyons que D^+ donne également quatre fois plus de composé **12.2** que **12.7**.

Si nos hypothèses sont valables, elles doivent nous permettre de vérifier les valeurs expérimentales trouvées dans le cas de l'alcool primaire. Nous avons 48% de composé **11.1** et 32% de composé **11.2**. Donc 12% de composé **11.7** viennent de C^+ et 8% de D^+ , ce qui correspond aux 20% de composé **11.7** trouvés.

expérimentalement. La participation relative des ions C^+ et D^+ et donc éventuellement de A^+ et B^+ est résumée dans le tableau III,5.

Tab. III,5 - Participation relative des ions C^+ et D^+

Composé	% C^+ (A^+)	% D^+ (B^+)
alcool primaire	60	40
alcool secondaire	85	15
alcool tertiaire	100	0

Nous voyons que, dans tous les cas, la participation de A^+ est supérieure à celle de B^+ ; ceci provient de la stabilisation de la charge positive par le système diénique.

D'autre part, la substitution augmente la participation de C^+ . Dans le cas de l'alcool secondaire, l'adjonction d'un groupement méthyle pouvant s'hyperconjuguer avec le système éthylénique augmente l'énergie de résonance de l'ion C^+ alors que l'influence du méthyle est beaucoup plus faible pour D^+ . Le phénomène est renforcé et devient extrême dans le cas de l'alcool tertiaire où interviennent deux groupements méthyles.

L'ouverture du cyclopropane en milieu acide est une propriété générale et caractéristique de ce petit cycle. En ce sens, l'isomérisation du cyclopropylcarbinol de J.D. ROBERTS ⁽³⁾ donnant un cyclobutanol est un peu étonnante.

Dans notre cas, nous observons une ouverture de ce cycle tout à fait normale en milieu acide et formation d'un système de deux double liaisons conjugués résultant de l'ouverture du cycle et de la deshydratation de l'alcool. La conjugaison avec les autres double liaisons du cycle à sept carbones favorise certainement cette évolution.

Nous n'observons pas d'autres produits : alcools de type homoallylique, dérivés possédant un cycle "cyclobutanique"..., sans doute en raison de la fragilité relative de ces produits et de la résinification, assez importante dans cette série de composés.

- PARTIE EXPERIMENTALE -Préparation du bicyclo (5,1,0) octadiène-2,4 yl-8 carbinol 8

La réduction est faite selon la méthode de R.F. NYSTROM et W.G. BROWN (15).

L'éther anhydre (100 cm³) et l'aluminohydrure de lithium (1 g, 0,025 mole) sont versés dans un ballon tricol de 0,5 l muni d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, tous deux avec protection contre l'humidité (chlorure de calcium). Le carbométhoxy-8 bicyclo (5,1,0) octadiène-2,4 **1** (11 g ; 0,060 mole) dans l'éther (50 cm³) est introduit goutte à goutte sous forte agitation placé dans la glace.

Après la fin de l'addition, le mélange est laissé revenir à température ambiante puis porté à reflux pendant cinq heures. Le mélange est ensuite hydrolysé dans la glace. Le résidu est filtré et rincé abondamment avec du chloroforme. Le filtrat est séché sur sulfate de magnésium. Après filtration et évacuation du chloroforme sous pression réduite, l'alcool primaire **8** est distillé. C'est un liquide incolore assez visqueux (rendement 87 %).

$$E_{0,15}^{71^{\circ}\text{C}} ; n_{\text{D}}^{20} 1,535$$

Analyse pour C₉H₁₂O : calculé % C 79,49 ; H 8,89
trouvé % C 79,60 ; H 8,23

spectre IR $\nu_{\text{OH}} = 3300 \text{ cm}^{-1}$

Préparation du bicyclo (5,1,0) octadiène-2,4 yl-8 méthyl carbinol 9

Nous avons utilisé le même procédé que précédemment à partir de la méthylcétone **5** (rendement 80 %).

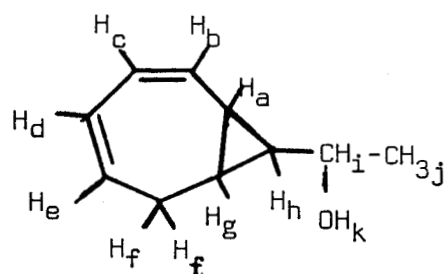
$$E_{0,2}^{58.59^{\circ}\text{C}}$$

Analyse pour C₁₀H₁₄O : calculé % C 80,07 ; H 9,41
trouvé % C 79,86 ; H 9,27

Spectre IR $\nu_{\text{OH}} = 3350 \text{ cm}^{-1}$

Spectre RMN (25 % CCl₄)

Tableau III,6



	δ ppm	multiplicité	attribution
4H	5,35-8,35	multiplet	H_b, H_c, H_d
1H	3,5	singulet	H_k
1H	3,2	dou- ble qua- druplet	H_i $J_{ij}=6\text{cps}$ $J_{ih}=2\text{cps}$
2H	2,3-2,6	multiplet	H_f
2H	1,5-1,8	multiplet	$H_{a\text{et}H_g}$ ou H_h
4H	0,9-1,3	doublet $J=6\text{cps}$	H_j
		multiplet	H_g ou H_h

Préparation du bicyclo (5,1,0) octadiène-2,4 yl-8 diméthyl carbinol 10

Nous avons utilisé la méthode de V. GRIGNARD ⁽¹⁶⁾. Dans un tricol muni d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome avec entrée d'azote, nous avons additionné goutte à goutte l'iodure de méthyle (0,05 mole, 17,1 g) dans l'éther anhydre (20 cm³) au magnésium (0,05 atome-gramme, 1,2 g) recouvert d'éther sec. Après disparition complète du magnésium, la méthylcétone **5** (0,05 mole, 7,4 g) est additionnée goutte à goutte. Le mélange est encore chauffé à reflux de l'éther pendant une heure puis le tricol est refroidi dans un mélange glace-sel. Une solution froide de carbonate de sodium à 5 % est versée goutte à goutte. Après la fin de l'hydrolyse, la phase étherée est décantée, la phase aqueuse est réextraite à l'éther. Les phases étherées sont réunies, lavées à l'eau et séchées sur sulfate de magnésium. Après filtration et évaporation du solvant, le résidu est distillé (rendement 50 %).

$$E_{0,2} 58.59^\circ\text{C} ; n_D^{20} 1,515$$

Analyse pour $C_{11}H_{16}O$: calculé % C 80,44 ; H 9,82

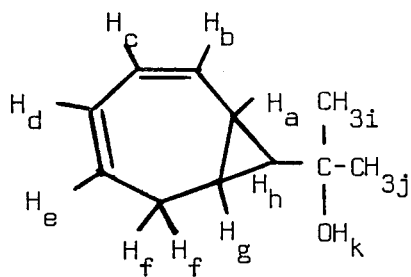
trouvé % C 80,17 ; H 9,68

IR $\nu_{OH} = 3400 \text{ cm}^{-1}$

Spectre RMN (50% CCl_4)



Tableau III,7



	δ ppm	multiplicité	attribution
4H	5,4 - 6,3	multiplet	H_b, H_c, H_d, H_e
1H	2,8	singulet	H_k
2H	2,35-2,6	multiplet	H_f
2H	1,65-1,9	multiplet	H_a et H_g ou H_h
7H	1-1,4	multiplet	H_g ou H_h et H_i, H_j

Deshydratation du bicyclo (5,1,0) octadiène-2,3 yl-8 carbinol

a) Par action de l'acide chlorhydrique dilué

L'alcool **8** (0,04 mole, 5,5 g) mélangé avec l'acide chlorhydrique à 10% (35 cm³) et l'acétone (25 cm³) pour homogénéiser le milieu est chauffé à reflux pendant 1h 30mn. Après refroidissement, le milieu est neutralisé par du carbonate de sodium en poudre puis extrait à l'éther. La phase étherée est séchée sur sulfate de magnésium puis filtrée et évaporée. La distillation de l'huile résiduelle donne 1,9 g de liquide jaune pâle (rendement 40 %).

$E_{18\text{torr}}$ 58.60°C

Analyse pour C_9H_{10} : calculé % C 91,47 ; H 8,53
trouvé % C 90,86 ; H 8,81

b) Par action de l'acide sulfurique concentré

5,5 g d'alcool et 1 goutte d'acide sulfurique sont placés dans une ampoule à distiller. Le mélange est chauffé sous 16 torr. La réaction démarre brutalement; le vinyl tropilidène distille rapidement puis le contenu de l'ampoule noircit. Le rendement est le même que précédemment.

Deshydratation du bicyclo (5,1,0) octadiène-2,4 yl-8 méthylcarbinol

Nous avons effectué la deshydratation par action de l'acide chlorhydrique dilué et avons obtenu le dérivé tropilidénique avec le même rendement

que précédemment.

$$E_{0,3\text{mmHg}} \quad 30.32^{\circ}\text{C}$$

Analyse pour $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$: calculé % C 90,85 ; H 9,15
trouvé % C 90,74 ; H 9,01

Deshydratation du bicyclo (5,1,0) octadiène-2,4 yl-8 diméthylcarbinol

Par le procédé précédent, nous avons obtenu l'hydrocarbure avec un rendement de 50%.

$$E_{0,6\text{mmHg}} \quad 40.42^{\circ}\text{C}$$

Analyse pour $\text{C}_{11}\text{H}_{14}$: calculé % C 90,35 ; H 9,65
trouvé % C 90,38 ; H 9,58

Séparation chromatographique

Dans chaque cas, la séparation des isomères de position a été effectuée sur colonne SE 30, imprégnation 30%, "chromosorb" W 60/80, 5'x1/4, débit $40 \text{ cm}^3/\text{mn}$, T : 135°C .

BIBLIOGRAPHIE

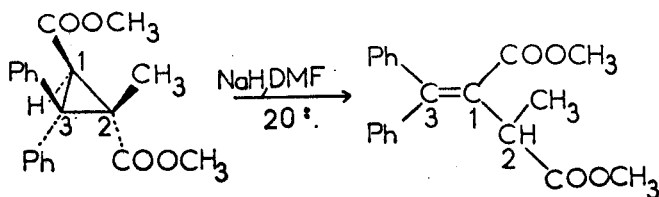
- (1) Ch. De PUY, Topics in current chemistry n° 40, 73, Springer, Verlag, Berlin, 1973
- (2) N.J. DEMJANOV, Ber., 1908, 41, 43
- (3) M.C. CASERIO, W.H. GRAHAM et J.D. ROBERTS, Tetrahedron, 1960, 11, 171
- (4) R.H. MAZUR, W.N. WHITE, D.A. SEMENOW, C.C. LEE, M.S. SLIVER et J.D. ROBERTS J. Amer. Chem. Soc. 1959, 81, 4390
- (5) S. WINSTEIN et E.M. KOSOWER, J. Amer. Chem. Soc. 1959, 81, 4399
- (6) M. SIMONETTA et S. WINSTEIN, J. Amer. Chem. Soc. 1954, 76, 18
- (7) L. EBERSON et S. WINSTEIN, J. Amer. Chem. Soc. 1965, 87, 3506
- (8) C.F. WILCOX Jr, M. MESIROV, J. Amer. Chem. Soc. 1962, 84, 2757
- (9) G.A. OLAH, P. VON R. SCHLEYER, Carbonium Ions, vol. III, Wiley interscience, 1256-1257, 1972
- (10) K.B. KING et F.C.A. STONE, J. Amer. Chem. Soc. 1961, 83, 3593
- (11) High resolution NMR spectra catalog, Varian Associates, 1, n°158, 1962
- (12) W. KIRMSE, Carbene, carbenoïde und carbenanalog, Verlag Chemie 1969, p 162
- (13) M. JONES Jr, St D. REICH, J. Amer. Chem. Soc. 1967, 89, 3935
- (14) M. JONES Jr, St D. REICH et L.T. SCOTT, J. Amer. Chem. Soc. 1970, 92, 3118
- (15) R.F. NYSTROM et W.G. BROWN, J. Amer. Chem. Soc. 1947, 69, 1197
- (16) V. GRIGNARD, C. Rend. Sc. Acad. Sc. Paris 1900, 130, 1322

/ CHAPITRE IV /

STABILITE DU SYSTEME HOMOTROPILIDENIQUE EN MILIEU BASIQUE

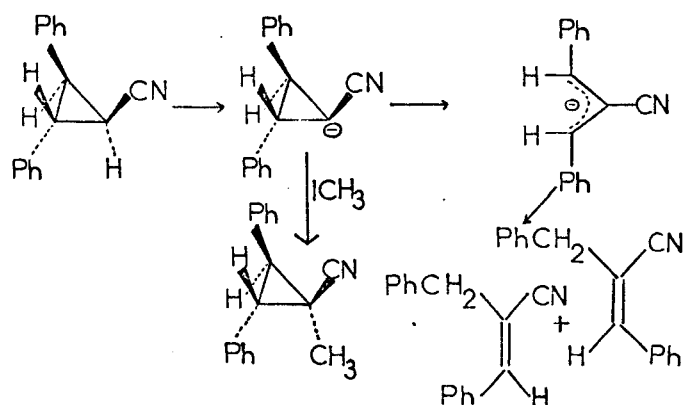
Après avoir examiné l'influence du noyau " tropilidène " sur le comportement du groupe cyclopropanique en milieu acide, il nous a semblé intéressant d'étudier la stabilité du système bicyclique en milieu basique.

Dans le cas général, les dérivés cyclopropaniques sont stables dans un tel milieu. Des exemples d'ouverture du cyclopropane ont été néanmoins signalés ^(1,2) et récemment, Y.R. HUISGEN et P. EBERHARD ⁽³⁾ observent une ouverture de cycle dans le cas suivant:



Par contre, traité avec le méthylate de sodium dans le méthanol, ce produit ne subit aucune ouverture mais simplement une isomérisation cis-trans.

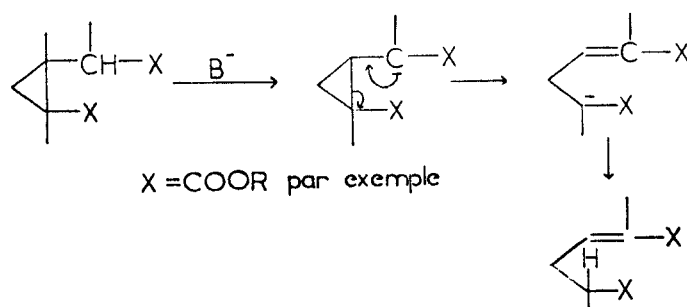
G. BOCHE et D. MARTENS ⁽⁴⁾ observent l'ouverture d'un cyanocyclopropane en opérant en présence du lithien de la diisopropylamine dans le tétrahydrofurane.



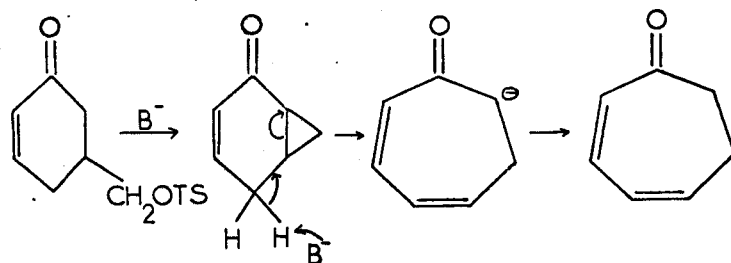
Cette stabilité relative des dérivés cyclopropaniques en milieu basique, malgré la présence de groupements électronégatifs, s'explique par le caractère faiblement acide de l'hydrogène cyclopropanique en α du groupement électroattracteur.

En effet, le rapport des constantes de vitesse de l'échange deutérium-hydrogène dans le mélange méthylate de sodium/méthanol de la phényl-isopropylcétone et de la phénylcyclopropylcétone deutérées en α du carbonyle est de 170⁽⁵⁾. Les auteurs expliquent cette différence par la difficulté de formation d'un ion énolate qui nécessite un recouvrement entre l'orbitale de type p de l'atome de carbone en α et l'orbitale π du carbonyle, dans le cas des dérivés cyclopropaniques.

Par contre, les ouvertures basiques sont facilitées lorsque le cyclopropane porte en position 1 et 2 deux groupements électronégatifs en α et β , celui en β activant un hydrogène. L'ouverture se fait alors selon le schéma⁽⁶⁾:



Ainsi E.E. VAN TAMELEN explique la formation de cycloheptadiénone-2,4 par le mécanisme suivant ⁽⁷⁾ :



Notre système bicyclique possédant en α du cyclopropane un groupe-ment méthylénique dont les hydrogènes sont relativement mobiles, nous avons traité le carbométhoxy-8 bicyclo (5,1,0) octadiène-2,4 **1** et la bicyclo (5,1,0) octadiène-2,4 yl-8 phénylcétone **6** par le méthylate de sodium, base de force moyenne, assez facile à faire et à utiliser, pour vérifier si une ouverture se produisait.

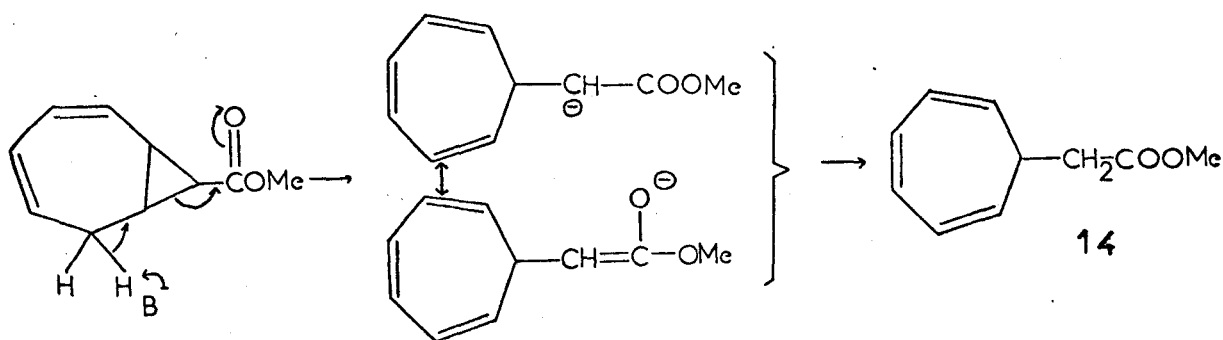
A) STABILITE DU CARBOMETHOXY-8 BICYCLO (5,1,0) OCTADIENE -2,4 ET DE LA BICYCLO (5,1,0) OCTADIENE -2,4 YL-8 PHENYLKETONE

L'ester **1** chauffé à reflux du méthanol en présence d'une quantité équimolaire de méthylate de sodium se réarrange lentement (six jours) mais d'une manière totale en troyl-7 acétate de méthyle **14**, identifié par comparaison à un échantillon identique préparé selon F. KORTE et al. ⁽⁸⁾

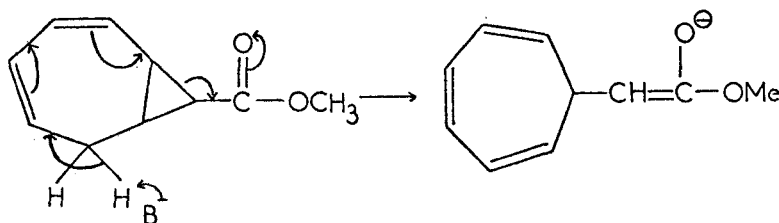
Nous avons vérifié que ce dernier produit, traité dans les mêmes conditions, ne subit pas de réarrangement appréciable en quatorze jours.

Nous avons traité dans les mêmes conditions la phénylcétone **6** et avons obtenu la troyl-7 acétophénone **15** dont le point d'ébullition correspond à celui de la littérature ⁽⁹⁾. La réaction est plus rapide que dans le cas de l'ester **1**.

La formation de dérivés troylidéniques s'explique par un mécanisme analogue à celui adopté par E.E. VAN TAMELEN :



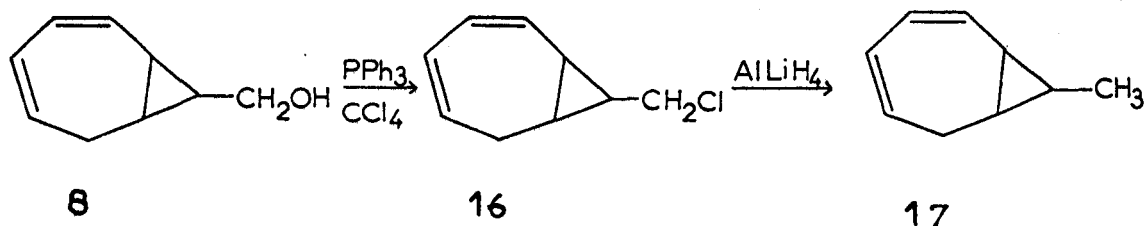
Dans notre cas, nous pouvons aussi envisager un déplacement électro nique par l'intermédiaire du système diénique selon :



Cette réaction s'explique, d'une part par la mobilité des hydrogènes méthyléniques, en raison du système diénique en α et de l'effet électroattracteur du groupement carboxylate ou carbonyle, et d'autre part par la stabilisation du carbanion formé, par énolisation.

Nous avons vérifié que le méthyl-8 bicyclo (5,1,0) octadiène-2,4, dépourvu donc de groupement électronégatif ne subit aucune ouverture dans les mêmes conditions.

Le méthyl-8 bicyclo (5,1,0) octadiène-2,4 **17** est préparé par réduction à l'aluminohydruure de lithium du dérivé chloré **16**, lui-même préparé par action de la triphénylphosphine et du tétrachlorure de carbone ⁽¹⁰⁾ sur le carbinol **8**.



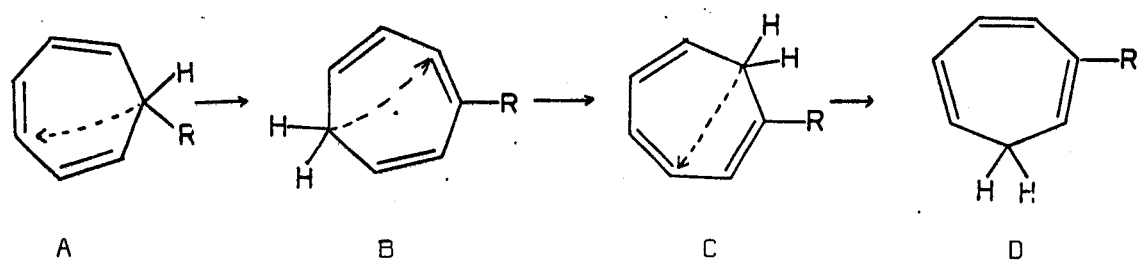
L'action du chlorure de thionyle ou du trichlorure de phosphore sur le carbinol ne conduit pas spécifiquement au dérivé chloré **16** en raison de l'ouverture partielle du cyclopropane.

B) ISOMERISATION THERMIQUE DES TROPYL-7 ACETATE DE METHYLE ET ACETOPHENONE

Il est connu que les dérivés du tropilidène subissent une isomérisation thermique par déplacement transannulaire 1,5 d'hydrogène.

Le comportement thermique des carbométhoxy-⁽¹¹⁾, méthyl-⁽¹²⁾, cyano-⁽¹³⁾ phényl-⁽¹⁴⁾, deutéro-⁽¹⁵⁾, 4-diméthylaminophényl-⁽¹⁶⁾, méthoxy-⁽¹⁷⁾ tropilidènes a été étudié et des études cinétiques ont été faites.

La séquence des isomérisations est décrite dans le schéma suivant:



A.P. TER BORG ⁽¹²⁾ a tracé les courbes: pourcentage d'isomères formés en fonction du temps dans le cas des méthyl cycloheptatriènes.

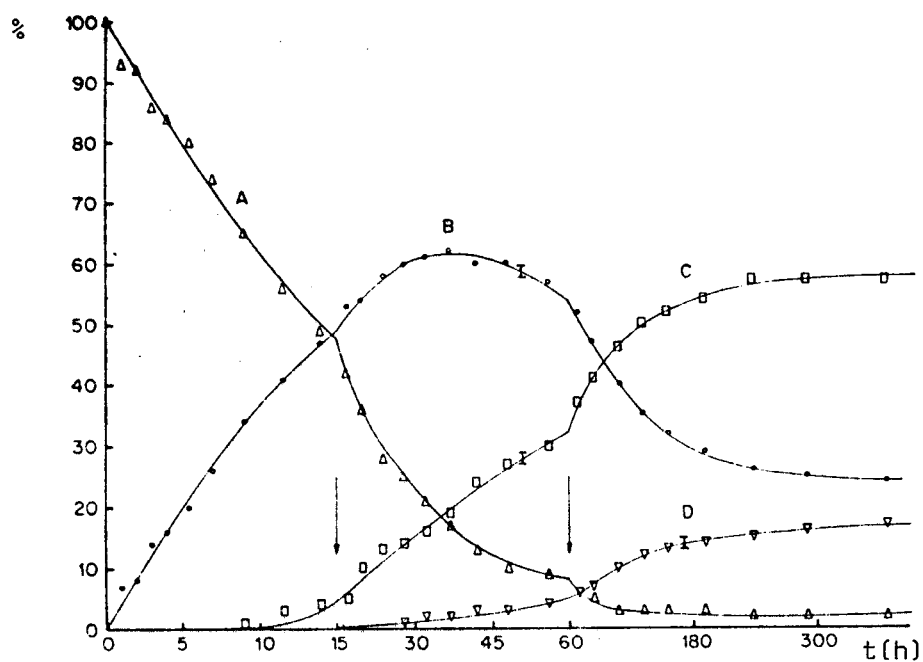


Fig. IV,1 Pourcentage des isomères formés à partir du méthyl-7 tropilidène en fonction du temps à 140°C

Nous avons étudié le comportement du troyl-7 acétate de méthyle et l'isomérisation est suivie par spectroscopie RMN.

Le tableau IV,1 donne les proportions approximatives d'isomères formés en fonction du temps de chauffage et de la température.

Tab. IV,1 Isomères formés en fonction du temps et de la température à partir du troyl-7 acétate de méthyle.

composé temps et T de chauffage	troyl-7 acétate de méthyle	troyl-1 acétate de méthyle	troyl-2 acétate de méthyle	troyl-3 acétate de méthyle
7 h - 140°C	73 %	-	-	27 %
40 h - 140°C	25 %	20 %	5 %	50 %
6 h - 200°C	-	55 %	15 %	30 %

Les figures IV,2 - IV, 3 - IV,4, montrent l'évolution du spectre RMN.

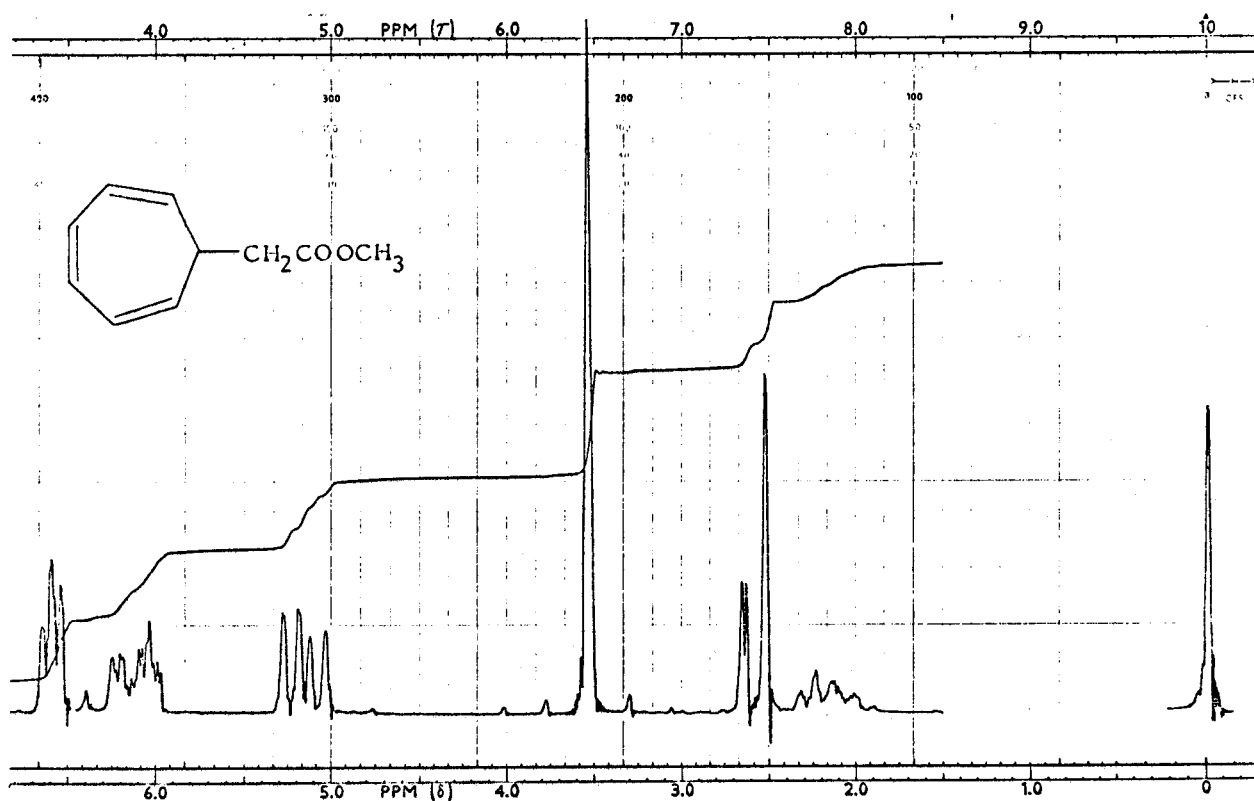


Fig. IV,2 Spectre RMN du troyl-7 acétate de méthyle

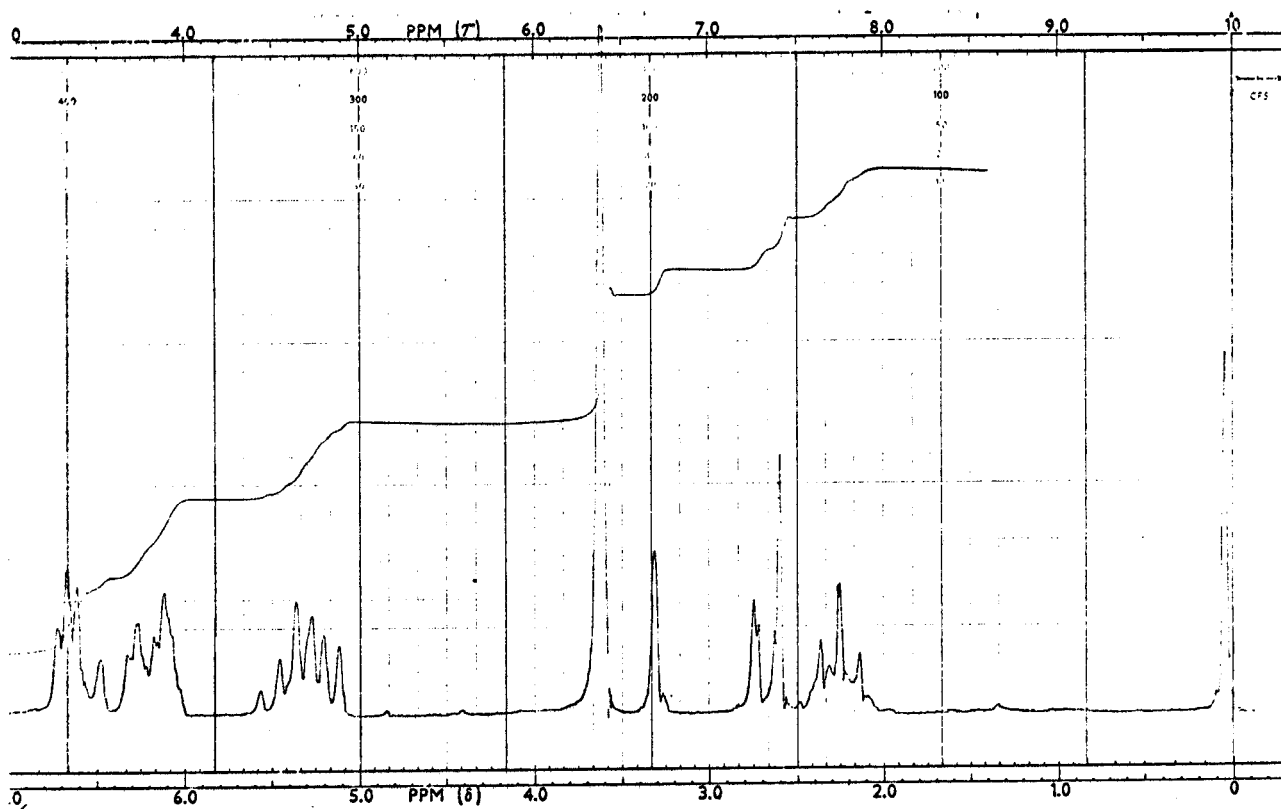


Fig. IV,3 Spectre RMN du mélange des tropyl-7 et -3 acétate de méthyle obtenu par chauffage du tropyl-7 acétate de méthyle 7h à 140°C.

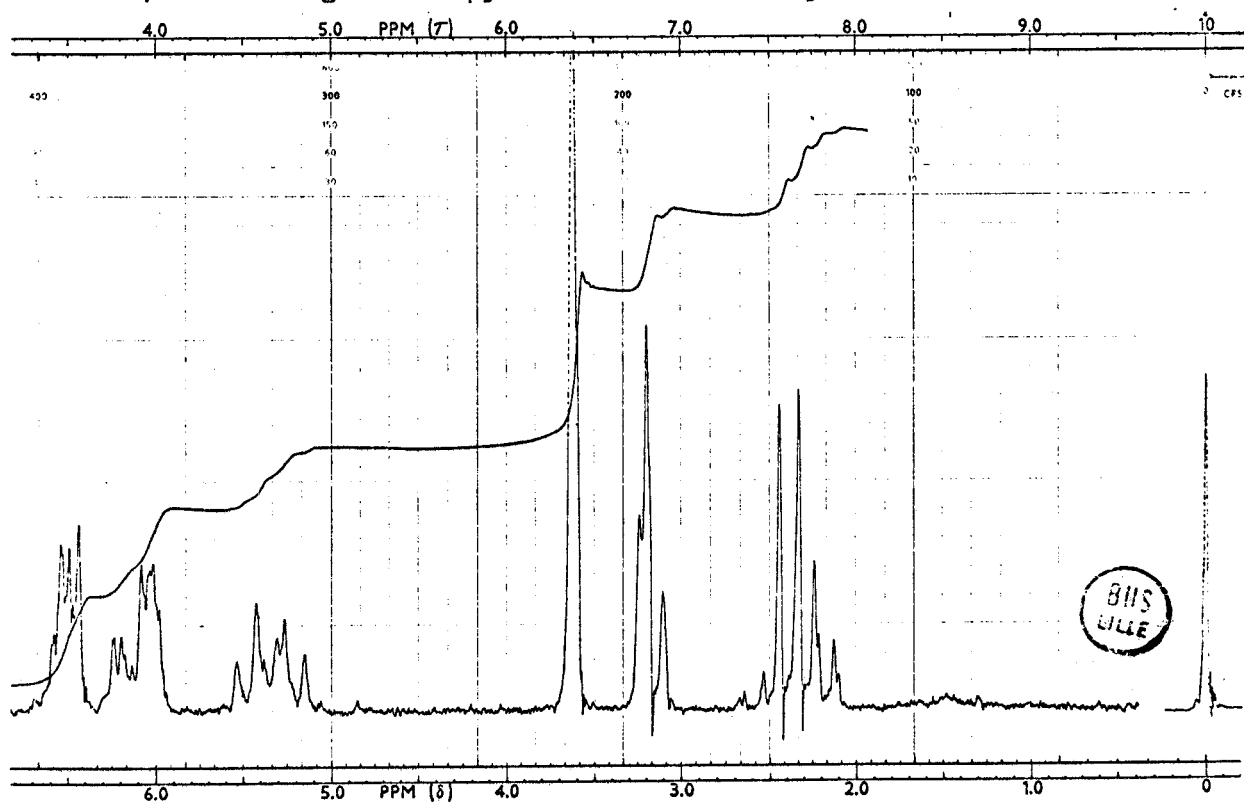


Fig. IV,4 Spectre RMN du mélange des tropyl-1,2,3 acétate de méthyle obtenu par chauffage du tropyl-7 acétate de méthyle 6h à 200°C.

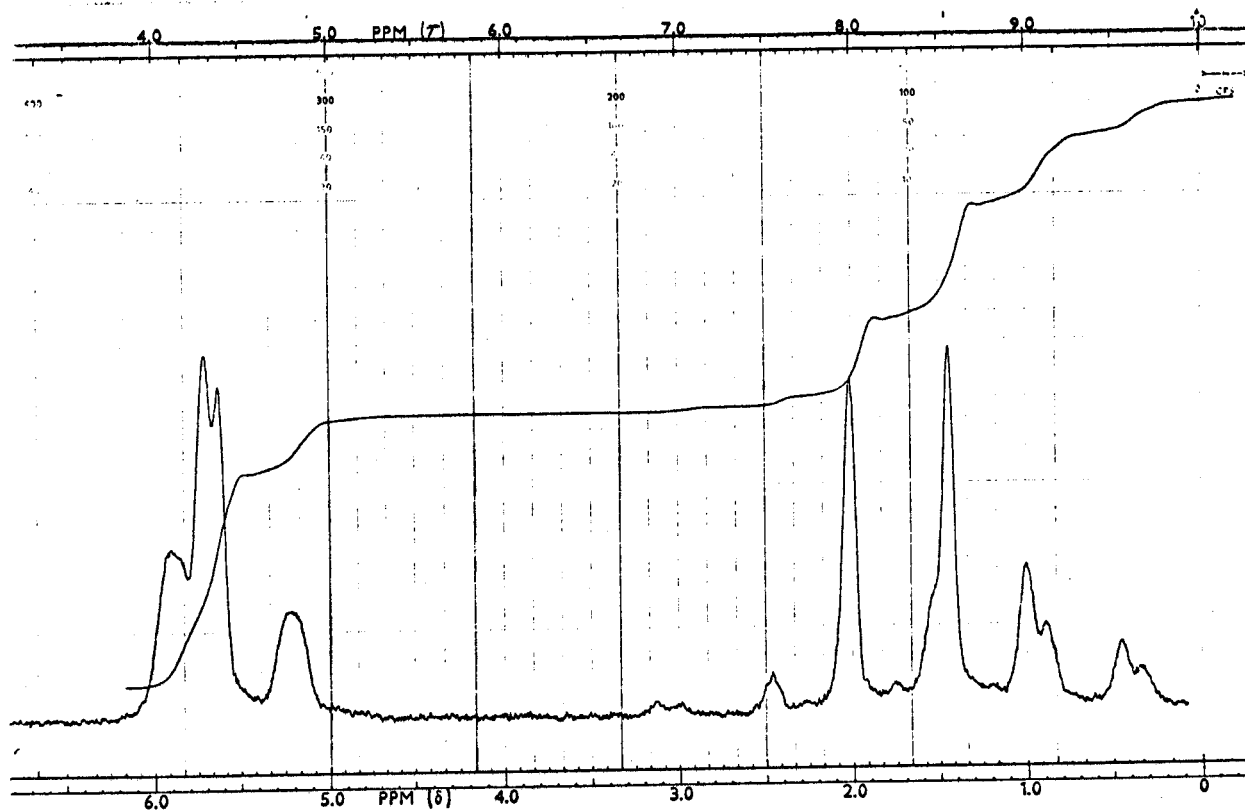


Fig. IV,5 Etalement de la région méthylénique de la figure IV,4 (SW = 100cps)

Le tableau IV,2 donne les déplacements chimiques et les constantes de couplage des protons méthyléniques des divers troyl acétates.

Tab. IV,2 Déplacements chimiques et constantes de couplage des protons méthyléniques des troyl-acétates de méthyle

troyl-acétate de méthyle	δ (ppm)	J (cps)
7	2,45-2,65	multiplet
1	2,9	doublet (6,8)
2	2,22	triplet (7)
3	2,20	triplet (6,8)

Dans le cas de la troyl-7 acétophénone, nous avons effectué l'isomérisation à 200°C pendant six heures et nous avons obtenu les troyl-1, 2, 3 acétophénones dans la proportion 45/10/45.

Nous avons également observé l'isomérisation de la troyl-7 acétophénone en l'injectant dans un appareil de chromatographie en phase gazeuse à 245°C. Les troyl-1, 2, 3 acétophénones sont dans les rapports 60/15/25.

La figure IV,6 montre le spectre RMN du mélange des trois isomères. Nous observons à $\delta = 2,15$ ppm un triplet large qui est en fait la superposition de deux triplets comme le montre le spectre RMN effectué à 90MC (fig.IV,7)

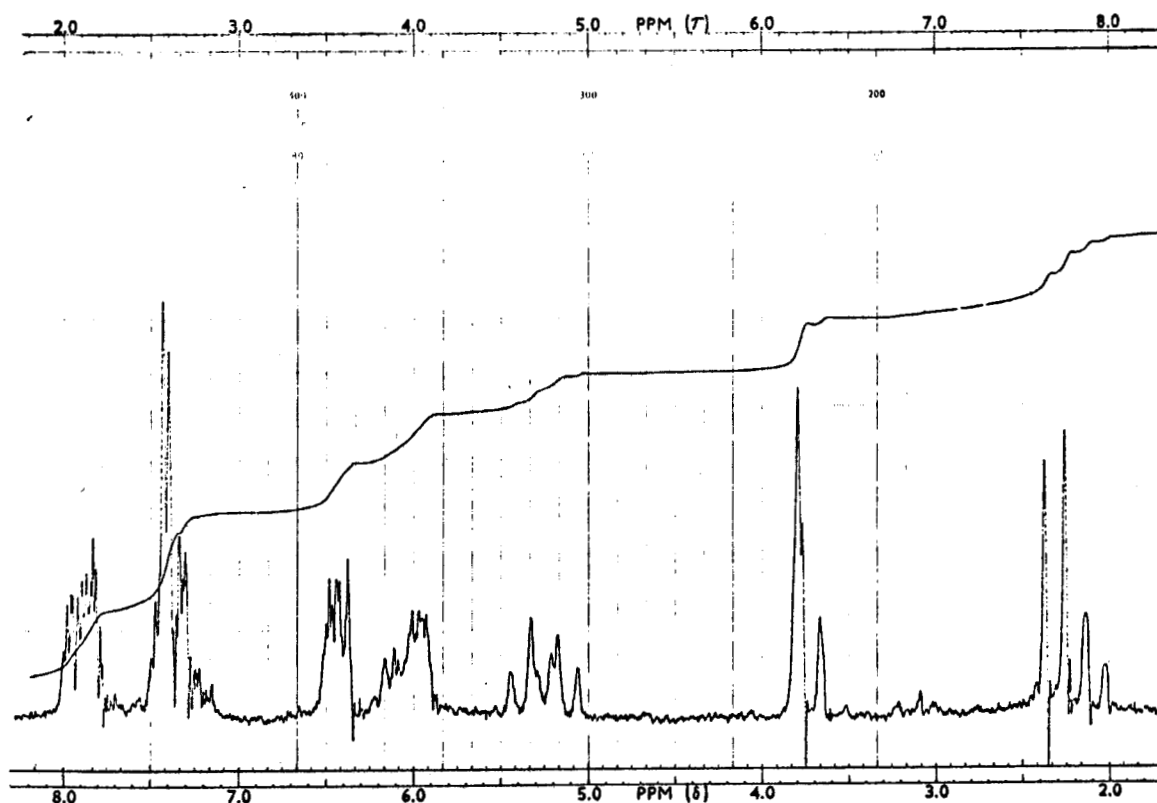


Fig. IV,6 Spectre RMN du mélange des troyl-1,-2,-3 acétophénones

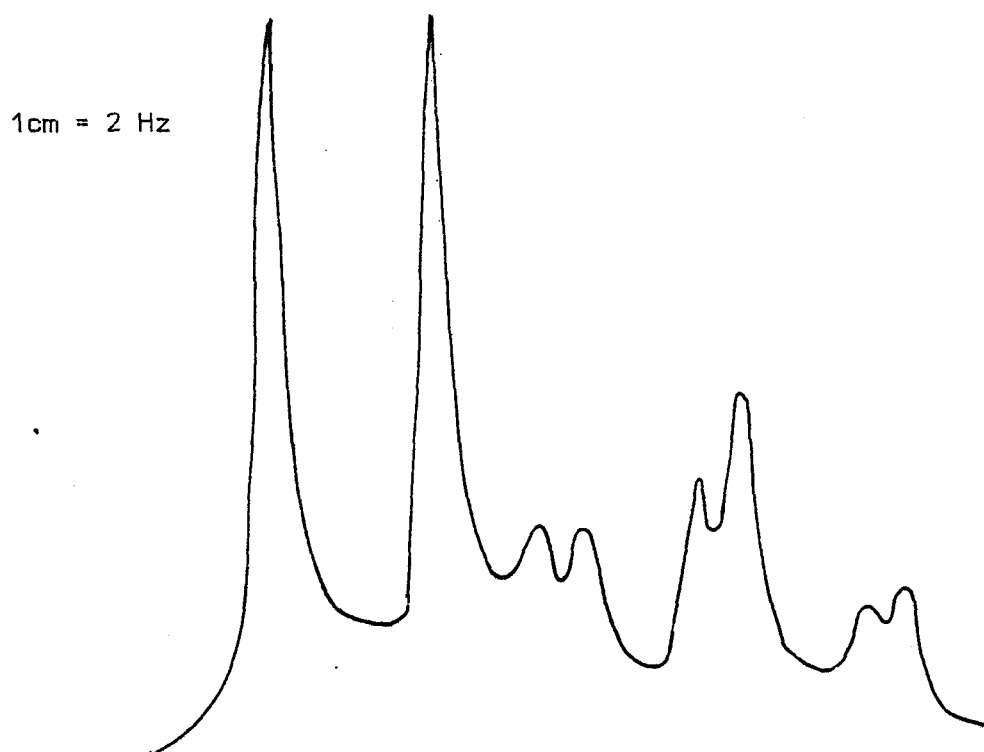


Fig. IV,7 Spectre RMN 90 MC de la région méthylénique du mélange des troyl-1,-2,-3 acétophénones *

Nous avons montré dans ce chapitre la mobilité des hydrogènes allyliques du cycle heptadiénique, par suite de la présence de groupement électronégatif sur le cyclopropane, entraînant une certaine fragilité du système bicyclique.

Nous avons également montré la facilité d'isomérisation thermique des dérivés troylidéniques obtenus.

* Nous remercions Monsieur Coudert, lab. Chimie VII, faculté des Sciences d'Orléans qui a bien voulu tirer ce spectre.

- PARTIE EXPERIMENTALE -Action du méthylate de sodium sur le carbométhoxy-8 bicyclo (5,1,0) octadiène-2,4

L'ester **1** (0,042 mole, 7 g) est mélangé avec du sodium (0,042 mole, 1 g) et 50 cm³ de méthanol anhydre. Le mélange est porté à reflux pendant 6 jours, puis additionné d'eau, extrait à l'éther. La phase étherée est lavée à l'eau, séchée sur sulfate de magnésium, filtrée et évaporée. Le résidu est distillé. On obtient le produit **14** (rendement 35 %).

$$E_{0,05} \ 42.43^{\circ}\text{C} \quad (\text{litt. } ^{(8)} \ E_{0,1} \ 45.47^{\circ}\text{C})$$

Action du méthylate de sodium sur la bicyclo (5,1,0) octadiène-2,4 yl-8 phénylcétone

Le mode opératoire est le même. Nous avons poursuivi la réaction pendant une soixantaine d'heures en prélevant un échantillon régulièrement. Le rendement en cétone **15** est alors 80 %.

$$E_{0,1} \ 114.115^{\circ}\text{C}$$

Isomérisation thermique du troyl-7 acétate de méthyle

Il est chauffé sous azote et agitation, soit à reflux du xylène pour obtenir une température de 140°C, soit à reflux de la décaline pour obtenir une température de 200°C.

Le solvant est ensuite distillé sous pression réduite.

Isomérisation thermique de la troyl-7 acétophénone

- Elle est chauffée sous azote et agitation à reflux de la décaline. Le solvant est ensuite distillé sous pression réduite.

- Elle est isomérisée sur colonne SE 30, imprégnation 30 %, chromosorb W 80/80, 5' x 1/4", t = 245°C, débit 40 ml/mn.

Synthèse du chlorométhyl-8 bicyclo (5,1,0) octadiène-2,4

Le carbinol **8** (0,05 mole, 6,8 g), le triphénylphosphine (0,055 mole, 14,5 g) et 100 cm³ de CCl₄ séché sur chlorure de calcium et distillé, sont mis à reflux sous agitation pendant 3 h. Le mélange est abandonné à température ambiante pendant une heure et 100 cm³ de pentane sont additionnés. L'oxyde de triphénylphosphine qui précipite est filtré. Le solvant est évacué et le chlorométhyl-8 bicyclo (5,1,0) octadiène-2,4 **16** est distillé (rendement 65 %).

$$E_{0,05} \text{ } 35^{\circ}\text{C} ; n_D^{20} 1,531$$

Analyse pour C₉H₁₁Cl : calculé % C 69,90 ; H 7,17 ; Cl 22,93
trouvé % C 70,16 ; H 6,97 ; Cl 22,80

Spectre IR : $\nu_{\text{CCl}} = 680.700 \text{ cm}^{-1}$

Synthèse du méthyl-8 bicyclo (5,1,0) octadiène-2,4

Le dérivé chloré précédent (0,042 mole, 6,5 g) dans 50 cm³ d'éther anhydre est additionné sous agitation à 0,02 mole, 0,7 g d'Al Li H₄ dans 50 cm³ d'éther anhydre, refroidi dans un bain de glace. Le mélange est ensuite porté à reflux pendant 5 h. Après refroidissement dans la glace, le mélange est hydrolysé puis extrait. Après séchage sur sulfate de magnésium et filtration de la phase étherée, le solvant est évacué et l'hydrocarbure **17** est distillé (rendement 80 %).

$$E_{16} \text{ } 50^{\circ}\text{C} \quad n_D^{20} 1,508$$

Analyse pour C₉H₁₂ : calculé % C 89,94 ; H 10,06
trouvé % C 89,95 ; H 9,98

BIBLIOGRAPHIE

- (1) W.A. BONE et W.H. PERKIN, J. Chem. Soc. 1895, 67, 108
- (2) E.P. KOHLER et J.P. CONSTANT, J. Amer. Chem. Soc. 1917, 39, 1406
- (3) Y.R. HUISGEN et P. EBERHARD, J. Amer. Chem. Soc. 1972, 94, 1346
- (4) G. BOCHE et D. MARTENS, Angew. Chem. Internat. edit. 1972, 11, 724
- (5) W. Th VAN WIJNEN, H. STEINBERG, Th J. DE BOER, Tet. 1972, 28, 5423
- (6) Methoden der Organischen Chemie, Houben Weyl, volume IV/3, p. 654
Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1971
- (7) E.E. VAN TAMELEN et G.T. HILDAHL, J. Amer. Chem. Soc. 1956, 78, 4405
- (8) F. KORTE, K.H. BUCHEL et F.F. WIESE, Ann. 1963, 664, 114
- (9) M.E. VOLPIN, I.S. AKHREM et D.N. KIRSANOV, Zhur. Obsheei Khim 1960,
30, 1187, CA 1961, 55, 418a
- (10) R.S. MONSON, Advanced Organic Synthesis Academic Press, London, New York
1971, 45
- (11) G. LINSTRUMELLE, Bull. Soc. Chim. Fr. 1970, 920
- (12) A.P. TER BORG et H. KLOOSTERZIEL, Rec. trav. chim. Pays Bas 1969, 88, 266
- (13) A.P. TER BORG, E. RAZENBERG et H. KLOOSTERZIEL, Rec. trav. chim. Pays Bas
1965, 84, 1230
- (14) A.P. TER BORG et H. KLOOSTERZIEL, Rec. trav. chim. Pays Bas 1963, 82, 741
- (15) A.P. TER BORG, H. KLOOSTERZIEL et N. VAN MEURS, Rec. trav. chim. Pays Bas,
1963, 82, 717
- (16) A.P. TER BORG, H. KLOOSTERZIEL, Y.L. WESTPHAL, Rec. trav. chim. Pays Bas,
1967, 86, 474
- (17) E. WETH et A.S. DREIDING, Proc. Chem. Soc. 1964, 59

/ CHAPITRE V /

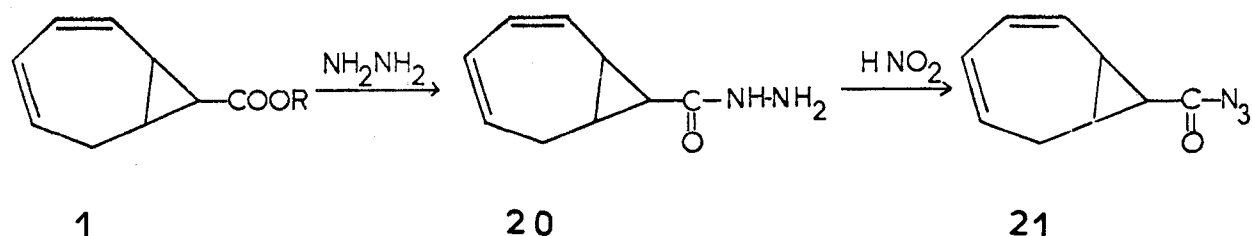
STABILITE DU SYSTEME HOMOTROPILIDENIQUE DANS LES CONDITIONS
DES TRANSPOSITIONS DE ARNDT-EISTERT ET DE CURTIUS

Dans l'étude de la stabilité du système bicyclo (5,1,0) octadiénique-2,4 en vue de rechercher des possibilités de cyclisations, nous avons examiné les bicyclo (5,1,0) octadiène-2,4 y1-8 azidocétone **21** et diazométhylcétone **25** et leurs comportements dans les réactions de CURTIUS et d'ARNDT-EISTERT.

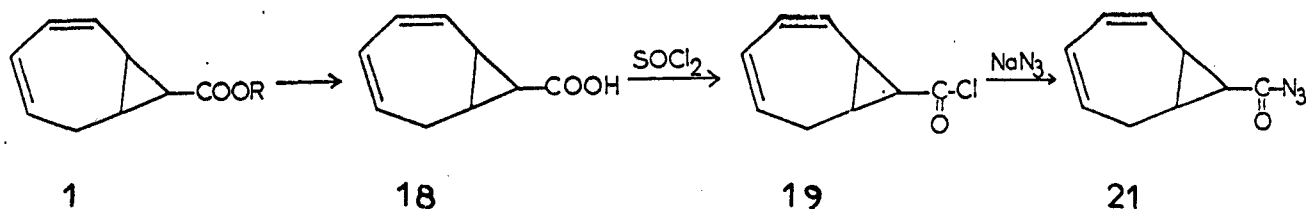
PREPARATION DE LA BICYCLO (5,1,0) OCTADIENE-2,4 YL-8 AZIDOCETONE

DEGRADATION DE CURTIUS

L'azidocétone **21** peut être obtenue par action de l'acide nitreux sur l'hydrazide **20**, dérivée de l'ester bicyclique **1** selon :



Cependant, la réaction est peu reproductible. Aussi avons nous préféré choisir une autre voie de synthèse. L'azidocétone est obtenue par action de l'azothydruure de sodium sur le chlorure d'acide **19** à froid selon :

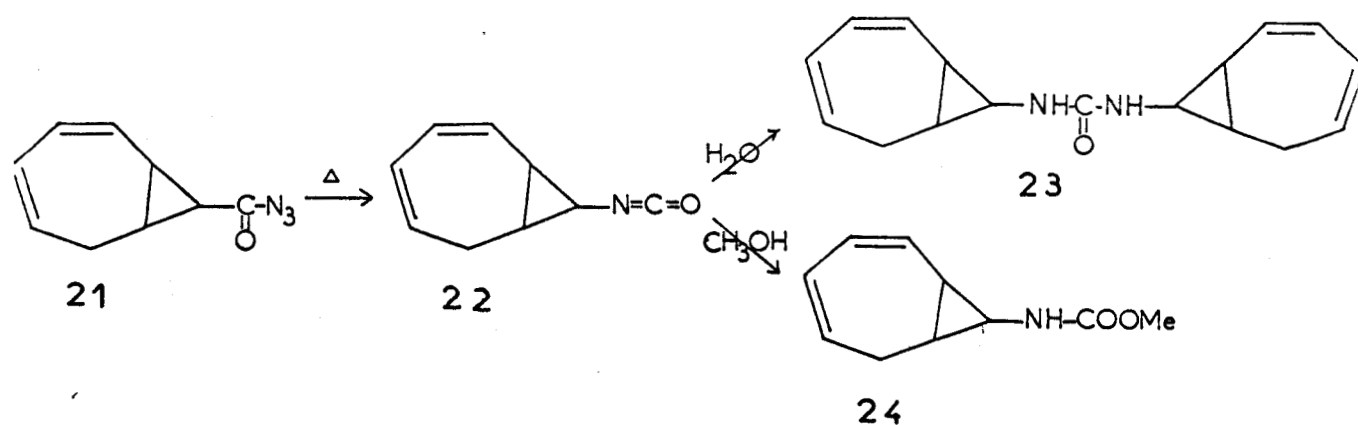


La synthèse des acide **18** et chlorure d'acide **19** est décrite dans la littérature ⁽¹⁾.

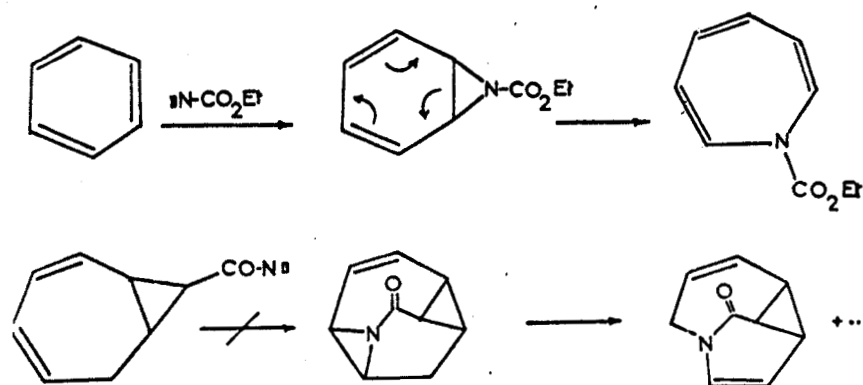
Le spectre IR de l'azidocétone **21** présente une bande à 2140 cm^{-1} correspondant à une fréquence d'élongation N=N=N. L'azidocétone se réarrange en quelques heures à 70°C en milieu homogène (chloroforme anhydre). L'évolution de la réaction est suivie par disparition de la bande azide en IR.

La stabilité du système bicyclique lors de la transposition est remarquable ; aucune cyclisation intramoléculaire ni coupure ne sont mises en évidence ; le produit récupéré s'avère être l'isocyanate **22**, produit normal de dégradation.

Il possède toutes les propriétés classiques des isocyanates aliphatiques. Parfaitement distillable, il conduit aux dérivés habituels : urée symétrique **23** par action de l'eau et carbamate de méthyle **24** en présence de méthanol. Par action de l'éthanol, l'isocyanate conduit à une uréthane qui reste sous forme huileuse.

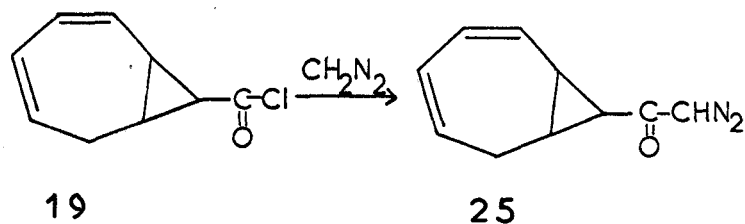


La dégradation de CURTIUS s'effectuant par l'intermédiaire d'un nitrène, des produits de cyclisation intramoléculaire auraient pu se former si le groupement fonctionnel avait été situé en position endo. Ils auraient eu une structure de type azatricyclodécadiène, provenant d'une addition interne du nitrène par analogie avec l'action de l'azidoformate d'éthyle sur le benzène ⁽²⁾.



PREPARATION DE LA BICYCLO (5,1,0) OCTADIENE-2,4 YL-8 DIAZOMETHYLKETONE.
TRANSPOSITION D'ARNDT-EISSERT

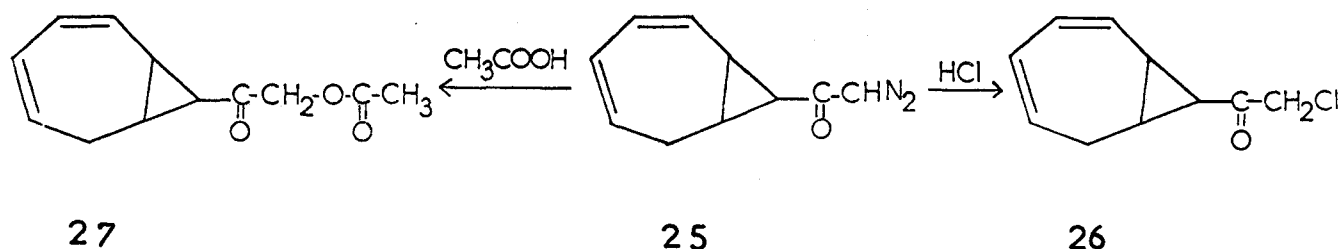
La diazométhylcétone **25** est obtenue par action du diazométhane sur le chlorure d'acide. Lors de cette préparation, la réaction parasite d'addition du diazométhane sur les double-liaisons pour conduire à une pyrazoline n'est pas observée ⁽³⁾ ; le rendement en diazocétone est pratiquement quantitatif.



La diazocétone obtenue est relativement pure mais peut être encore purifiée par chromatographie sur gel de silice avec tétrachlorure de carbone/acétate d'éthyle 96/4 comme éluant. Cependant, elle **peut être** utilisée brute pour la suite des réactions, à condition que le chlorure d'acide initial soit préparé à partir d'acide recristallisé. Il faut éviter toutes traces de l'ester **1** car les points d'ébullition de l'ester **1** et du chlorure d'acide **19** sont trop proches pour que la purification soit faite au stade de la distillation du chlorure d'acide.

La diazocétone **25** présente en IR une bande caractéristique d'élongation- $\text{N}=\text{N}$ à 2100 cm^{-1} .

La réactivité du groupe diazo peut être mise en évidence, soit par action d'un courant de HCl anhydre à 0°C (passage à la chlorométhylcétone **26**) soit par action de l'acide acétique (obtention de l'acétate de céto **27**), avec conservation du système bicyclique.

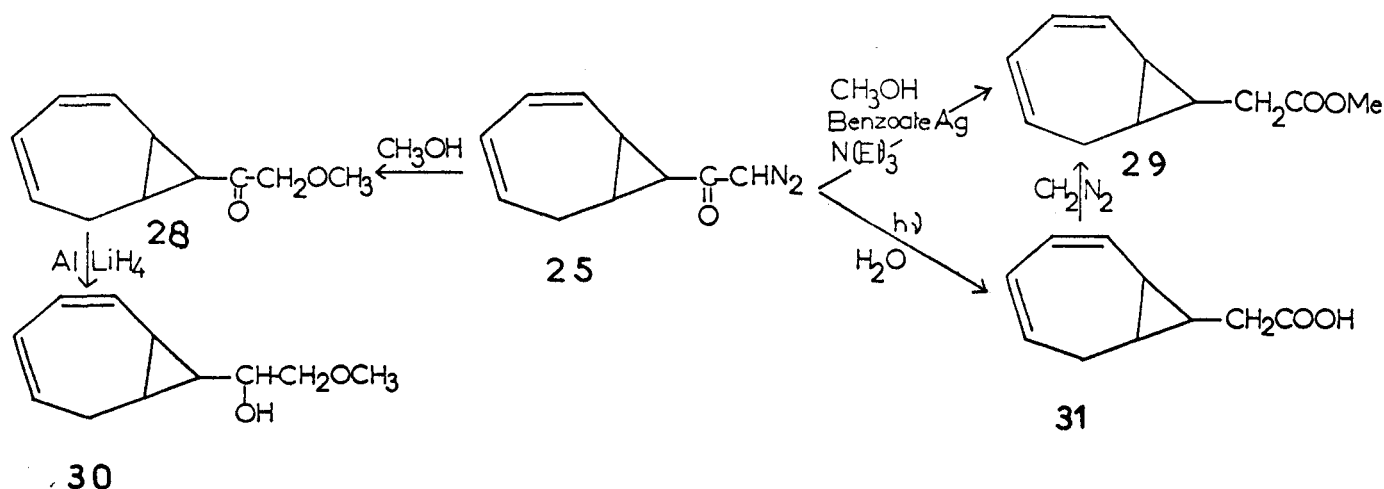


La réduction à l'hydrure double de lithium et d'aluminium de la chlorométhylcétone **26** conduit à l'alcool **9** dont nous avons vu une préparation différente au chapitre III.

Si l'azidocétone **21** subit sans difficulté la dégradation de CURTIUS, il n'en est pas de même pour la diazocétone **25** en ce qui concerne la transposition d'ARNDT-EISSERT. En effet, en présence d'oxyde d'argent et de méthanol selon le procédé utilisé couramment ⁽⁴⁾, la réaction est médiocre, peu reproductible, elle conduit à un mélange de deux produits : le bicyclo (5,1,0) octadiène-2,4 yl-8 méthoxy méthylcétone **28** (réaction du méthanol avant transposition) et le bicyclo (5,1,0) octadiène-2,4 yl-8 acétate de méthyle **29**, produit normal de transposition.

Nous avons pu préparer ces deux composés séparément en modifiant légèrement les conditions opératoires. Le céto éther **28** est obtenu par action du méthanol sur la diazocétone sans oxyde d'argent mais en présence d'éthérate de trifluorure de bore, selon le procédé décrit par M. NEWMAN et P. BEAL ⁽⁵⁾. Par réduction à l'hydrure double de lithium et d'aluminium il conduit à l'alcool correspondant **30**. Le dérivé de transposition est obtenu par action du méthanol en présence de benzoate d'argent dans la triéthylamine selon un procédé décrit par ces mêmes auteurs. Dans ce dernier cas, la réaction est très lente et à peu près complète en huit jours. Nous avons également réalisé cette transposition et obtenu directement l'acide, dans un temps légèrement plus court (cinq jours) en opérant en présence d'eau sous l'action du rayonnement ultra violet (lampe à immersion T Ø 81, mercure haute pression et filtre en quartz). Le rendement en acide transposé **31** est cependant plus faible que le rendement en ester obtenu

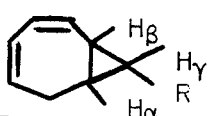
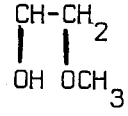
par la première méthode. L'ester obtenu par action du diazométhane est l'ester **29**.



Le spectre IR de l'acide **31** montre une grande similitude avec celui de son homologue inférieur **18**. Nous observons cependant un déplacement de la bande d'absorption du carbonyle. Elle est de 1715 cm^{-1} dans l'acide **31** contre 1880 dans l'acide **18**. Ceci est compatible avec les données de la littérature. En effet, un cycle propanique directement attaché à un groupement carbonyle provoque un déplacement de la bande d'absorption vers les plus faibles fréquences ⁽⁶⁾. On retrouve ici le caractère partiellement insaturé du groupe cyclopropyle qui conduit à l'abaissement de fréquence infrarouge caractéristique de la conjugaison.

Lors de ces diverses réactions, le système bicyclique est maintenu, comme le montrent les spectres RMN. Nous avons résumé dans le tableau V,1 l'ensemble des déplacements chimiques observés.

Tab. V,1 - Déplacements chimiques des divers protons des corps examinés.

	COCH ₂ Cl	COCH ₂ OCH ₃	NCO	COCH ₂ OAc	CH ₂ COOCH ₃	
H éthyléniques	5,60 à 6,30 m (4)	5,50 à 6,30 m (4)	5,30 à 6,31 m (4)	5,50 à 6,31 m (4)	5,30 à 6,35 m (4)	5,28 à 6,31 m (4)
H pointe méthylène	2,62 t (2)	2,73 t (2)	2,42 m (2)	2,50 t (2)	2,28 t (2)	2,50 m (2)
H cyclopropaniques						
H _α	1,84 o	1,87 m	1,38 o	1,85 m	0,95 o	1,140
H _β	2,15 m	2,16 m	1,65 o	2,08 m ⁺	1,54 m	1,65
H _γ	2,30 m	2,42 m	3,30 t	2,27 m	1,67 m	1,70 } ⁺
Divers (R)	4,27 s (2)	4,01s(2) 3,34s(3)		4,70s(2) 2,05s(3)	2,18s(2) 3,58s(3)	3,28 } _{m(5)} 3,31 + 3,25m (1)

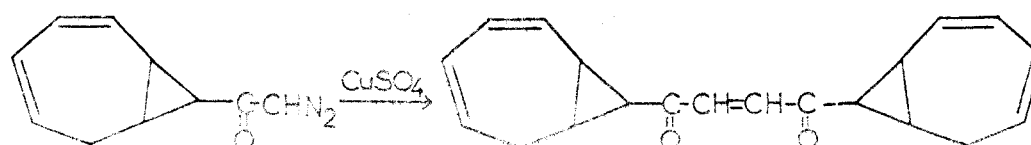
Abréviations :

s = singulet, t = triplet, o = octuplet, m = multiplet

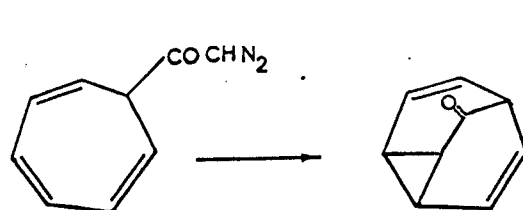
(+) = valeurs approchées

Le chiffre entre parenthèses indique le nombre de protons dénombrés à l'intégration.

Un produit secondaire important lors de la transposition photochimique est le dimère **32** que nous avons pu préparer, par ailleurs, par chauffage de la diazocétone dans l'hexane en présence de sulfate cuivrique.

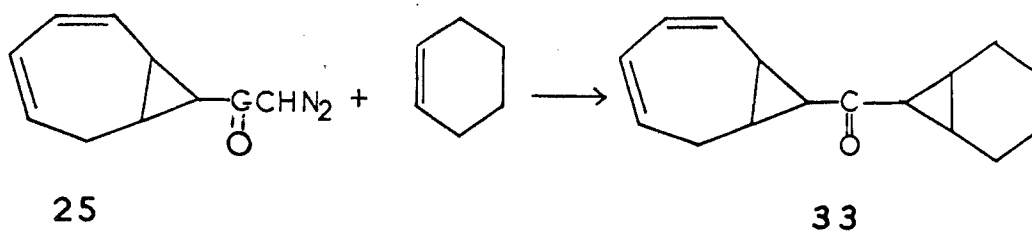
**25****32**

Si le groupement -C(=O)-CHN_2 était en position endo, cette réaction aurait pu conduire à une cyclisation intramoléculaire, analogue à celle employée par W. DOERING et Coll. ⁽⁷⁾ dans la synthèse du bullvalène.



Malheureusement la stéréochimie défavorable de l'addition des carbènes a fermé cette voie en direction des produits cycliques.

Nous avons mis en évidence la réactivité de la diazocétone **25** en regard des liaisons éthyléniques. En effet, en présence de sulfate de cuivre la diazocétone s'additionne sous forme de carbène intermédiaire sur le cyclohexène pour former le composé **33**.



L'analyse élémentaire est en accord avec la formule $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}$. Le spectre RMN est complexe. Il présente un multiplet de $\delta = 5,35$ à $5,9$ ppm correspondant aux quatre hydrogènes éthyléniques et un multiplet très complexe de $\delta = 0,9$ à $2,3$ ppm correspondant aux seize protons aliphatiques.

L'étude de la réactivité de la diazocétone **25** et de l'azidocétone **21** montre que le squelette bicyclique est stable dans les transpositions envisagées et apporte une preuve chimique de la stéréochimie exo par l'absence de tout produit de cyclisation intramoléculaire.

- PARTIE EXPERIMENTALE -Bicyclo (5,1,0) octadiène-2,4 yl-8 azidocétone 21

Le mode opératoire est celui décrit dans "Organic Reactions" (8). Le chlorure d'acide **19** (0,022 mole, 3,7 g) en solution dans 30 cm³ d'acétone anhydre est refroidi à 0°C et ajouté goutte à goutte à une solution concentrée d'azohydrate de sodium activé (0,04 mole, 2,5 g)⁽⁹⁾ avec refroidissement dans un bain glace-sel. Après la fin de l'addition, on additionne 150 cm³ d'eau froide et le mélange est extrait à l'éther. Après séchage sur sulfate de magnésium, filtration et évacuation de l'éther, nous obtenons un liquide jaune.

Spectre IR $\nu_{N_3} = 2140 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{C=O} = 1720 \text{ cm}^{-1}$

Transposition en isocyanate 22

L'azide est additionné de chloroforme anhydre et porté à reflux pendant six heures, puis agité une nuit à température ambiante.

L'isocyanate est obtenu par distillation avec un rendement de 72 % par rapport au chlorure d'acide.

$Eb_{0,1} 36^\circ C$; $n_D^{20} 1,5350$

Analyse C_9H_9ON ; calculé % C 73,54 ; H 6,17 ; N 9,53
trouvé % C 72,78 ; H 6,40 ; N 9,20

Spectre IR $\nu_{N=C=O} = 2260 \text{ cm}^{-1}$

Réaction de l'isocyanate 22 avec l'eau

L'isocyanate est mis en solution dans du chloroforme et additionné d'eau. Le mélange est porté à reflux sous agitation pendant une nuit et décanté. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium. Après filtration et évaporation du chloroforme, il reste un solide blanc jaune qui par recristallisation dans un mélange éthanol-eau et décoloration par de la norite donne des cristaux blancs très fins d'urée symétrique **23**.

F. 192°C.

Analyse $C_{17}H_{20}O_2N_2$: calculé % C 78,19 ; H 7,52 ; N 10,45
trouvé % C 75,90 ; H 7,78 ; N 10,74

Spectre IR: $\nu_{NH} = 3200 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{C=O} = 1620 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{NH} = 1585 \text{ cm}^{-1}$

Réaction de l'isocyanate 22 avec le méthanol

L'isocyanate 22 est dissous dans du méthanol anhydre et porté à douce ébullition sous agitation pendant deux heures. Après évaporation du méthanol, il reste une huile orangée. Elle est recristallisée dans de l'éther de pétrole. Nous obtenons l'uréthane 24 sous forme de cristaux blancs.

F 46,5°C

Analyse $C_{10}H_{13}O_2N$: calculé % C 67,10 ; H 7,32 ; N 7,82
trouvé % C 68,50 ; H 7,81 ; N 7,92

Spectre IR : $\nu_{NH} = 3320 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{C=O} = 1700 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{NH} = 1520 \text{ cm}^{-1}$

Bicyclo (5,1,0) octadiène-2,4 yl-8 diazométhylcétone 25

Le mode opératoire est celui de ARNDT et coll. (10). Le chlorure d'acide (0,041 mole, 7 g) dans 25 cm³ d'éther anhydre est ajouté goutte à goutte sous agitation et à 0°C à une solution étherée de diazométhane préparée à partir de 21 g de nitrosométhylurée. Après une heure d'agitation à 0°C, le mélange est filtré et le solvant ainsi que le diazométhane en excès sont éliminés sous pression réduite. L'huile résiduelle peut être chromatographiée sur gel de silice avec comme éluant un mélange tétrachlorure de carbone/acétate d'éthyle 96/4.

Spectre IR : $\nu_{C=O} = 1625 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{N_2} = 2100 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{CHN_2} = 3080 \text{ cm}^{-1}$

Bicyclo (5,1,0) octadiène-2,4 yl-8 chlorométhylcétone 26

La diazocétone 25 obtenue à partir de 5 g de chlorure d'acide 19 est mise en solution dans 50 cm³ d'éther anhydre et soumise à l'action d'un courant de gaz chlorhydrique anhydre pendant 10 minutes à 0°C. La solution est lavée jusqu'à neutralité avec une solution glacée de bicarbonate de soude à 10 %.

Après séchage sur sulfate de magnésium, filtration et évacuation de l'éther, la chlorométhylcétone **26** est obtenue par distillation avec un rendement de 66 % par rapport au chlorure d'acide.

$$Eb_{0,55} \ 82^{\circ}C ; n_D^{20} \ 1,5524$$

Analyse $C_{10}H_{11}OCl$: calculé % C 65,85 ; H 6,07 ; Cl 19,40
trouvé % C 65,88 ; H 6,28 ; Cl 19,18

Spectre IR : (liquide pur) $\nu_{C=O} = 1695$ et 1705 cm^{-1}

Réaction de la diazocétone **25** avec l'acide acétique

La méthode utilisée est celle décrite par MANGOLD (11).

Une solution étherée de diazocétone **25** préparée à partir de 8 g de chlorure d'acide **19** est ajoutée goutte à goutte à 25 cm^3 d'acide acétique à $50-60^{\circ}C$. Après 1h 30mn, le mélange est porté à reflux pendant 10 minutes. Après refroidissement, la solution orangée est versée dans 25 cm^3 d'eau et extraite à l'éther. La phase étherée est lavée à l'eau jusqu'à neutralité, séchée sur sulfate de magnésium. Après filtration et évacuation du solvant, nous obtenons l'acétate de céto **27** par distillation avec un rendement de 70 % par rapport au chlorure d'acide.

$$Eb_{0,02} \ 82,83^{\circ}C ; n_D^{20} \ 1,5236$$

Analyse $C_{12}H_{14}O_3$: calculé % C 69,97 ; H 6,85
trouvé % C 69,86 ; H 6,88

Spectre IR : $\nu_{C=O}$ cétonique = 1705 cm^{-1} ; $\nu_{C=O}$ acétate = 1745 cm^{-1}

Bicyclo (5,1,0) octadiène-2,4 yl-8 méthoxyméthyl cétone **28**

La diazocétone **25** obtenue à partir de 7 g de chlorure d'acide **19** est mélangée avec 150 cm^3 de méthanol absolu et 0,5 g d'éthérate de fluorure de bore sont additionnés. Le mélange est agité une heure à température ambiante. Après évacuation du méthanol sous pression réduite, le résidu est repris par de l'éther et lavé au carbonate de sodium dilué puis à l'eau. Après séchage sur sulfate de sodium, filtration et évacuation du solvant, la distillation donne le céto éther **28** (rendement 72 % par rapport au chlorure d'acide).

$E_{0,05} \quad 65.66^{\circ}\text{C}$

Spectre IR $\nu_{\text{C=O}} = 1685 \text{ cm}^{-1}$

Le produit a été caractérisé sous forme de dinitro 2-4 phénylhydrazone

F 194.196°C avec décomposition

Analyse $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N}_3$: calculé % C 57,04 ; H 5,07 ; N 15,65
trouvé % C 57,03 ; H 4,98 ; N 15,42

Bicyclo (5,1,0) octadiène-2,4 yl-8 méthoxyméthyl carbinol 30

Dans un tricol muni d'une ampoule vinylique et d'un réfrigérant protégé par un tube de garde à chlorure de calcium sont placés 100 cm^3 d'éther anhydre et de l'hydrure double de lithium et d'aluminium (0,032 mole, 1,2 g). Le cétoéther **28** (0,01 mole, 1,8 g) est additionné goutte à goutte sous agitation à 0°C . Le mélange est ensuite porté à reflux pendant une heure. Après refroidissement, il est hydrolysé dans la glace, puis filtré. Le résidu est lavé au chloroforme. Les phases organiques sont réunies, séchées sur sulfate de magnésium, filtrées et évaporées. La distillation de l'huile résiduelle donne l'alcool **30** avec un rendement de 80 %.

$E_{0,20} \quad 68^{\circ}\text{C}$

Analyse pour $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$: calculé % C 73,40 ; H 8,96
trouvé % C 72,87 ; H 9,00

IR $\nu_{\text{OH}} = 3450 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3} = 1080.1140 \text{ cm}^{-1}$

Bicyclo (5,1,0) octadiène-2,4 yl-8 acétate de méthyle 29

La diazocétone **25** obtenue à partir de 7 g de chlorure d'acide **19** est mélangée avec 150 cm^3 de méthanol absolu et la solution de benzoate d'argent (2,5 g) dans la triéthylamine (25 cm^3) est additionnée goutte à goutte. Le mélange est agité pendant huit jours à température ambiante. Après addition de norite et mise à reflux quelques minutes, le mélange est filtré et le méthanol est évacué sous pression réduite. Le résidu est repris par de l'éther, lavé au carbonate de potassium et à l'eau et séché sur sulfate de magnésium. Après fil-

tration et évacuation du solvant la distillation donne l'ester de méthyle **29** (rendement 57 % par rapport au chlorure d'acide).

$$Eb_{0,15} \quad 61.62^{\circ}C \quad ; \quad n_D^{20} \quad 1,5076$$

Analyse $C_{11}H_{14}O_2$: calculé % C 74,23 ; H 7,93
trouvé % C 73,99 ; H 8,16

Spectre IR $\nu_{C=O} = 1735 \text{ cm}^{-1}$

Acide bicyclo (5,1,0) octadiène-2,4 yl-8 acétique **31**

Le mode opératoire est celui décrit par M. CAVA et Coll. ⁽¹²⁾. Un mélange de diazocétone **25** (0,05 mole, 9,2 g), 1 litre de tétrahydrofurane, 240 cm³ d'eau et 10 g de bicarbonate de soude est exposé au rayonnement UV pendant 5 jours, jusqu'à la fin de dégagement gazeux. Le solvant est évaporé et le résidu repris par de l'eau est extrait à l'éther. La phase aqueuse est acidifiée. L'acide précipite sous forme d'une huile. La distillation donne l'acide avec un rendement de 40 %.

$$Eb_{1,1} \quad 124^{\circ}C$$

Spectre IR $\nu_{C=O} = 1715 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_{OH} = 3000 \text{ cm}^{-1}$

Estérification de l'acide

Une solution étherée de diazométhane est ajoutée goutte à goutte à une solution étherée de 5 g d'acide sous agitation et à 0°C jusqu'à résistance de la coloration jaune. Le solvant est évacué et l'ester **29** est distillé sous vide.

$$E_{0,15} \quad 61.62^{\circ}C$$

Les spectres RMN et IR sont identiques à ceux de l'ester préparé par transposition avec le benzoate d'argent.

Dimère **32** de la diazométhylcétone

La réaction de dimérisation a été réalisée selon le procédé de C. GRUNDMANN ⁽¹³⁾. La diazométhylcétone (0,026 mole, 5 g) dans 250 cm³ d'hexane est chauffée à reflux sous agitation, en présence de 1 g de sulfate cuivrique

jusqu'à la fin du dégagement d'azote (environ 20 h). Le solvant est alors chassé et le résidu huileux orange foncé est chromatographié sur colonne de gel de silice (MERCK 0,05-0,2 mesh) en utilisant un éluant composé de 95 % de cyclohexane et 5 % d'acétate d'éthyle. La fraction de tête est concentrée à chaud. La dicétone cristallise lentement par refroidissement en fines aiguilles jaunes.

F 95.96°C

Analyse pour $C_{20}H_{20}O_2$: calculé % C 82,18 ; H 6,89
trouvé % C 82,08 ; H 6,95

Spectre IR $\nu_{C=O} = 1650 \text{ cm}^{-1}$

Addition de la diazométhylcétone 25 sur le cyclohexène

La diazocétone 25 (0,05 mole, 8,7 g) dans 500 cm³ de cyclohexène est additionnée goutte à goutte à 500 cm³ de cyclohexène et 1 g de sulfate de cuivre, sous azote. La grande dilution permet d'éviter au maximum la formation du dimère. La réaction est complète en 24 h après la fin de l'addition. La solution est filtrée ; le cyclohexène en excès est distillé. La distillation de l'huile résiduelle donne un liquide incolore (rendement 80 %)

$E_{0,7} 81.82^\circ\text{C}$

Analyse pour $C_{18}H_{20}O$: calculé % C 84,16 ; H 8,83
trouvé % C 83,94 ; H 9,04

Spectre IR $\nu_{C=O} = 1690 \text{ cm}^{-1}$

BIBLIOGRAPHIE

- (1) F. KORTE, K.H. BÜCHEL et F.F. WIESE, Ann. 1963, 684, 114
- (2) R.J. COTTER et W.F. BEACH, J. Org. Chem. 1964, 29, 751
- (3) A.R. KATRITZKY, Advances in heterocyclic chemistry Academic Press, New York et Londres, 1963, 2 , 280
- (4) Organic Reactions, 1947, 1, 32 "The Arndt-Eistert Synthesis" W.E. BACHMANN et W.S. STRUVE, John Wiley et Sons Inc. N.Y.
- (5) M.S. NEWMAN et P.F. BEAL, J. Amer. Chem. Soc. 1950, 72, 5161
- (6) KOJI NAKANISHE, Infrared Adsorption Spectroscopu, Tokyo 1962, 42
- (7) W. VON E. DOERING, B.M. FEVRIER, E.T. FOSSEL, J.H. HARBENSTEIN, M. JONES Jr, G. LKUMPP, R.M. RUBIN et M. SAUNDERS, Tet. 1967, 23, 3943
- (8) Organic Reactions, 1946, 3, 382 "The Curtius Reaction" P.A.S. SMITH, John Wiley et Sons Inc. N.Y.
- (9) J. NELLES, Chem. Ber. 1932, 65, 1345
- (10) F. ARNDT, B. EISTERT et W. PARTALE, Chem. Ber. 1927, 60, 1364
- (11) H.K. MANGOLD, J. Org. Chem. 1959, 24, 405
- (12) M.P. CAVA, R.L. LITTLE et D.R. NAPIER, J. Amer. Chem. Soc. 1958, 80, 2257
- (13) C. GRUNDMANN, Ann. 1938, 536, 29

/ CHAPITRE VI /COMPORTEMENT PHOTOCHEMIQUE DU VINYL-8 BICYCLO (5,1,0) OCTADIENE-2,4

Nous avons dans un dernier stade étudié la stabilité du système bicyclique dans une réaction photochimique.

Ayant constaté qu'aucune cyclisation intramoléculaire ne se produisait par des moyens chimiques, étant donné la stéréochimie exo des produits d'addition des carbènes sur le tropilidène, nous avons pensé qu'une telle cyclisation pourrait se produire par voie photochimique à la suite d'une isomérisation exo-endo.

Nous avons préparé, dans ce but, le vinyl-8 bicyclo (5,1,0) octadiène-2,4 et étudié son comportement par irradiation ultraviolette.

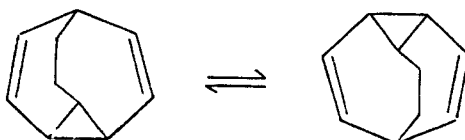
A) PREPARATION DU VINYL-8 BICYCLO (5,1,0) OCTADIENE-2,4

Ce composé $C_{10}H_{12}$ nous a semblé particulièrement intéressant car il s'agit d'un isomère de valence du dihydrobullvalène, préparé par G. SCHRODER par réduction du bullvalène avec le diimide ⁽¹⁾.

Le dihydrobullvalène fait partie de la classe des composés à isomérisation de valence rapide et réversible, qui a suscité un grand intérêt ces quinze dernières années ⁽²⁾.

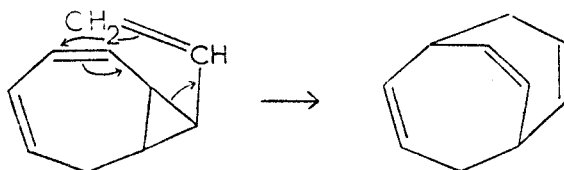
Le bullvalène, qui est la tête de file de ces composés, est un produit remarquable, puisqu'il possède 1,2 million d'isomères tous équivalents.

Le dihydrobullvalène présente un moins grand nombre d'isomères puisqu'il ne possède plus d'axe de symétrie d'ordre 3. Cependant, il s'agit d'un système homotropilidénique-3,4 ponté qui subit donc une transposition de Cope rapide et réversible.

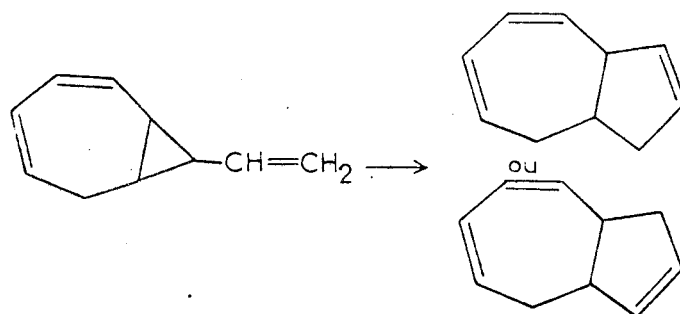


Ces composés subissent facilement des isomérisations photochimiques. Ainsi, le bullvalène se transforme en de nombreux isomères $C_{10}H_{10}$ par voie photochimique et réciproquement ⁽³⁾.

Le vinyl-8 bicyclo (5,1,0) octadiène-2,4 est un composé de type divinylcyclopropanique, susceptible donc de subir un réarrangement de Cope.

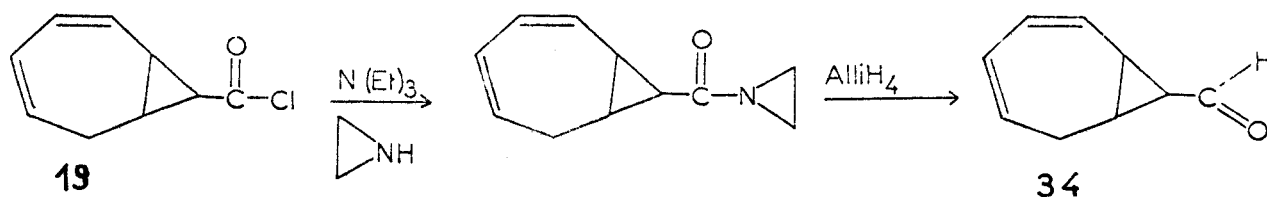


Il peut être aussi considéré comme un composé vinylcyclopropanique, capable de subir un agrandissement de cycle.



Nous avons préparé le vinyl-8 bicyclo (5,1,0) octadiène-2,4 **35** par réaction de Wittig à partir du bicyclo (5,1,0) octadiène-2,4 yl-8 carboxaldéhyde **34**. M. JONES et coll. ⁽⁴⁾ ont préparé cet aldéhyde avec un rendement de 50 % en produit brut, non distillé, par réduction du chlorure d'acide avec LiAlH_4 (OC_4H_9)₃ dans le diglyme à -70°C .

Nous avons préféré choisir une autre voie de synthèse à partir du chlorure d'acide, selon le mode opératoire utilisé pour la préparation du cyclopropane carboxaldéhyde ⁽⁵⁾. Le schéma réactionnel est le suivant :



L'amide intermédiaire n'est pas isolée. Seul le chlorure de triéthylammonium est éliminé du mélange par filtration.

Le rendement est de 40% en produit pur, après chromatographie sur gel de silice (éluant : cyclohexane/acétate d'éthyle 50/50) et distillation. La chromatographie permet d'éliminer les deux produits secondaires, à savoir la

fraction d'amide intermédiaire non réduite et l'alcool primaire dérivé de l'al-
déhyde. Le spectre RMN est en accord avec la structure bicyclique (fig. VI,1).

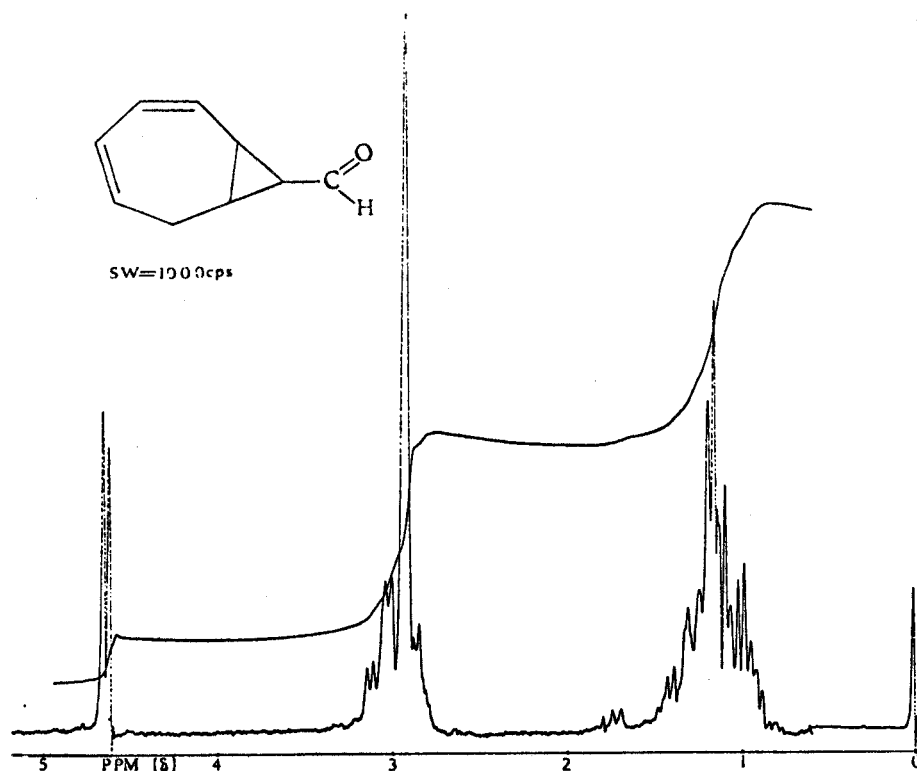


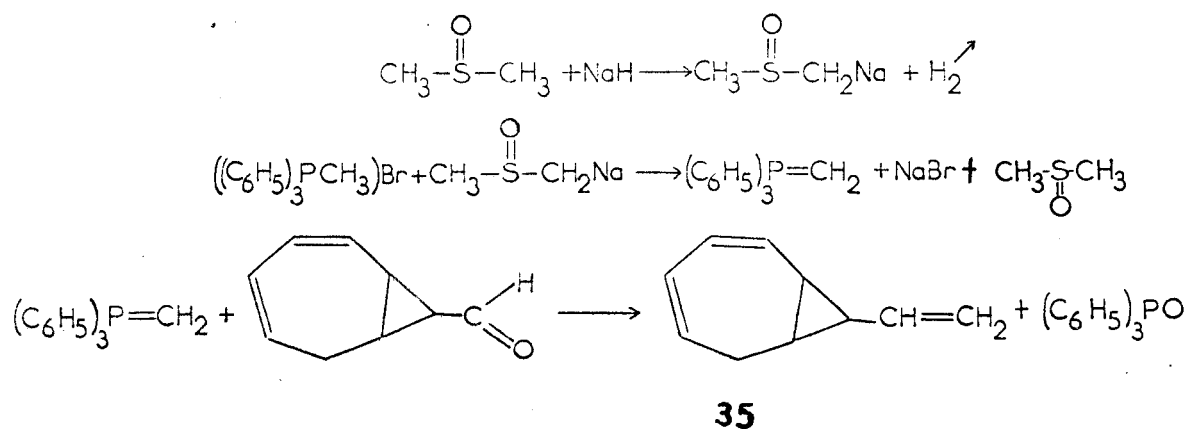
Fig.VI,1 Spectre RMN du bicyclo (5,1,0) octadiène-2,4 yl-8 carboxaldéhyde.

Le vinyl-8 bicyclo (5,1,0) octadiène-2,4 est ensuite préparé par
réaction de Wittig.

Un premier essai, en utilisant le n-butyllithium, comme agent basique,
a conduit à l'hydrocarbure **35** avec un rendement de 15 %.

Nous avons, par suite, utilisé une modification de la méthode de
Wittig, décrite par R. GREENWALD et al. ⁽⁶⁾, qui consiste à utiliser le diméthyl-
sulfoxyde, pour tenter d'améliorer le rendement.

Le schéma réactionnel est le suivant :



L'hydrocarbure **35** est généralement extrait du milieu réactionnel par distillation sous pression réduite.

Dans notre cas, les points d'ébullition du diméthylsulfoxyde et de l'hydrocarbure **35** sont trop proches pour réaliser une telle extraction d'autant plus que le DMSO est en grand excès par rapport à l'hydrocarbure.

Nous avons donc extrait le milieu réactionnel au pentane dans lequel l'hydrocarbure **35** est soluble et non le DMSO. Le rendement en hydrocarbure **35** après distillation est de 60%.

Les méthodes physiques confirment la structure.

Le spectre RMN montre la conservation du squelette bicyclique (fig. VI, 2) et le spectre de masse donne un pic moléculaire à 132. Le spectre ultraviolet présente une bande d'absorption λ_{max} à 165 nm ($\epsilon_{\text{max}} = 5000$, isooctane).

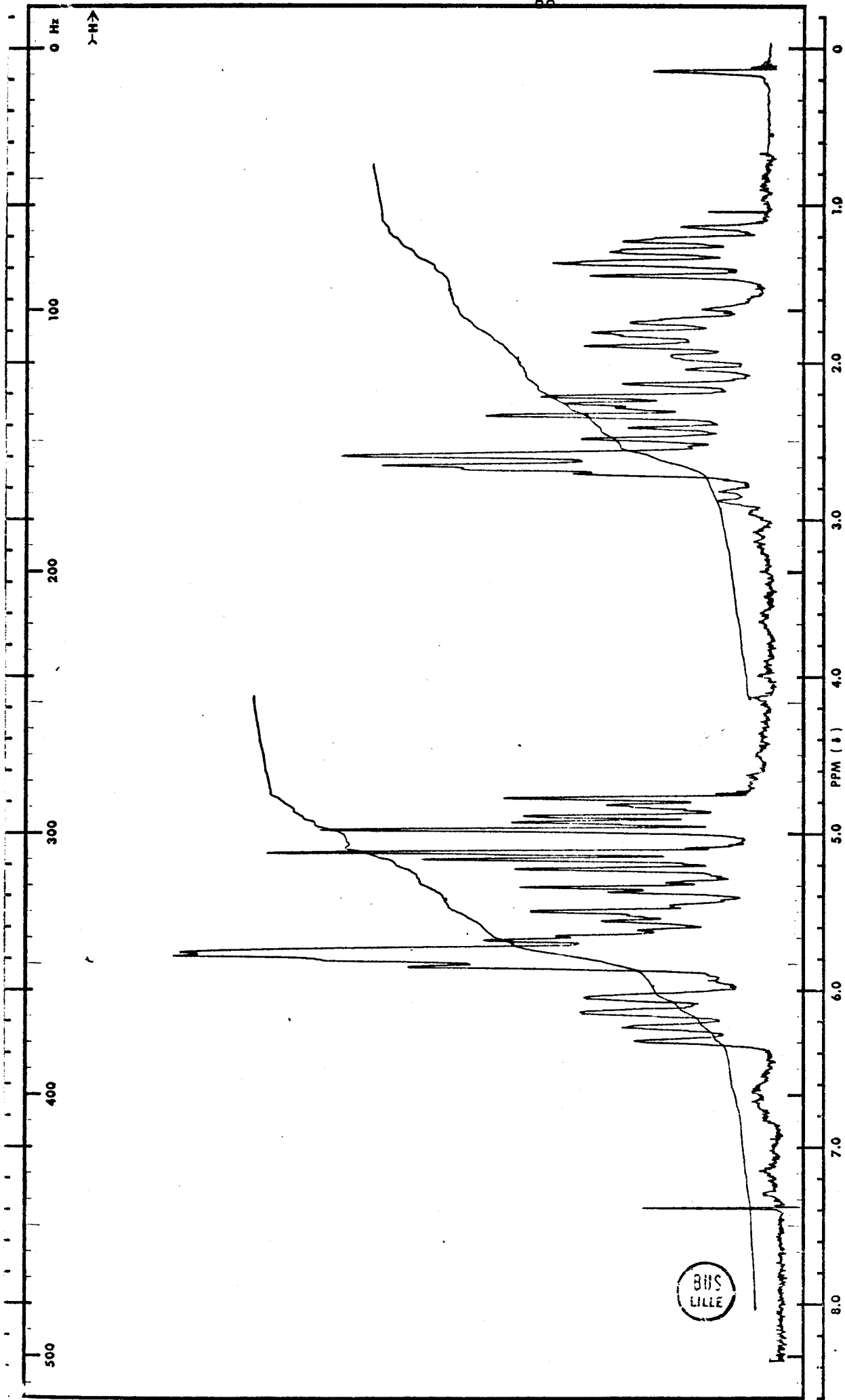


Fig. VI,2 Spectre RMN du vinyl-8 bicyclo (5,1,0) octadiène-2,4

BIS
LILLE

B) ISOMERISATION PHOTOCHEMIQUE DU VINYL-8 BICYCLO (5,1,0) OCTADIENE-2,4

Un premier essai a été effectué par irradiation à 250 nm d'une solution $5 \cdot 10^{-3}$ molaire d'hydrocarbure dans le pentane, dans un réacteur en quartz. Il se forme un polymère blanc opaque sur les parois du réacteur.

Un deuxième essai a été effectué par irradiation à 350 nm d'une solution $5 \cdot 10^{-3}$ molaire d'hydrocarbure dans le chlorure de méthylène en présence d'un sensibilisateur, la thioxanthone ($5 \cdot 10^{-4}$ molaire), pendant 70 heures.

L'examen par chromatographie sur couche mince du mélange réactionnel (éluant : pentane), révèle la formation de trois produits donnant trois taches très distinctes. La thioxanthone et les polymères ne migrent pas.

Par chromatographie en phase gazeuse, nous observons également trois pics qui, d'après l'appareil de spectrographie de masse associé, ont comme masse moléculaire : 132, 132 et 217.

Nous avons essayé une séparation par chromatographie sur plaque. Après évaporation du solvant, nous n'avons recueilli que des traces de produit que nous avons reprises par du tétrachlorure de carbone.

Les spectres RMN de ces solutions montrent, pour les trois produits, d'une part la modification de la structure initiale et d'autre part la présence de signaux dans les régions éthylénique et aliphatique. Malheureusement, ces spectres sont trop mal résolus, en raison de la forte dilution pour tenter une interprétation.

Néanmoins, nous pouvons conclure que probablement deux isomères de structure $C_{10}H_{12}$ se sont formés tandis que le troisième produit (M : 217) est le résultat d'une interaction entre le solvant et l'hydrocarbure 35 comme le montre le spectre de masse, qui révèle l'existence de deux chlores.

Il semble donc que des isomérisations photochimiques soient réalisables à partir du vinyl-8 bicyclo (5,1,0) octadiène-2,4 et offrent une possibilité de développements ultérieurs.

- PARTIE EXPERIMENTALE -Préparation du bicyclo (5,1,0) octadiène-2,4 yl-8 carboxaldéhyde

Le chlorure d'acide **19** (0,047m, 8 g) dans 50 cm³ d'éther anhydre est ajouté goutte à goutte à une solution refroidie à 0°C d'aziridine (0,047m, 2,02 g) dans la triéthylamine fraîchement distillée (0,047m, 4,75 g) en 1 heure. Après 30 mn, le précipité de chlorhydrate de triéthylamine est filtré et lavé avec 50 cm³ d'éther anhydre.

Les couches étherées sont refroidies à 0°C et 18 cm³ d'AlLiH₄ (0,75 M dans l'éther) sont ajoutés goutte à goutte en 30 mn. Le mélange est laissé sous agitation une heure et de l'acide sulfurique froid 5N est additionné avec précaution pour neutraliser le mélange réactionnel. Après décantation, extraction à l'éther, lavage à l'eau, au bicarbonate de sodium et de nouveau à l'eau, la phase étherée est séchée sur sulfate de magnésium, puis filtrée et évaporée.

L'huile résiduelle est distillée grossièrement et le distillat est chromatographié sur colonne de gel de silice (Merck) avec le mélange cyclohexane/acétate d'éthyle 50/50 comme éluant. L'aldéhyde migre en tête de colonne.

Après évaporation du solvant, l'aldéhyde est à nouveau distillé (rendement 40 %)

$E_{0,1} \text{ } 45.46^{\circ}\text{C}$
Spectre IR $\nu_{\text{C=O}} = 1700 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{H-C=O}} = 2730 \text{ et } 2840 \text{ cm}^{-1}$

Préparation du vinyl-8 bicyclo (5,1,0) octadiène-2,4 **35**

L'hydrure de sodium en suspension à 55 % dans l'huile (0,009 mole, 0,43 g) dans un ballon tricol est lavé à l'éther de pétrole trois fois pour éliminer l'huile minérale. Le ballon est équipé d'une ampoule égalisatrice de pression, d'un réfrigérant surmonté d'un robinet à trois voies et d'un agitateur magnétique. Le système est alternativement mis sous vide et rempli d'azote.

5 cm³ de diméthylsulfoxyde sont introduits avec une seringue hypodermique et le mélange est chauffé à 75°C pendant 45 mn environ. Le solution résultante est refroidie dans un bain de glace et du bromure de méthyltriphenylphosphonium ⁽⁷⁾ (0,009 mole, 3,2 g) en solution dans 10 cm³ de DMSO chaud est ajouté. Le mélange est agité 10 mn à température ambiante puis l'aldéhyde (0,01 mole, 1,3 g) est ajouté. Après 30 mn, le milieu réactionnel est extrait trois fois au pentane.

La phase de pentane est lavée deux fois à l'eau, séchée sur sulfate de magnésium, filtrée et évaporée.

La distillation du résidu donne l'hydrocarbure **35** (rendement 60 %)

Eb_{14mm Hg} 65.67°C

Photolyse du vinyl-8 bicyclo (5,1,0) octadiène-2,4

a) l'hydrocarbure **35** (10⁻³ mole, 132 mg) dans 200 cm³ de pentane est placé dans un réacteur en quartz et, après dégazage, est soumis au rayonnement ultraviolet (cuve à irradiation "Rayonet" 250 nm).

Après 24h, le pentane est évaporé et il reste sur les parois du réacteur un film blanc insoluble dans les solvants organiques. Le rayonnement ultraviolet de courte longueur d'onde produit une polymérisation.

b) l'hydrocarbure **35** (3.10⁻³ mole, 398 mg), et la thioxanthone (3.10⁻⁴ mole, 63,3 mg) en solution dans 800 cm³ de chlorure de méthylène sont irradiés 70 h à 350 nm.

Le chlorure de méthylène est évaporé. Le résidu est chromatographié sur plaque (gel de silice 60 F 254', 20 x20, épaisseur de la couche 2 mm) avec le pentane comme éluant. Il se forme trois bandes distinctes qui sont grattées et extraites avec du chloroforme sec. Après évaporation, le résidu est dans chaque cas repris avec du tétrachlorure de carbone pour effectuer les spectres RMN. La pureté de chaque extrait est vérifiée par chromatographie en phase gazeuse et le spectre de masse est déterminé sur le spectrographe jumelé (appareil Varian-mat-colonne SE 30, 2 m, 1/8' programmation de température 10°C/Mn, température de départ 70°C).

Les trois fractions ont respectivement pour masse 132, 132 et 217 g.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) G. SCHRODER, Chem. Ber. 1984, 97, 3140
- (2) B. DECOCK et P. GOUDMAND ; mise au point, Bull. Soc. Chim. 1973, 389
- (3) L.T. SCOTT et M. JONES Jr, Chem. Rev. 1972, 72, 181
- (4) M. JONES Jr, St. D. REICH et L.T. SCOTT, J. Amer. Chem. Soc. 1970, 92, 3118
- (5) St R. SANDLER et W. KARO, Organic chemistry 1968, 12, 154. Academic Press, New York, London
- (6) R. GREENWALD, M. CHAYKOVSKY et E.J. COREY, J. Org. Chem. 1963, 28, 1128
- (7) Richard S. MONSON, Advanced Organic Synthesis 1971, 105. Academic Press, New York, London

CONCLUSION

Dans le cadre d'une étude de la réactivité du système homotropilidénique-1,2, nous avons étudié la fixation de divers carbènes sur le tropilidène.

Nous avons ainsi préparé de nouveaux composés bicycliques dont nous avons étudié la stéréochimie par spectroscopie RMN.

Dans le cas de la fixation du diazoacétate de méthyle et d'éthyle, nous avons mis en évidence la formation de composés résultant d'une polyaddition.

L'étude de la stabilité du squelette bicyclique dans diverses conditions réactionnelles (milieu acide ou en présence d'une base) a permis de mettre en évidence la transformation plus ou moins aisée du squelette bicyclique en tropilidènes substitués.

Par contre, le squelette bicyclique s'est montré très stable dans des réactions de transposition intramoléculaire de type ARNDT-EISSERT et CURTIUS.

Nous avons ensuite préparé le vinyl-8 bicyclo (5,1,0) octadiène-2,4 qui, par voie photochimique, subit des modifications importantes. L'élucidation des structures des composés formés fera l'objet de travaux ultérieurs.