

ISOMERISATIONS ACIDES DE CYCLOBUTANONES TETRASUBSTITUEES

F. BOURELLE-WAGNIER† et R. JEANNE-CARLIER

Laboratoire de Chimie Organique, UER Sciences 51062 Reims, France

(Received in France 21 April 1976; Received in the UK for publication 22 June 1976)

Résumé—Le réarrangement acide de cyclobutanones substituées a été étudié. L'action de l'acide trifluoroacétique sur les composés tétrasubstitués α, α' ou α, β conduit par une suite de transpositions de Wagner-Meerwein à des cétones éthyléniques conjuguées ou non.

Abstract—The acid-catalysed rearrangement of substituted cyclobutanones has been studied. The treatment of the α, α' - or α, β -tetrasubstituted compounds with trifluoroacetic acid gives α, β - or β, γ -unsaturated ketones, by a succession of Wagner-Meerwein migrations.

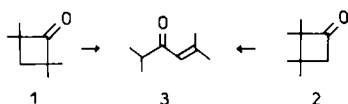
L'étude de la réactivité des cyclobutanones a fait l'objet de nombreux travaux ces dernières années. Une récente mise au point¹ a permis en particulier de préciser les nombreuses contractions et expansions de cycle auxquelles ces composés peuvent donner lieu.

Nous nous sommes particulièrement intéressés au comportement des cyclobutanones en milieu acide. Dans le cas où les positions α ne sont pas totalement substituées, l'ouverture du cycle en cétone éthylénique semble directe^{2,3} et analogue à l'isomérisation thermique de cyclobutanones encombrées.⁴ Lorsque la présence de substituants en α ne permet pas une scission directe du cycle, on observe fréquemment des isomérisations faisant intervenir des équilibres réversibles du type cyclobutylum—(cyclopropanol-1) carbénium.^{5,6} Toutefois, les structures des cyclobutanones étudiées font apparaître ces exemples comme des cas particuliers: soit par la présence d'au moins un noyau aromatique qui stabilise le composé final² ou le cation intermédiaire,⁵ soit par les squelettes pontés imposant une conformation favorable aux transpositions cationiques envisagées.^{3,6}

D'autre part, lors de l'action d'un acide fort sur les alkylidène-2 ou alkylidène-3 cyclobutanones, on a pu mettre en évidence la formation de cations acylium conduisant à des cyclohexénones⁷ ou des γ -butyrolactones⁸ selon les cas.

Nous nous sommes proposés d'étudier la réactivité en milieu acide fort de cyclobutanones n'entrant pas dans un squelette bicyclique et ne possédant aucun substituant aromatique.

Ce travail a débuté par l'examen du comportement des tétraméthyl-2,2,4,4 et 2,2,3,3 cyclobutanones 1 et 2 en solution dans l'acide trifluoroacétique additionné parfois d'acide sulfurique;⁹ celles-ci se transforment en diméthyl-2,5 hexène-2 one-4,3,¹⁰ réaction plus ou moins rapide selon le composé de départ et les conditions expérimentales.



†A qui toute correspondance doit être adressée. Nouvelle adresse: Laboratoire de Chimie Organique Physique—UER Sciences, 51062 Reims, France.

Alors qu'une cétone éthylénique telle que 3 pouvait se former directement à partir de la cyclobutanone substituée en α, β 2 par ouverture du cycle, son isolement à partir de 1 ne s'expliquait que par des transpositions de type Wagner-Meerwein, mécanisme que nous avons avancé dans une note préliminaire.⁹ De telles transpositions ont d'ailleurs toujours été invoquées pour expliquer les nombreux travaux sur l'isomérisation de cétones en cétones en milieu acide.¹¹

Nous nous sommes proposés ici d'examiner tout d'abord la généralisation éventuelle de cette isomérisation à des cyclobutanones dispiranniques.

Réarrangement acide des cyclobutanones dispiranniques 4a, 4b, 5a, 5b

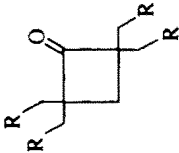
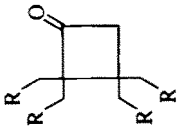
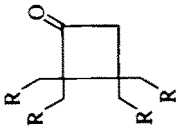
Les cyclobutanones étudiées comportent deux cycles, soit cyclopentaniques 4, soit cyclohexaniques 5 en position α, α' (4a, 5a) ou α, β (4b, 5b) du carbonyle. Les composés 4a et 5a proviennent de la réduction sélective d'un carbonyle des dimères des cétones correspondants^{12,13} alors que les cétones 4b et 5b sont obtenues par cycloaddition thermique entre un méthylène cycloalcane et un cétène convenablement choisis.¹³

Le Tableau 1 réunit les résultats obtenus lorsqu'on traite à des températures précisées (variant entre 35 et 45°) les cyclobutanones dispiranniques 4a, 5a, 4b, 5b par l'acide trifluoroacétique additionné parfois d'acide sulfurique. Afin d'élargir la discussion, nous avons également porté dans ce tableau les taux d'isomérisation des cyclobutanones tétraméthylées 1 et 2.

L'identification des composés isolés, inconnus dans la littérature, repose sur leurs données spectrales: dans les spectres UV des cétones éthyléniques conjuguées 3, 6 et 7, on observe une bande caractéristique vers 242 nm. Ces mêmes composés présentent en infrarouge deux bandes d'absorption vers 1610 et 1680 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{C}$ et $\nu\text{C}=\text{O}$), la fréquence de cette dernière étant nettement inférieure à celle attribuée au carbonyle des cétones non conjuguées (1700 cm^{-1} pour 6¹ et 1695 cm^{-1} pour 7¹).

Enfin, les spectres de résonance magnétique nucléaire des composés 3, 6 et 7 présentent en particulier un quintuplet entre 6 et 6.3 ppm selon les substrats, caractéristique de l'hydrogène éthylénique en α du carbonyle; les méthylènes des cycles, adjacents à la double liaison, résonnent également à des fréquences

Tableau I. Réarrangement acide des cyclobutanones tétrasubstituées 1, 2, 4, 5

Cétones initiales		Produits obtenus (% de masse totale)									
		(Expérience) a: CF ₃ CO ₂ H b: CF ₃ CO ₂ H H ₂ SO ₄ 9/1	Cond. Exp ^{mn}	1	3	6	6'	7	7'	2	traces
 R = H 1	(1)	45°	5 h	99.5%	0.5%						
	a		24 h	95	5						
			4 j	88	10						
			8 j	85	13						
	(2)	45°	30 mn	1	3	85%				2	0
	b		1 h	6		91					
	(3)	45°	2 h	4a	6	20%	6'		traces	4b	0
	a		7 h	24	47				12		
			24 h	16							
	(4)	45°	33 h	traces	6	56%	6'		0	4b	0
 R ₁ R = (CH ₃) ₂ 4a	b		30 mn	6%	45						
	(5)	45°	3 h	traces	7	30				5b	traces
	a		8 j	98%							
	(6)	45°	1 h	1	3	10%				2	71%
	a		5 h			60				15	0
			24 h	1%							
	(7)	35°	40 mn	4a	6	18%	6'		traces	4b	77%
	a		75 mn			65			9%		traces
			90 mn	5a	7	49				5b	86%
	(8)	41°	1 h				7'			60	
 R ₁ R = (CH ₃) ₂ 5b	a		2 h		10%				20%		traces
			10 h								

Pourcentages établis par chromatographie en phase gazeuse et résonance magnétique nucléaire.

déterminées selon leur position *cis* ou *trans* par rapport au groupement >C=O (respectivement 2.8 et 2.45 ppm pour 6).¹⁴ Pour les cétones non conjuguées 6' et 7' on observe un multiplet centré à 3.25 et 3.05 ppm respectivement, caractéristique des protons du méthylène en α du carbonyle; d'autre part, le proton éthylénique situé sur les cycles résonne vers 5.5 ppm.¹⁵

L'examen des chiffres indiqués dans le Tableau 1 nous amène à formuler quelques remarques sur les réactivités relatives des cyclobutanones étudiées.

Tout d'abord, pour des temps de réaction courts, il est possible de caractériser presque 100% du mélange réactionnel. L'augmentation des durées expérimentales fait apparaître des produits de dégradation non identifiés en quantité croissante, les cétones éthyléniques cyclaniques étant beaucoup moins stables qu'en série acyclique.

L'ouverture des cyclobutanones tétrasubstituées α, β est nettement plus rapide que le réarrangement des composés tétrasubstitués α, α' : en particulier, la dipentaméthylène - 2,2,4,4 cyclobutanone 5a reste inchangée à 98% dans les conditions expérimentales utilisées, les produits 7, 7' et 5b n'étant identifiés qu'à l'état de traces (réaction 5). Par contre, lorsque le réarrangement a lieu de façon mesurable, les proportions des cétones éthyléniques conjuguées ou non apparaissent comparables, que le produit de départ soit substitué α, α' ou α, β (tels 6 et 6' obtenus à partir de 4a et 4b, réactions 3 et 7), phénomène d'équilibration bien connu entre des cétones isomères éthyléniques α, β ou β, γ . Toutefois, dans le cas de la cyclobutanone 4a, la présence de l'isomère non conjugué 6' n'est plus décelée lorsque le réactif contient de l'acide sulfurique (réaction 4).

Enfin, la stabilité des cyclobutanones substituées en α, α' ou α, β par deux cycles cyclohexaniques 5a et 5b apparaît nettement supérieure à celle des cétones pareillement substituées par deux cycles cyclopentaniques 4a et 4b. La possibilité d'isomérisation plus grande de ces derniers peut être attribuée à un pincement de l'angle

$\text{O} \parallel$
C-C-C du carbonyle provoqué par la taille des cycles spiranniques, mais cette hypothèse n'a encore pu être vérifiée.

Le réarrangement acide observé à partir de la tétraméthyl - 2,2,4,4 cyclobutanone 1 apparaît donc général pour des cyclobutanones tétrasubstituées α, α' et le mécanisme proposé précédemment⁹ rend compte des résultats ici obtenus.

En effet un cation acyclique tel que 11 provenant de l'ouverture du (cyclopropanol-1) carbénium 9¹⁶ peut conduire aux cétones éthyléniques conjuguées (3, 6 et 7) ou

non (6' et 7');¹⁷ la présence des cyclobutanones 2 et 5b dans le mélange réactionnel provenant de leurs isomères 1 et 5a, de même que la formation de traces de 1 à partir de 2 indique la réversibilité des transpositions observées (Schéma 1). Des aggrandissements de cycles tels que 9 \rightarrow 10 ou 9 \rightarrow 8 sont en effet bien connus.^{18,19} Nous avons nous-même observé⁹ la formation des cyclobutanones 1 et 2 (la seconde étant très majoritaire) lorsque le diméthyl-2,2 isopropényl-1 cyclopropanol est traité en milieu acide.

Isomérisation acide des cyclobutanones tétrasubstituées α, β 12 et 13

Nous avons également examiné le comportement en milieu trifluoroacétique de deux cétones isomères: les éthyl-2 triméthyl-2,3,3 et éthyl-3 triméthyl-2,2,3 cyclobutanones 12 et 13. En effet, si les transpositions décrites dans le Schéma 1 sont suffisamment rapides, les substrats 12 et 13 devraient conduire, l'un comme l'autre, à des mélanges réactionnels contenant les cétones éthyléniques 14, 15, 16, ainsi que l'éthyl-2 triméthyl-2,4,4 cyclobutanone.

Le composé 12 avait été préparé précédemment au laboratoire;¹³ son isomère 13 a été obtenu par la même méthode: cycloaddition thermique entre le diméthylcétène et le méthyl-2 butène-1.

Les traitements de 12, puis de 13 par l'acide trifluoroacétique à 45° conduisent à des mélanges de produits, séparés par les différentes techniques chromatographiques, et dont nous avons étudié les proportions variables en fonction du temps (Tableaux 2 et 3).

Afin d'aider leur identification, les cétones 14, 15¹⁴ et 16 ont été préparées indépendamment par addition électrophile du chlorure de l'acide méthyl-2 butyrique sur l'isobutylène ou du chlorure d'isobutyryle sur le méthyl-2 butène-1 et déshydrohalogénéation des cétones β chlorées obtenues.

Les structures des trifluoroacétates 17 et 18 ont été déterminées grâce à leurs caractéristiques spectrales: deux bandes d'absorption vers 1711 et 1772 cm^{-1} apparaissent sur leurs spectres infrarouge; en résonance magnétique nucléaire les deux protons du méthylène adjacent au carbonyle résonnent vers 3.15 ppm (sous forme de deux signaux pour 18) et le méthyle porté par le carbone tertiaire substitué par le groupement trifluoroacétyle vers 1.65 ppm.

Une faible proportion des mélanges réactionnels n'a pu être identifiée elle contient plusieurs produits dont aucun ne nous est apparu commun aux deux réactions. Par contre, l'examen des chiffres portés sur les tableaux 2 et 3 indique la présence, dès le début des réactions, des trifluoroacétates 17 et 18, dont la proportion dans les mélanges respectifs décroît au profit des cétones éthyléniques 14 et 15, 16, ceci indiquant que dans toutes ces réactions réversibles, les composés éthyléniques sont les plus stables.

CONCLUSION

Le présent travail a permis de généraliser le réarrangement acide des cyclobutanones en cétones éthyléniques conjuguées ou non, réaction qui fait très probablement intervenir un équilibre cyclobutylum-cyclopropylcarbénium.

Cependant, dans le cas des cyclobutanones tétrasubstituées α, β on ne peut éliminer la possibilité d'une ouverture directe du cycle.

Enfin, les cyclobutanones étant maintenant facilement préparées, ces isomérisations, qui se sont avérées

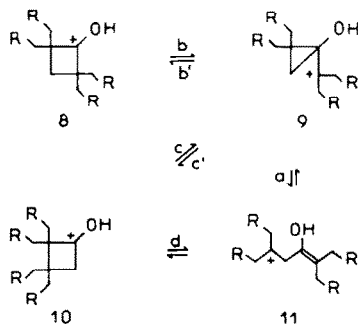


Schéma 1.

Tableau 2. Action de l'acide trifluoroacétique sur l'éthyl-2 triméthyl-2,3,3 cyclobutanone 12¹¹

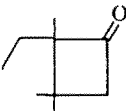
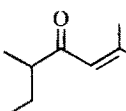
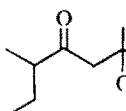
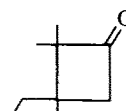
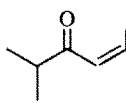
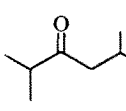
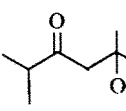
Temps Réaction				Non identifié (plusieurs produits)
	12	14	17	
30 mn	70%	5%	20%	5%
1 h	58	12	26	4
2 h	40	25	30	5
4 h	16	46	30	8
8 h	5	72	15	8
24 h	0	82	8	10

Table 3. Action de l'acide trifluoroacétique sur l'éthyl-3 triméthyl-2,2,3 cyclobutanone 13

Temps Réaction					Non ident.
	13	15	16	18	
1 h	47%	10%	15%	25%	3%
2 h	20	32	20	23	5
4 h	12	57	15	12	4
8 h	6	69	12	9	4
24 h	0	68	10	7	15

générales, peuvent constituer une voie de synthèse pratique de cétones éthyléniques difficilement accessibles par d'autres méthodes.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion ont été déterminés à l'aide d'un microscope à platine chauffante, les chromatographies sur couche mince (CCM) et sur couche épaisse (CCE) réalisées sur gel de silice Merck HF₂₅₄₋₁₀₀, et les spectres UV, IR et de RMN enregistrés respectivement sur appareils Beckman DK2A (EtOH), Perkin Elmer 521 (CHCl₃; cm⁻¹) et Varian A 60 (CDCl₃; δ ; TMS interne).

Mode opératoire général des isomérisations acides

On introduit le produit à étudier dans l'acide trifluoroacétique pur ou un mélange d'acide trifluoroacétique-acide sulfurique 9/1 (solution à 10%), puis la solution est placée au bain d'huile thermostaté à 35, 41, ou 45°C. Pour les expériences durant plus de 24 h, on utilise des tubes scellés afin d'éviter le risque d'introduction d'eau gênante pour les isomérisations observées.⁹

Les réarrangements sont suivis par RMN et (ou) examen par CPV d'échantillons prélevés à des temps déterminés et traités de la manière suivante: on stoppe la réaction en jetant l'échantillon sur de la glace pilée; on extrait la phase aqueuse à l'éther et on additionne les couches étherées de bicarbonate de potassium ou de sodium; une mousse abondante se produit. La couche étherée récupérée est concentrée au bain d'eau à 50°C. Le produit brut est alors examiné en IR, RMN et CPV avant tout essai de séparation.

Tetraméthyl - 2,2,4,4 cyclobutanone 1

Traitement par l'acide trifluoroacétique (réaction 1). L'isomérisation est conduite à 45° en tube scellé, suivie par RMN. Après 8 j, la cyclobutanone 1 et l'hexénone 3 peuvent être séparées préférentiellement par CPV.

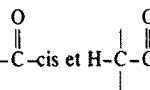
Traitement par le mélange acide trifluoroacétique-acide sulfurique 9/1 (réaction 2). La réaction, suivie par RMN, est stoppée après 1 h à 45° (6% cétone 1, 91% 3). La diméthyl-2,5 hexène-2 one 4 3¹⁰ est isolée par CPV préparative (colonne 10% NPGS, Chromosorb G). IR: 1680, 1608. UV: 242 (2500). RMN: 6.14 m

(1 H) ($J = 1$ Hz), 2.15 et 1.91 2d (2CH₃) ($J = 1$ Hz); 2.59 m (1H) ($J = 7$ Hz), 1.10 d (6H) ($J = 7$ Hz).

Dispiro[4.1.4.1]dodécane-6 4a

Traitement par l'acide trifluoroacétique (réaction 3). La réaction est suivie par RMN et CPV (8% FFAP, Chromosorb G). L'une des expériences, stoppée après 7 h à 45° conduit à un produit brut chromatographié sur colonne d'acide silicique-célite 2/1; dans l'éther de pétrole est élué un mélange des cétones 6 et 6' qui apparaissent comme 2 taches accolées en CCM et 2 pics proches en CPV, non séparables de façon préparative. Par comparaison des spectres de ce mélange aux spectres de 6 obtenu ci-dessous ainsi qu'aux valeurs données pour des cétones éthyléniques non conjuguées possédant un enchaînement comparable,¹³ on peut attribuer au composé 6' les caractéristiques suivantes: IR: 1700. RMN 5.5 m (1H), 3.25 m (2H) (CH₂ en α C=O).

Traitement par le mélange acide trifluoroacétique-acide sulfurique 9/1 (réaction 4). La réaction, suivie par RMN et par CPV est stoppée après 3 h à 45°C. Le produit brut présente 5 taches en CCM (heptane-méthyl éthyl cétone 9/1) dont aucune ne peut être attribuée à la cétone non conjuguée 6' caractérisée ci-dessus. Par CCE, on isole la cétone 6: IR: 1678, 1616. UV: 242. RMN: 6.3 q

(1H) ($J = 2$ Hz), 2.80 m (3H) (-CH₂-/-C-cis et H-C-C-), 2.45 m

 (2H) (CH₂-/-C-trans) et 1.70 m (12H).

Dispiro[5.1.5.1]tétradécane-7 5a (réaction 5)

L'expérience est suivie par RMN. Après 8 jours de réaction en tube scellé à 45°C, on récupère 98% de cétone 5a monotache sur CCM, recristallisée dans l'oxyde d'isopropyle F = 88-90°. L'examen en CPV (8% FFAP, Chromosorb G) des eaux mères de cristallisation permet de déterminer la présence des composés 5b, 7 et 7' par comparaison à des échantillons préparés comme ci-dessous.

Tétraméthyl-2,2,3,3 cyclobutanone 2 (réaction 6)

L'apparition de la cétone 3 est suivie par RMN, mais le mélange n'est hydrolysé qu'après 24 h. Environ 1% de cyclobutanone 1 est caractérisé par CPV (10% NPGS, Chromosorb G).

Dispiro[4.2.4.0]dodécane 4b (réaction 7)

Les pourcentages donnés sont établis par RMN et CPV, la réaction étant menée à 35°.

Dispiro[5.2.5.0]tétradécane 5b (réaction 8)

L'étude RMN ou par CPV menée au cours de la réaction permet de déterminer les proportions de la cétone de départ 5b et du mélange 7 et 7'. Une expérience stoppée après 2 h à 41° permet de doser et de caractériser les cétones éthyléniques 7 et 7' par comparaison à 6 et 6'. 7: IR: 1680, 1605. RMN: 6.02 q (1H) (J = 1 Hz); 7': IR: $\nu_{C=O}$ 1695. RMN: 5.5 m (1H), 3.05 m (2H) (CH₂ en α C=O).

Ethyl-2 triméthyl-2,3,3 cyclobutanone 12

Le traitement de la cétone ci-dessus par l'acide trifluoroacétique à 45° est suivi par RMN et CPV (20% DEGS, Chromosorb W). Une réaction stoppée après une heure conduit à un mélange chromatographié sur une colonne de gel de silice imprégné de nitrate d'argent (5%). Le trifluoroacétate 17 est élué par le mélange éther de pétrole-chlorure de méthylène 9/1: IR: 1771, 1711. RMN: 3.14 s (2H), 2.48 m (1H), 1.66 s (3H), vers 1.5 m (2H), 0.85–1.15 m (6H).

Après 24 h de réaction, on isole par CPV préparative la diméthyl-2,5 heptène-2 one-4 14 identique à un échantillon préparé par condensation de l'isobutylène et du chlorure de l'acide méthyl-2 butyrique en présence de chlorure d'aluminium selon ref 20, puis déshydrohalogéné par la collidine²¹ du produit brut obtenu. On isole 14: IR: 1674, 1616. RMN: 6.13 q (1H) (J = 1 Hz), 2.38 q (1H), 2.15 et 1.90 2d (2 CH₃) (J = 1 Hz), 1.2–1.6 massif (2H), 0.80–1.15 massif (6H).

Ethyl-3 triméthyl-2,2,3 cyclobutanone 13

La réaction est suivie par RMN et CPV (20% DEGS, Chromosorb W).

Une chromatographie sur colonne de gel de silice—5% de nitrate d'argent d'un mélange après 1 h de réaction permet d'isoler le trifluoroacétate 18: IR: 1773, 1711. RMN: 3.11 et 3.17 2 s



(CH₂—C), 2.60 q pert. (1H) (J = 7 Hz), 2.04 m (2H), 1.64 s (3H), 1.10 d (6H) (J = 7 Hz), 0.92 t pert. (3H).

Après 20 h de traitement à 45° on isole par CPV préparative le mélange des deux cétones isomères 15 et 16 préparées indépendamment comme ci-dessous.

La condensation du méthyl-2 butène-1 et du chlorure de l'acide isobutyrique en présence de chlorure d'aluminium selon ref 20 conduit à la chloro-5 diméthyl-2,5 heptanone-3: IR: 1706. RMN: 2.99 s (2H), 2.6 m (1H), 1.95 quad pert (2H) (J = 7 Hz), 1.67 s (3H), 0.85–1.20 massif (9H). Cette cétone est déshydrohalogénée par la collidine²¹ en mélange des composés 15 déjà décrit¹⁴ et 16 auxquels on peut attribuer les caractéristiques suivantes: 15: IR: 1677, 1612. RMN: 6.10 et 6.06 2m (2H) (J = 1 Hz), 2.18–2.60 massif (3H), 1.88 et 2.13 2d (3H) (J = 1 Hz), 0.95–1.15 massif (9H). 16: IR: 1704. RMN: 5.25–5.55 massif (1H), 3.10 et 3.18 2m (2H), 1.62 et 1.67 m (2H) sur massif 1.50–1.80 (6H), 0.95–1.18 massif (9H).

Remerciements—Nous remercions vivement le lecteur pour les discussions fructueuses qui ont amélioré la présentation de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹J. M. Conia et M. J. Robson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **14**, 473 (1975).
- ²P. Doyle, R. H. B. Galt et R. J. Pearce, *Tetrahedron Letters* 2903 (1973).
- ³K. E. Hine et R. F. Childs, *Can. J. Chem.* **54**, 12 (1976).
- ⁴R. Huisgen et L. A. Feiler, *Chem. Ber.* **102**, 3391 (1969); R. Huisgen, L. A. Feiler et P. Otto, *Ibid.* **102**, 3405 (1969); L. A. Feiler et R. Huisgen, *Ibid.* **102**, 3428 (1969).
- ⁵T. J. Katz et R. Dessau, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2172 (1963).
- ⁶E. Wenkert, R. A. Mueller, E. J. Reardon, S. S. Sathe, D. J. Scharf et G. Tosi, *Ibid.* **92**, 7428 (1970); W. F. Erman, R. S. Treptow, P. Bazukis et E. Wenkert, *Ibid.* **93**, 657 (1971); Y. Tsuda, T. Tanno, A. Ukai et K. Isobe, *Tetrahedron Letters* 2009 (1971).
- ⁷E. Lee-Ruff, N. J. Turro, P. Amice et J. M. Conia, *Can. J. Chem.* **47**, 2797 (1969); J. M. Conia et P. Amice, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2972 (1970).
- ⁸E. Lee-Ruff, *Can. J. Chem.* **50**, 952 (1972).
- ⁹F. Bourelle-Wagnier, *Tetrahedron Letters* 1589 (1974).
- ¹⁰M. Vidal, C. Dumont et P. Arnaud, *Ibid.* 5081 (1966).
- ¹¹S. Barton et C. R. Porter, *J. Chem. Soc.* 2483 (1956); T. B. Remizova et T. E. Zaleskaya, *J. Gen. Chem. USSR* **34**, 1395 (1964) et **35**, 29 (1965); Z. N. Parnes, J. V. Vitt et D. N. Kursanov, *Zh. Obshch. Khim.* **28**, 410 (1958); A. Fry in *Mechanisms of Molecular Migrations* (B. S. Thyagarajan, Ed.), pp. 113–196. Wiley-Interscience, New York (1971); B. Calas et L. Giral, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2629 (1971) et 2895 (1972).
- ¹²H. M. Walborsky et E. R. Buchman, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 6339 (1953); H. M. Walborsky, *J. Org. Chem.* **18**, 702 (1953).
- ¹³R. Jeanne-Carlier et F. Bourelle-Wagnier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 297 (1976).
- ¹⁴F. H. Cotteet et C. J. Timmons, *J. Chem. Soc. (B)* 827 (1968); D. D. Faulk et A. Fry, *J. Org. Chem.* **35**, 364 (1970).
- ¹⁵L. I. Olsson, A. Claesson et C. Bogentoft, *Acta Chem. Scand.* **27**, 1629 (1973).
- ¹⁶C. H. De Puy, F. W. Breitbeil et K. R. Debruin, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 3347 (1966).
- ¹⁷On peut également envisager à partir de 9 l'élimination d'un hydrogène porté par un carbone adjacent au cyclopropane, ce qui conduit à la cétone β , γ éthylénique susceptible de s'isomériser en α , β . voir par exemple: R. Breslow in *Molecular Rearrangements* (Edité par P. de Mayo), p. 259. Wiley, New York.
- ¹⁸J. R. Salaun et J. M. Conia, *Tetrahedron Letters* 2849 (1972).
- ¹⁹H. H. Wasserman, R. E. Cochoy et M. S. Baird, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 2375 (1969); J. P. Barnier, B. Garnier, C. Girard, J. M. Denis, J. Salaun et J. M. Conia, *Tetrahedron Letters* 1747 (1973); B. Trost et M. Bogdanowicz, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 5321 (1973); D. H. Aue, M. J. Meshishnek et D. F. Shellhamer, *Tetrahedron Letters* 4799 (1973).
- ²⁰C. C. Price et J. A. Pappalardo, *Org. Synth. Coll. Vol. IV*, p. 186 (1963).
- ²¹E. W. Warnhoff, D. G. Martin et W. S. Johnson, *Org. Synth. Coll. Vol. IV*, p. 162 (1963).