

TRANSFERT DE L'ETHOXYCARBONYLCARBENE SUR LES ALCYNES SUBSTITUES EN α PAR UN GROUPE PARTANT

M. VINCENS,* A. DUSSAUGE et M. VIDAL

Laboratoire de Chimie Organique, Université Scientifique et Médicale de Grenoble, B.P. 53 Centre de tri, 38041 Grenoble-Cedex, France

(Received in France 29 October 1976; Received in UK for publication 25 February 1977)

Résumé—La synthèse des cyclopropénecarboxylates d'éthyle portant en α de la double liaison un groupe partant a été réalisée par décomposition photolytique ou thermocatalytique du diazoacétate d'éthyle en solution dans les alcynes. Outre les produits d'addition sur la triple liaison, on obtient toujours les esters isomères alléniques, acétyléniques ou diéniques. Dans le cas de transfert photolytique l'intermédiaire réactionnel proposé est l'éthoxycarbonylcarbène. Lorsque le transfert est réalisé par voie thermocatalytique, une compétition entre l'addition dipolaire du diazoacétate d'éthyle sur le substrat conduisant à une pyrazolénine et la décomposition en carbénoïde est envisagée. La migration exocyclique de la double liaison cyclopropénique par voie thermique ou thermocatalytique des cyclopropénecarboxylates d'éthyle halogénés a été étudiée. Elle s'accompagne d'une migration stéréospécifique de l'halogène.

Abstract—Synthesis of ethyl cyclopropenecarboxylates with a leaving group on the position α to the double bond has been realised by photolytic or thermocatalytic decomposition of ethyl diazoacetate with acetylenic substrates. With these adducts allenic, acetylenic or dienic esters are obtained. In the case of photolytic transfer, the proposed intermediate agent is ethoxycarbonyl carbene. If the transfer is thermocatalytic, addition of ethyldiazoacetate to the acetylenic substrate giving pyrazolenines, and decomposition giving a carbenoid, are competitive reactions. Thermal or thermocatalytic isomerisation of ethyl halogens cyclopropene-carboxylates is also studied. When exocyclic migration of the cyclopropenic double bond occurs, a stereospecific migration of halogen is observed.

Les réactions de transfert de méthylène sur les carbones acétyléniques ont été l'objet de nombreuses études. L'addition des carbénoïdes, obtenus par décomposition thermique ou thermocatalytique des diazoalcanes, aux triples liaisons substituées constitue actuellement la meilleure voie d'accès aux dialkyl-1,2 cyclopropènes.¹ Les carbènes d'origine photolytique ont permis le pontage des alcynes monosubstitués avec des rendements intéressants.² Les réactions de pontage d'une triple liaison par l'éthoxycarbonylcarbène, obtenu par thermolyse du diazoacétate d'éthyle en présence de cuivre, conduisent aux dérivés cyclopropéniques mais aussi à des azines, des polymères, du maléate et fumarate d'éthyle et des dérivés furanniques.³ Si le substrat est un alcyne vrai on obtient essentiellement des dérivés furanniques, des esters acétyléniques et alléniques. Ces réactions de transferts sur les triples liaisons s'interprètent à partir de deux schémas réactionnels (a) formation primaire d'une pyrazolénine qui par thermolyse conduit aux esters alléniques et acétyléniques, et (b) formation d'un éthoxycarbonylcarbénoïde qui par addition électrophile sur la triple liaison conduit à l'ester cyclopropénique.⁴ Les

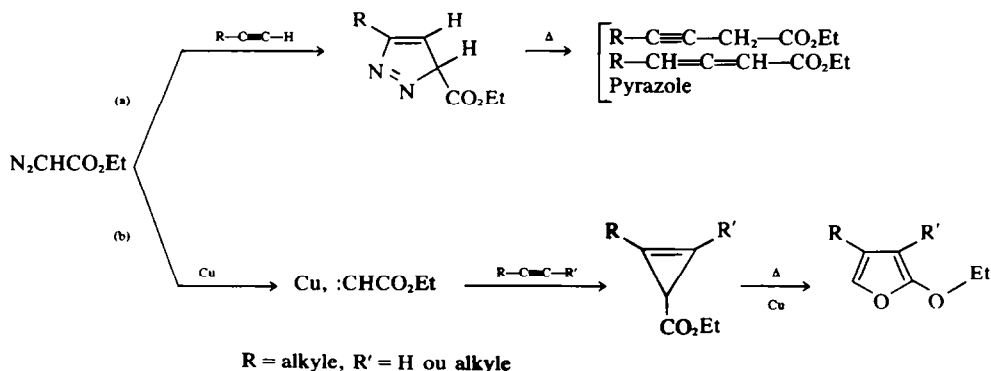
dérivés furanniques se forment par isomérisation thermocatalytique des adduits cyclopropéniques.⁵

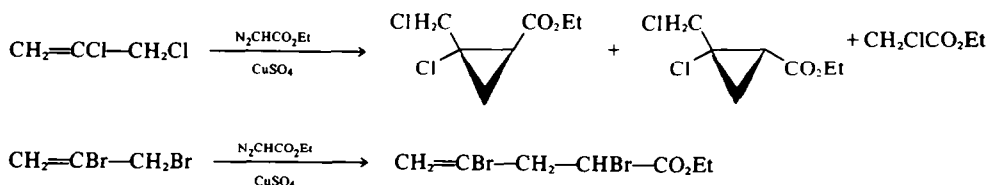
L'addition de l'éthoxycarbonylcarbène d'origine photolytique sur les alcynes substitués conduit à l'ester cyclopropénique et aux dérivés d'insertion sur les liaisons C-H aliphatiques.⁶

L'étude du transfert des méthylènes sur les alcynes substitués en α de la triple liaison par un groupe partant, qui pose *a priori* le problème d'une compétition entre les réactions d'addition sur la triple liaison d'insertion et de substitution nucléophile, n'a jamais été mentionnée dans la littérature. Les adduits normalement attendus dans ces réactions de transfert présentent pourtant un grand intérêt pour une étude générale du cation cyclopropényl-1 carbyle.

Avant de résumer les résultats que nous avons obtenus par transfert de l'éthoxycarbonylcarbène sur les éthers, les dérivés halogénés et les esters acétyléniques, nous rappellerons quelques résultats connus en série éthylénique.

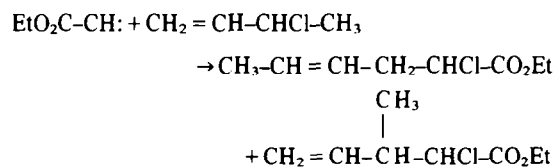
Lors du transfert de l'éthoxycarbonylcarbène sur un substrat éthylénique, on observe une compétition entre





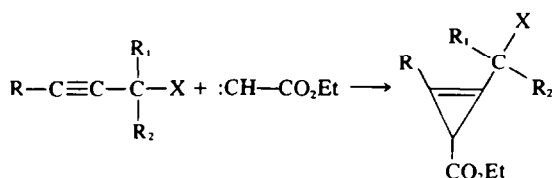
les réactions d'insertion sur les liaisons C-X, la formation d'halogénoacétate et la réaction de transfert sur la double liaison.⁷ Cependant avec les dérivés bromés étudiés, l'ester cyclopropanique n'est généralement pas isolé.⁸

Phillips a étudié le mécanisme de la réaction d'insertion sur le chlorure de crotyle et de méthallyle.⁹ Il interprète les résultats obtenus par une compétition entre les mécanismes S_N2 et S_N2' dans lesquels le carbénoïde joue le rôle de nucléophile.



RESULTATS

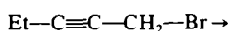
La synthèse de cyclopropènes substitués en α de la double liaison par un groupe partant, a été réalisée par transfert de l'éthoxycarbonylcarbène sur les alcynes correspondants. Le "carbène" est soit d'origine photolytique, soit d'origine thermocatalytique.



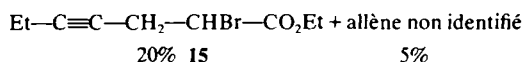
Décomposition thermocatalytique du diazoacétate d'éthyle. La décomposition du diazoacétate d'éthyle est effectuée à une température de 70°C à 90°C en présence de cuivre en suspension dans l'alcyne. On observe un dégagement d'azote qui cesse après la fin de l'addition du diazoacétate d'éthyle. En général, l'analyse du mélange réactionnel permet d'identifier le maléate et le fumarate d'éthyle, le dérivé cyclopropénique et son isomère allénique ou acétylénique.

Transfert de l'éthoxycarbonylcarbène sur les éthers acétyléniques

Transfert de l'éthoxycarbonylcarbène sur le bromo-1 pentyne-2



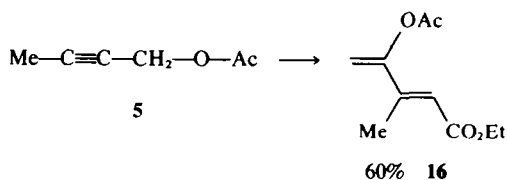
4



20% 15

5%

Transfert de l'éthoxycarbonylcarbène sur l'acétoxy-1 butyne-2



5

60% 16

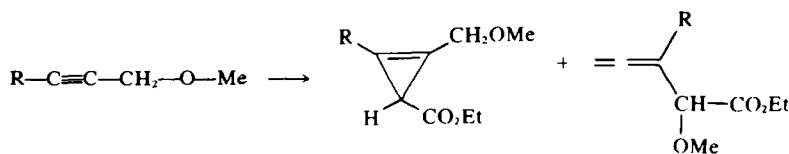
(b) **Décomposition photolytique du diazoacétate d'éthyle.** La solution de diazoacétate d'éthyle dans l'alcyne est irradiée avec une lampe UV ($\lambda > 300 \text{ nm}$). La réaction de transfert est suivie par l'intermédiaire du dégagement d'azote ou de l'intensité de la bande d'absorption correspondant au vibreur (CN₂) du diazoacétate d'éthyle localisée vers 2100 cm⁻¹. L'analyse du mélange réactionnel nous permet en général d'isoler le dérivé cyclopropénique attendu et ses isomères acétyléniques et alléniques.

Transfert de l'éthoxycarbonylcarbène sur le méthoxy-1 propyne-2

Le dérivé cyclopropénique attendu, correspondant au transfert du carbène sur la triple liaison, n'est pas détecté dans le mélange réactionnel brut. Seuls, les produits correspondants à l'insertion du carbène sur les liaisons C-O et C-H ont pu être identifiés.

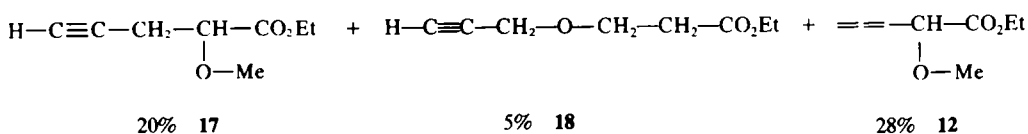
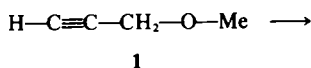
Transfert de l'éthoxycarbonylcarbène sur les halogéno-1 propyne-3

Le transfert de l'éthoxycarbonylcarbène d'origine photolytique sur les dérivés halogénés acétyléniques, a per-

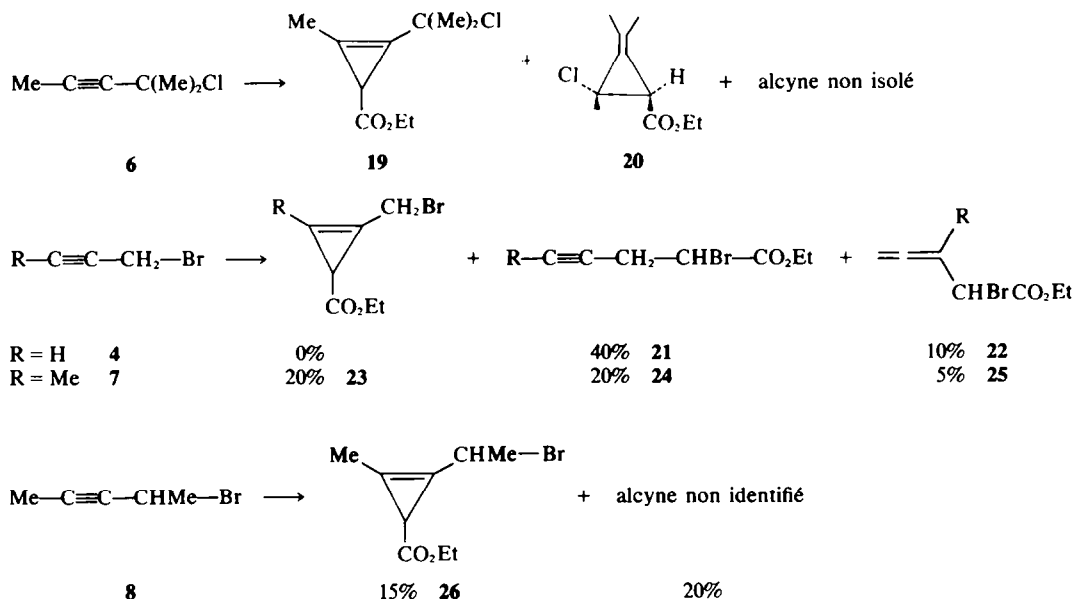


R = H	1	0%	5%	12
R = Me	2	+10%	10	20%
R = Et	3	45%	11	5%

[†]Dans tous les cas les rendements sont déterminés par rapport au diazoacétate.



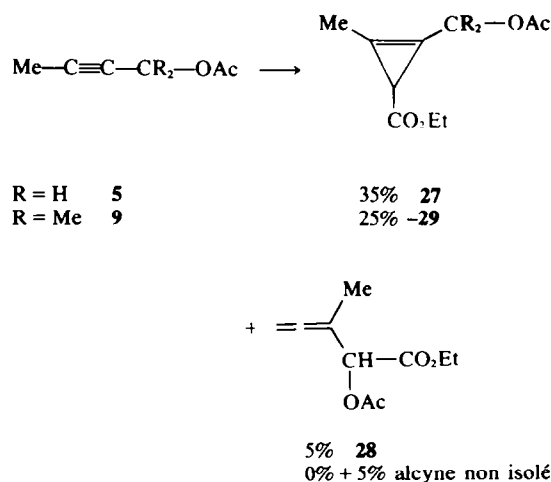
mis d'isoler les esters halogénés cyclopropéniques; cependant, dans plusieurs cas, les isomères alléniques et acétyléniques sont prépondérants.



Pour le transfert de l'éthoxycarbonylcarbène sur le chloro-2 méthyl-2 pentyne-3 les rendements ne sont pas indiqués. Supérieurs à 50% en dérivés cycliques (**19** + **20**), ces rendements sont sensibles aux conditions opératoires et en particulier aux techniques employées pour la purification des produits de réaction. Ce cas a fait l'objet d'une étude particulière que nous discuterons plus loin.

Transfert de l'éthoxycarbonylcarbène sur les acétoxy-1 propyne-2

L'attaque de la triple liaison par le carbène, conduit au dérivé cyclopropénique.



Le transfert de l'éthoxycarbonylcarbène d'origine photolytique permet d'accéder aux cyclopropènes disubstitués en position 1, 2 avec des rendements intéressants en série cyclopropénique (de 15 à 35%); il ne permet par contre pas la synthèse des dérivés homologues non substitués en position 1. L'étude d'une synthèse indirecte de ces dérivés est actuellement en cours dans notre laboratoire.

Identification des esters cyclopropéniques, alleniques et acétyléniques

L'identification de ces esters est fondée sur leur étude en infrarouge et en résonance magnétique nucléaire. Nous résumerons les principales données dans les Tableaux suivants (1 et 2).

Identification des dérivés cyclopropéniques A. En infrarouge, la vibration de squelette " $\nu(\nabla)$ " est localisée vers 1900 cm^{-1} , valeur normalement attendue pour un cycle disubstitué en position 1 et 2 et portant un groupe électroaccepteur en position 3. La vibration $\nu(\text{C}=\text{O})$ localisée vers 1720 cm^{-1} traduit un léger effet bathochrome du cycle propénique sur cette vibration. En résonance magnétique nucléaire, la constante de couplage $^5J_{\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B}} = 1.6\text{ Hz}$ est très caractéristique de cet enchaînement. Le couplage $^4J_{\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{C}}$ ou $^4J_{\text{H}_\text{B}\text{H}_\text{C}}$ très faible $\leq 0.2\text{ Hz}$ se traduit par un élargissement des raies. Le glissement chimique du proton H_3 est en accord avec les données de la littérature: $\delta\text{H}_3 \approx 2.10\text{ ppm}$.

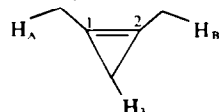


Tableau 1. Infrarouge des cyclopropénecarboxylates d'éthyle (IR film; ν cm⁻¹).

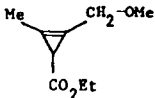
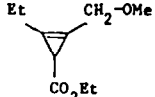
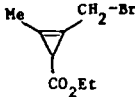
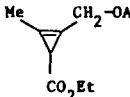
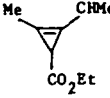
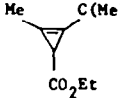
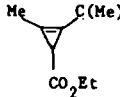
	I.R. (film) en cm ⁻¹	" $\nu(\gamma)$ "	$\nu(\text{C=O})$ (ester)	$\nu(\text{C=O})$ (acétate)
10		1900	1718	-
11		1900	1720	-
23		1888	1716	-
27		1910	1720	1750
26		1890	1718	-
29		1910	1720	1745
19		1900	1720	-

Tableau 2. Résonance magnétique nucléaire des cyclopropénecarboxylates d'éthyle (solvant: CCl₄, δ en ppm/TMS; J en Hz).







N°	R					CO ₂ Et	⁵ J	R		³ J	
10	2,19 (t)	4,35 (q)	-	2,13 (s)	3,31 (s)	4,11 (q) 1,27 (t)	1,60	-	-	-	-
11	2,55 (12r) 1,24 (t)	4,16 (t)	-	2,15 (s)	3,42 (s)	4,03 (q) 1,21 (t)	1,50	-	-	-	-
23	2,13 (t)	4,38 (q)	-	2,15 (s)	-	4,15 (q) 1,27 (t)	1,50	-	-	-	-
27	2,08 (t)	4,90 (q)	-	2,06 (s)	2,00 (s)	4,10 (q) 1,21 (t)	1,70	-	-	-	-
26	2,23 (d)	4,70 (8 raies)	1,80 (d)	2,23 (s)	-	4,15 (q) 1,27 (t)	1,60	6,5	-	-	-
29	2,11 (s)	-	1,54 1,64	2,10 (s)	1,95 (s)	4,10 (q) 1,22 (t)	-	-	-	-	-
19	2,12 (s)	-	1,70 (s)	2,20 (s)	-	4,10 (q) 1,27 (t)	-	-	-	-	-

Tableau 3. Infrarouge des esters acétyléniques (IR film; ν cm $^{-1}$).

N°	Substrat	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{C}-\text{H})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$
24	$\text{Me}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CHBr}-\text{CO}_2\text{Et}$	2240	—	1740
15	$\text{Et}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CHBr}-\text{CO}_2\text{Et}$	2235	—	1740
18	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{Et}$	2120	3270	1740
17	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\underset{\text{O}-\text{Me}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CO}_2\text{Et}$	2110	3270	1745
21	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CHBr}-\text{CO}_2\text{Et}$	2120	3275	1740

Identification des esters acétyléniques B. L'analyse infrarouge (Tableau 3) montre que dans les esters acétyléniques la vibration $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1740$ cm $^{-1}$ ne subit pas d'effet bathochrome et que cette liaison n'est pas conjuguée avec une liaison π . Dans le cas des esters acétyléniques monosubstitués, la vibration de valence $\nu(\text{C}-\text{H})$ est localisée vers 3270 cm $^{-1}$.

Le spectre de résonance magnétique nucléaire de la partie " $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2$ " de l'ester **18** est identique à la partie correspondante d'un ester acétylénique de départ tel que **1**. Le couplage $^3J_{(\text{CH}_2-\text{CH}_2)} = 6.6$ Hz est la valeur attendue pour une chaîne hydrocarbonée.

Dans le cas des esters **17** et **21** le groupe méthylène en α d'un carbone asymétrique constitue la partie AB d'un système ABMX. Nous avons analysé ce système et calculé les déplacements chimiques de A et B sans toutefois pouvoir les attribuer aux deux protons. Les constantes de couplage et les déplacements chimiques sont indiqués dans le Tableau 4.

Dans le cas des esters **15** et **24**, le méthylène placé en α d'un carbone asymétrique constitue un système ABMX₂ ou ABMX₃. L'analyse de la partie M du spectre permet de constater que les couplages J_{AM} et J_{BM} sont différents. Cette différenciation de couplage est attribuée à une modification des populations conformationnelles (par

rapport à **17** et **21**) due à l'effet stérique du radical alkyle fixé sur la triple liaison. Les valeurs des constantes de couplage $^3J_{\text{AX}}$ et $^5J_{\text{BX}}$ restent peu différentes (Tableau 4).

Identification des esters alléniques C. En spectrophotométrie infrarouge l'enchaînement allénique est caractérisé par la vibration de squelette $\nu(\text{C}=\text{C}=\text{C})$ localisée vers 1950 cm $^{-1}$, la vibration $\nu(\text{C}=\text{C}-\text{H})$ à

3060 cm $^{-1}$, et la vibration de déformation $\delta'(\text{C}=\text{C}-\text{H})$ à

860 cm $^{-1}$. La localisation de la vibration $\nu(\text{C}=\text{O})$ du groupe éthoxycarbonyl démontre que l'ester allénique n'est pas conjugué (Tableau 5). En résonance magnétique nucléaire les déplacements chimiques et constantes de couplages sont en accord avec la structure proposée (**11**) (Tableau 6).

Identification de l'ester diénique 16 D. Les données infrarouges permettent d'envisager une structure diénique conjuguée avec un vibreur (CO) dont la vibration est localisée à 1715 cm $^{-1}$. Nous relevons en outre des vibrations $\nu(\text{C}-\text{H})$ localisées à 3090 cm $^{-1}$, $\delta'(\text{C}=\text{C}-\text{H})$ à 885 cm $^{-1}$ et deux bandes $\nu(\text{C}=\text{C})$ à 1610 et 1635 cm $^{-1}$ de moyenne intensité. La présence d'un second groupe carbonyle non conjugué est prouvée par la présence d'une bande de vibration $\nu(\text{C}=\text{O})$ à 1750 cm $^{-1}$.

Tableau 4. Résonance magnétique nucléaire des esters acétyléniques (solvant: CCl₄, δ en ppm/TMS; J en Hz).

N°	$\text{H}_X - \equiv$	$\text{R} - \equiv$	H_A, H_B	H_M	CH_2-CO_2	CO_2Et	Système	$^3J_{\text{AM}}$	$^3J_{\text{BM}}$	$^4J_{\text{AX}} = ^4J_{\text{BX}}$	$^5J_{\text{AX}} = ^5J_{\text{BX}}$
15	—	1,12 (t) 2,17 (m)	2,84 (m)	4,18 (q)	—	1,33 (t) 4,25 (q)	ABMX ₂	8,0	7,2	—	2,4
24	—	1,72 (t)	2,75 (m)	4,12 (q)	—	1,28 (t) 4,20 (q)	ABMX ₃	8,0	7,0	—	2,4
18**	2,27 (t)	—	4,07 (d)	—	2,47 (t)	1,23 (t) 4,05 (q)	A ₂ X	—	—	2,3	—
17*	1,90 (t)	—	2,60 (m)	4,23 (t)	—	1,28 (t) 4,20 (q)	ABMX	7,6	7,6	2,6	—
21	2,00 (t)	—	2,90 (16 raies)	4,22 (t)	—	1,33 (t) 4,25 (q)	ABMX***	7,2	7,2	2,6	—

* $\delta_{\text{OMe}} = 3.40$ ppm (s).

** $\delta_{\text{OCH}_2} = 3.67$ ppm (t).

*** $J_{\text{AB}} = 17.2$ Hz.

Tableau 5. Infrarouge des éthoxycarbonyl-1 butanediène-2,3 (IR film; ν cm⁻¹).

N°		$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}-\text{H})$	$\delta^1(-\text{CH}_2)$
12		1958	1750	3060	856
13		1955	1745	3050	854
14		1960	1740	3050	856
22		1950	1740	3070	860
25		1950	1735	3050	859
28		1955	1740 - 1735	3060	850

Cette structure diénique est confirmée par spectroscopie ultraviolette. La conjugaison élevée de ce système se traduit par une transition $\pi-\pi^*$: λ_{max} 253 nm (ϵ_{max} 18500) en accord avec les règles de Woodward et Fieser appliquées aux esters conjugués.¹²

La résonance magnétique nucléaire confirme la présence de trois hydrogènes et d'un méthyle vinyliques; δ : 5.50 ppm (d) 1 H - 5.10 ppm (d) 1 H, avec $^2J = 2$ Hz, 5.85 ppm (m) 1 H - 2.28 ppm (d) 3 H, avec $^4J = 1.2$ Hz. Cependant la constante de couplage 4J ne permet pas de fixer la configuration de la double liaison. Par ailleurs, la RMN est en accord avec la présence d'un groupe acétoxy et d'un groupe éthoxycarbonyl. La relation cis ou trans du méthyle vinylique et du groupe CO₂Et peut être déterminée à partir du glissement chimique de ce méthyle. Le déblindage anormal observé ($\delta = -\text{Me} = 2.28$ ppm) est caractéristique d'une relation cis.¹³ Ce résultat nous conduit à attribuer la configuration E à cet ester diénique.

Identification de l'ester 20. Cette identification est fondée sur l'étude de ces esters en spectrophotométrie infrarouge et en RMN. En infrarouge, on note la présence d'une bande d'absorption, de très faible intensité, localisée vers 1700 cm⁻¹ que l'on peut attribuer à la vibration $\nu(\text{C}=\text{C})$ d'un méthylène cyclopropane. Par ailleurs, la présence d'une bande d'absorption à 1725 cm⁻¹ ($\nu\text{C}=\text{O}$ ester) démontre que le groupe éthoxycarbonyl n'a pas participé à un agrandissement de cycle.

L'analyse RMN confirme cette structure cyclopropylidénique: $\delta(\text{C}=\text{CH}_3)$ 1.94 (d), 3 H; $^5J = 2.1$ Hz, 1.80 (d), 3 H; $^5J = 2.1$ Hz, $\delta(\text{cyclopropylidene})$ 1.53 (m), 1 H; $\delta(\text{cyclopropylidene})$ 1.77 (s), 3 H; $\delta(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ 4.60 (q),

2 H; $^3J = 6.5$ Hz; $\delta(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ 1.25 (t), 3 H; $^3J = 6.5$ Hz.

Les valeurs des constantes de couplage 5J cisoïde et 5J transoïde entre les méthyles vinyliques et H₍₄₎ sont identiques. Dans de tels systèmes, ces valeurs sont effectivement très voisines de 2 Hz et ne permettent pas une attribution de configuration par rapport à la double liaison.

La masse molaire déterminée par spectrométrie de masse ($M = 202$) et l'analyse centésimale confirme la structure proposée.

Relation cis, trans du groupe éthoxycarbonyl et de Me₍₃₎. L'ensemble de ces données ne permet pas de déterminer les relations cis ou trans des substituants portés par le cycle propanique donc d'étudier la stéréosélectivité (ou stéréospécificité) de la migration de l'atome de chlore. La configuration de l'ester cyclopropylidénique 20 a été établie à partir de l'étude comparée des déplacements paramagnétiques induits par le tri-(dipivalométhano) europium Eu(dpm)₃ sur 20 d'une part, et sur un composé modèle: le diméthyl-3,3 éthoxycarbonyl-2 méthylène-1 d'autre part. L'utilisation de ce type de chélate en RMN est actuellement très répandue.^{20,21} Il a été utilisé par deux d'entre nous dans des travaux antérieurs.²² Chaque proton du substrat est caractérisé par une grandeur intrinsèque qui est la pente de la partie linéaire de la fonction $\Delta\delta_{\text{Eu}} = f(\text{C}_{\text{Eu}}/\text{Co})$ où $\Delta\delta_{\text{Eu}}$ est la différence de déplacement chimique d'un proton du substrat à la concentration Co, entre une solution de CCl₄ qui contient Eu(dpm)₃ à la concentration C_{Eu} et une solution qui n'en contient pas. La constante de complexation du chlore pour un chélate de l'euporium étant négligeable,²³ les esters cy-

Tableau 6. Résonance magnétique nucléaire des éthoxycarbonyl-1 butadiène-1, (solvant: CCl_4 , δ en ppm/TMS).

N°	Substrat	$\overline{\text{CH}_2}^a$	$\text{C}-\text{H}$	$\text{C}-\text{R}$	$\text{C}-\text{CO}_2\text{Et}:\text{OHc}$ ou $\frac{\text{OAc}}{\text{H}}$	CO_2Et	$5J_{ab}$	$4J_{ac}$ ou $5J_{ac}$	$3J_{bc}$
12*	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{c})-\text{C}(\text{b})-\text{CH}(\text{a})-\text{CO}_2\text{Et}$	4,88 (m)	5,20 (m)	-	4,17 (m)	3,32 (s)	2,00	-	7,4
13*	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{c})-\text{C}(\text{b})-\text{CH}(\text{a})-\text{CO}_2\text{Et}$	4,80 (8 raies)	-	1,68 (t)	4,21 (m)	3,39 (s)	1,30	3,60	-
14*	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{c})-\text{C}(\text{b})-\text{CH}(\text{a})-\text{CO}_2\text{Et}$	4,91 (6 raies)	-	2,00 (m)	4,23 (m)	3,36 (s)	1,30	3,80	-
22**	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{c})-\text{C}(\text{b})-\text{CH}(\text{a})-\text{CO}_2\text{Et}$	4,90 (m)	5,55 (m)	-	4,65 (m)	-	1,20	6,20	10,5
23*	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{c})-\text{C}(\text{b})-\text{CH}(\text{a})-\text{CO}_2\text{Et}$	4,77 (8 raies)	-	1,86 (t)	4,30 (m)	-	1,40	2,90	-
26*	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{c})-\text{C}(\text{b})-\text{CH}(\text{a})-\text{CO}_2\text{Et}$	4,82 (8 raies)	-	1,85 (t)	5,28 (m)	2,12 (s)	1,40	3,30	-

*La partie a, b, c constitue un système A_2MX_2 ou A_2MX_3 . La partie $A_2(\delta \sim 4,80 \text{ ppm})$ constitue un triplet ou un quadruplet fournissant la valeur des constantes de couplage; les valeurs sont retrouvées sur les parties M(t) et X_2 ou X_3 du spectre.

**Seule la partie M est analysable.

clopropylidéniques étudiés possèdent un seul groupe complexant: l'éthoxycarbonyl.

Les résultats obtenus sont résumés dans la Fig. 1. La comparaison des pentes des protons H_4 et des méthyles Me_3 permet de conclure que le groupe éthoxycarbonyl et le méthyle substitué sur le cycle présentent une relation cis:

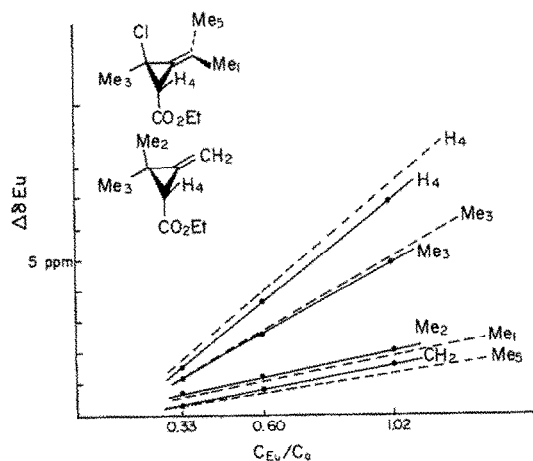


Fig. 1.

DISCUSSION

La décomposition thermocatalytique ou photolytique de diazoacétate d'éthyle en solution dans ces dérivés acétyléniques soulève deux types de problèmes. Les esters acétyléniques **B** alléniques **C** et diéniques **D** sont-ils des produits "primaires" de la réaction de transfert? Ces dérivés peuvent en effet également se former par isomérisation thermique ou photolytique d'un cycle propénique intermédiaire. Quel est l'agent de transfert de l'éthoxycarbonylméthylène? Bien que les réactions de pontage soient réalisées dans des conditions expérimentales qui permettent la formation d'éthoxycarbonylcarbène ou carbénoïde, la formation primaire d'une pyrazolénine, par addition dipolaire-1,3 du diazoacétate d'éthyle sur les alcynes, peut également être envisagée.

Le choix entre ces deux schémas réactionnels est très délicat: d'une part, les pyrazolénines monosubstituées en position 3 ne sont pas stables et il est, d'autre part, difficile de faire appel à une étude cinétique car les réactions de transfert de l'espèce carbénoïde sur les dérivés acétyléniques sont toujours en compétition avec de nombreuses réactions parasites: dimérisation du carbène, formation de cétazine, etc.

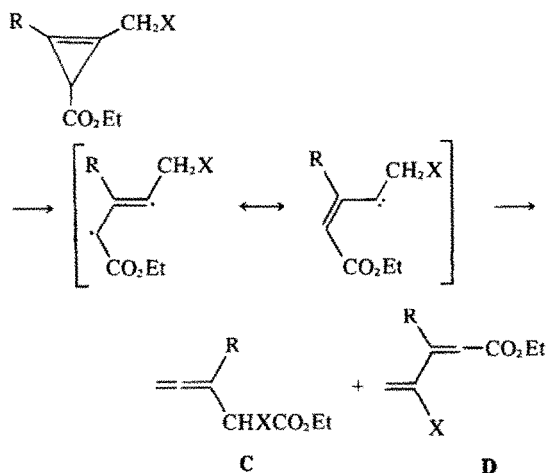
Afin de cerner au mieux le mécanisme réactionnel et en particulier afin de détecter les produits primaires de réaction, nous avons étudié la stabilité, dans les conditions opératoires, des produits de réaction obtenus pour un même substrat soit par voie thermique soit par photolyse.

Stabilité du cycle propénique dans les conditions de la réaction de transfert thermocatalytique. En raison de son énergie de contrainte élevée, l'ouverture thermique du cycle propénique est relativement facile. Cette ouverture met en jeu la rupture des liaisons les plus faibles: les liaisons simples carbone-carbone, e.g. cyclopropene \rightarrow $CH_2=C=CH$.

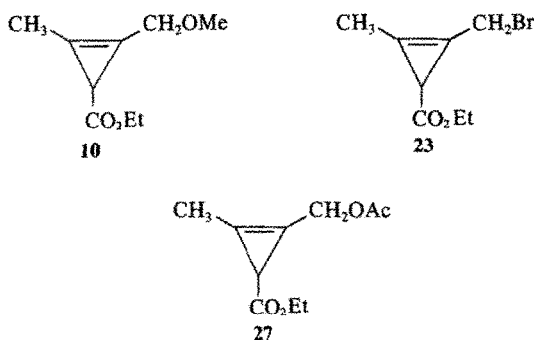
Certains de ces réarrangements peuvent s'interpréter par un mécanisme concerté; cependant les auteurs ad-

mettent la formation intermédiaire d'un biradical ou de son homologue carbénique.

Une telle réaction d'ouverture peut expliquer la formation des esters alléniques **C** et diéniques **D** si le radical est stabilisé par migration du groupe X.



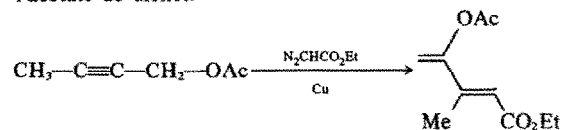
Afin de vérifier cette hypothèse, les dérivés cyclopropéniques **10**, **23**, **27** ont été placés dans les conditions expérimentales de la réaction de transfert thermocatalytique: l'ester cyclopropénique en solution dans l'alkyne est maintenu pendant 48 h, en présence de cuivre en suspension à une température de 90–100°C.



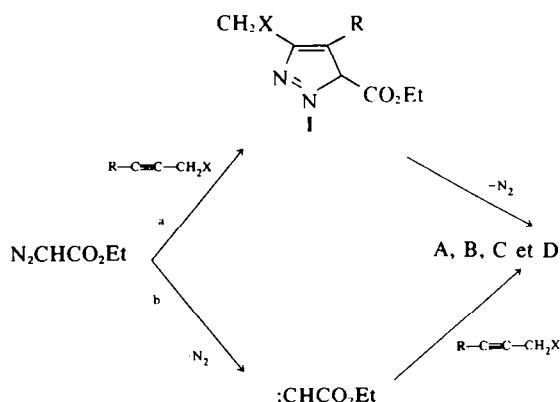
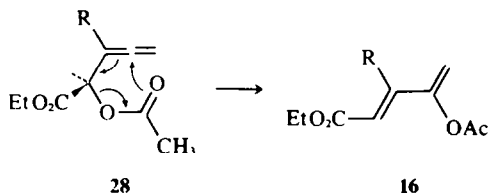
L'ester **10** reste inchangé alors que **23** et **27** subissent une réaction de polymérisation. Dans tous les cas l'analyse du mélange réactionnel brut en IR et CPG n'a pas permis de détecter de traces des esters acétyléniques, alléniques ou diéniques qui se forment au cours de la réaction de transfert. De même l'ester **23** maintenu dans les conditions expérimentales de la réaction de transfert photolytique (l'ester en solution dans le bromobutyne est irradié pendant 48 h, $\lambda > 300$ nm) est resté inchangé.

Ces résultats excluent l'hypothèse d'une isomérisation thermocatalytique ou photolytique d'un cycle propénique formé intermédiairement.

Stabilité de l'ester allénique **28 dans les conditions de la réaction de transfert thermocatalytique.** La thermolyse en présence de cuivre du diazoacétate d'éthyle en solution dans l'acétoxy-1 butyne-2 conduit uniquement à l'acétate de diénol.



La formation de ce dérivé peut s'interpréter par la migration concertée d'un groupe méthoxycarbonyl dans l'homologue allénique normalement attendu dans la réaction de transfert par substitution nucléophile S_N2' du carbénoïde.



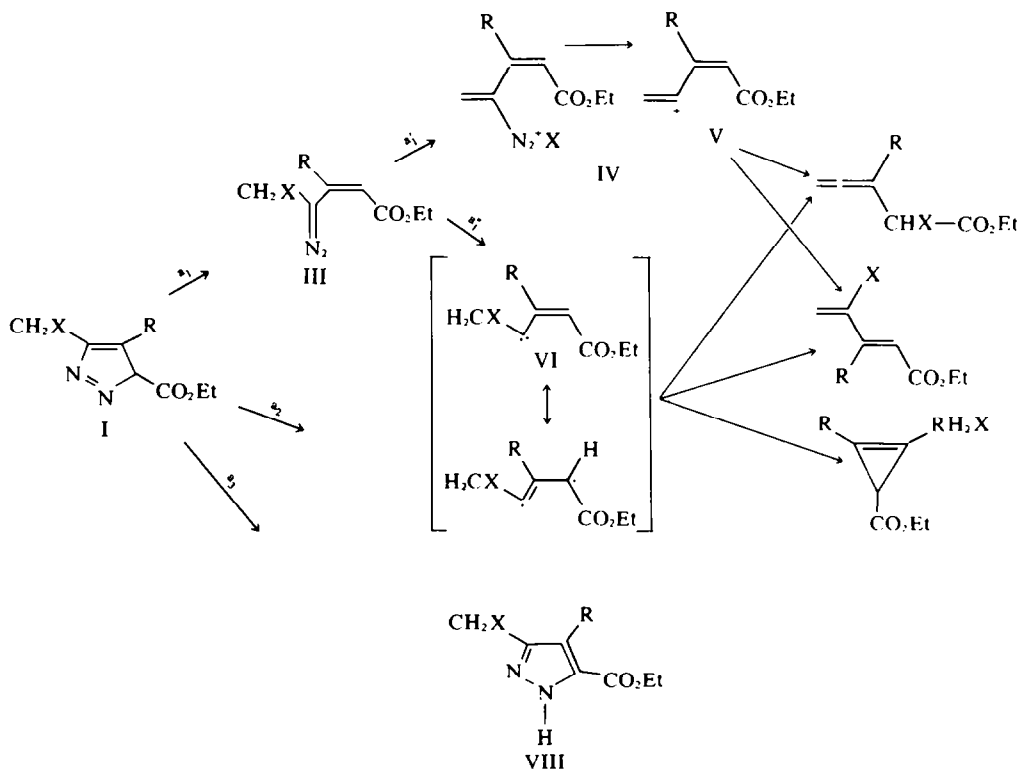
Cette hypothèse est justifiée par le fait que l'état de transition est un cycle à six centres qui géométriquement est très voisin de l'intermédiaire de réaction de la pyrolyse des esters propargyliques.¹⁵ Cependant, l'ester **28** placé dans les conditions de la thermolyse reste inchangé. En particulier le diène **16** ne se forme pas même à l'état des traces. Comme dans le cas des esters acétyléniques **B** et alléniques **C**, on doit donc admettre que l'ester diénique **16** constitue un produit "primaire" de la réaction de transfert.

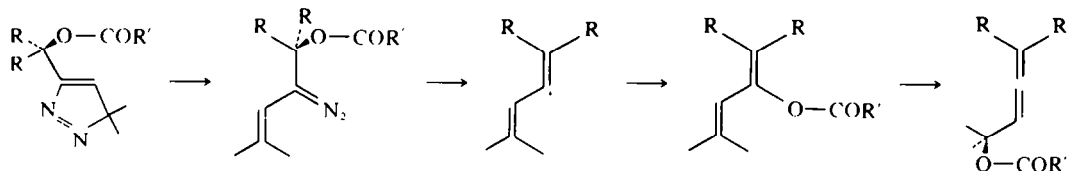
Hypothèses sur le mécanisme de la réaction de transfert du groupe éthoxycarbonylméthylène sur les dérivés acétyléniques. Le mécanisme de cette réaction doit rendre compte de la formation des esters **A**, **B**, **C** et **D**. Le transfert peut *a priori*, mettre en jeu deux schémas réactionnels: (a) addition dipolaire-1,3 du diazoacétate sur la triple liaison pour fournir une pyrazolénine dont l'ouverture thermique ou photolytique conduit aux dérivés **A**, **B**, **C** et **D**; (b) décomposition du diazoacétate d'éthyle en carbène ou carbénoïde qui donne dans une seconde étape les esters **A**, **B**, **C** et **D**.

La formation d'une pyrazolénine du type **I** est vraisemblable car d'une part la triple liaison est un bon dipolarophile,^{16,17} et d'autre part la structure **I** correspond au sens d'addition du dipole que l'on peut prévoir sur la base de la polarisation de la triple liaison induite par un groupe électroaccepteur **X**. Il faut cependant noter que lorsque la triple liaison est disubstituée et peu activée, la vitesse d'addition dipolaire-1,3 des diazoalcanes est très faible.

Compte tenu des données de la littérature sur la décomposition thermique ou photolytique des pyrazolénines stables¹⁶⁻¹⁸ et des observations antérieures, il est possible d'envisager le schéma réactionnel suivant.

L'hypothèse de la voie (a') est justifiée par les travaux de Day et Whiting¹⁹ qui ont démontré que lorsque la pyrazolénine est substituée par un groupe carboxylate, la vitesse de réarrangement d'un diazoalcène **III** est très supérieure à la vitesse de décomposition photolytique. Dans ce cas le carbène α,β éthylénique ne se forme pas. Les auteurs ont démontré la formation intermédiaire du

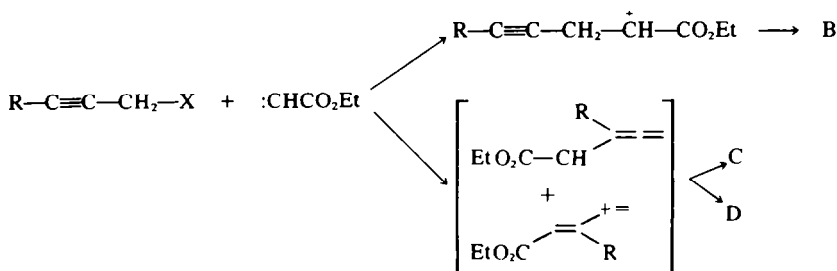




carbocation V qui est également un précurseur des esters alléniques et diéniques.

La formation d'un carbène ou carbenoïde dans les réactions de décomposition photolytique ou thermocatalytique du diazoacétate d'éthyle est généralement admise.

(présence en IR des vibrations $\nu(\text{N-H})$ liée à 3200 cm^{-1} et $\nu(\text{N-H})$ libre vers 3440 cm^{-1}). Il est possible que dans ces conditions (90°C), la vitesse d'addition dipolaire du diazoacétate ne soit pas négligeable devant sa vitesse de décomposition en carbenoïde. La pyrazolénine constitue alors l'un des précurseurs des esters isolés et permet



L'addition électrophile de ce carbène sur la triple liaison permet d'interpréter facilement la formation du cycle propénique. La formation des esters B, C et D peut s'expliquer comme en série éthylénique si l'on admet qu'en présence d'un centre électrophile le carbène se comporte comme un réactif nucléophile qui "induit" des réactions $\text{S}_{\text{N}}2$ et $\text{S}_{\text{N}}2'$.

Au cours des réactions de *transfert photolytique* l'hypothèse de la formation intermédiaire (selon a) d'une pyrazolénine nous semble exclue: les pyrazolénines monosubstituées en position 3 ne sont pas stables. Ces composés n'ont jamais été isolés même lorsque l'addition du diazoalcane est réalisée à basse température; dans tous les cas, ces dérivés s'isomérisent par prototropie en pyrazole VIII.

La formation d'un tel intermédiaire suppose que sa décomposition photolytique (a_1) soit plus rapide que la réaction de réarrangement prototropique. Cette hypothèse nous semble à rejeter car la photolyse de la pyrazolénine est inhibée par la présence dans la solution du diazoacétate en concentration élevée par rapport à cet hétérocycle. Le diazoacétate d'éthyle absorbe les radiations ultraviolettes vers 395 nm et constitue donc un filtre vis à vis de la pyrazolénine dont la transition $n\pi^*$ est en général localisée vers $350\text{--}360\text{ nm}$.

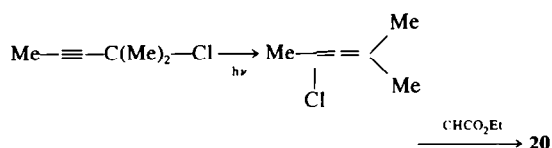
Par ailleurs, dans les réactions de transfert photolytique sur les acétates de propargyle, la réaction conduit essentiellement au cycle propénique alors que la formation intermédiaire d'une pyrazolénine devrait conduire uniquement aux esters alléniques et diéniques (selon a_1).

On peut donc admettre que dans ce cas, la photolyse du diazoacétate conduit à l'éthoxycarbonylcarbène (selon b).

La décomposition *thermocatalytique* du diazoacétate est par contre plus complexe. Des essais d'addition dipolaire-1,3 du diazoacétate sur les substrats acétyléniques réalisés dans les mêmes conditions de température que la thermolyse mais sans catalyseur, se sont révélés positifs. La présence de pyrazole a par ailleurs été détectée dans le mélange réactionnel de transfert thermocatalytique de ces mêmes substrats acétyléniques

d'interpréter en particulier la formation des esters alléniques 12, 13, 14 selon la voie a_1 ; cette hypothèse étant dans ce cas plus vraisemblable qu'une substitution $\text{S}_{\text{N}}2'$ du carbenoïde, OMe étant un mauvais groupe partant. Notons cependant que la formation des esters acétyléniques bromés implique un mécanisme $\text{S}_{\text{N}}2$ dans lequel le carbenoïde joue le rôle de nucléophile. Les deux réactions se développent alors compétitivement.

Formation du diméthylméthylène-1 éthoxycarbonyl-2 chloro-3 méthyl-3 cyclopropane 20. La formation de cet ester cyclopropylidénique peut *a priori* s'interpréter selon trois schémas réactionnels. Transfert de l'éthoxycarbonylcarbène sur le chloro-2 méthyl-4 pentadiène-2,3 qui peut se former par isomérisation photolytique du dérivé chloré acétylénique.



Une telle hypothèse est peu probable car l'on devrait également observer la formation du dérivé cyclopropylidénique résultant du transfert de l'éthoxycarbonylcarbène sur la liaison $\text{C}_3\text{--C}_4$ du dérivé allénique. Isomérisation thermocatalytique de l'ester cyclopropénique formé dans l'étape primaire; l'ester 20 peut enfin constituer l'un des produits primaires de la réaction de transfert. L'étude du comportement thermique de l'ester 19 démontre que la seconde hypothèse est seule justifiée: dans les conditions de la réaction de transfert, à 85°C , la vitesse d'isomérisation du dérivé cyclopropénique est peu élevée, alors qu'à 150°C , l'ester cyclopropénique est quantitativement isomérisé en méthylénecyclopropane pour un temps de réaction de une heure. La migration est stéréospécifique: le chlore et le groupe éthoxycarbonyl fixé sur le cycle propanique présentent, une relation trans. Notons, par ailleurs, que la formation de l'éthoxyfuranne normalement attendue⁵

et l'ouverture du cycle n'ont jamais été détectées au cours de ces essais.

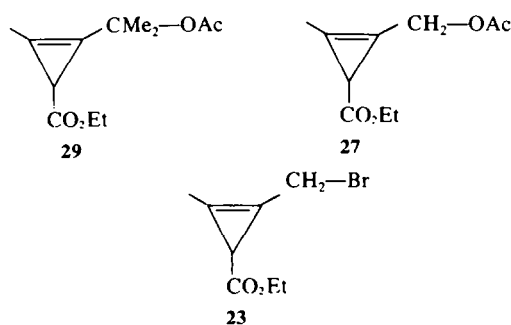


CONCLUSION

Bien que nous n'ayons pas abordé l'étude de ce mécanisme, nous pouvons faire les remarques qui suivent. Si le réarrangement est radicalaire, l'intermédiaire de réaction est le radical allyle libre. Dans une telle hypothèse, la stéréospécificité de la migration de l'atome de chlore nous semble difficile à interpréter. Cette stéréospécificité ne peut être due à des interactions stériques dans l'état de transition et ne s'expliquerait alors que par l'approche de l'atome de chlore qui attaquerait le radical du côté du cycle le moins encombré: en trans du groupe éthoxycarbonyl. Un tel effet directeur ne devrait cependant pas provoquer une stéréosélectivité élevée de la migration.

Si le réarrangement est concerté, la migration est intramoléculaire; il s'agit alors d'une transposition sigmatropique d'ordre 1-3. L'état de transition peut être représenté par un atome de chlore en interaction avec un radical allyle; la stéréochimie de la réaction est selon Woodward et Hoffmann, contrôlée par la symétrie de la plus haute orbitale moléculaire occupée du radical.

Signalons enfin que nous avons soumis les dérivés 23, 27, 29 aux conditions expérimentales d'isomérisation thermique ayant conduit au diméthylméthylène-1 éthoxycarbonyl-2 chloro-3 méthyl-3 cyclopropane.



Maintenus pendant 48 h à 150°C, en solution dans le nonane, les esters 27 et 29 restent inchangés alors que l'ester 23 conduit à des polymères.

La migration du groupe partant porté par le carbone situé en α du cycle n'a pu être mise en évidence que dans le cas du dérivé chloré. Elle est exclue dans le cas des acétates et une ambiguïté demeure dans le cas des bromures, la polymérisation pouvant alors être cinétiquement favorisée par rapport à la migration exocyclique.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres UV, IR et de RMN ont été réalisés respectivement sur appareils Perkin-Elmer 137 UV, Perkin-Elmer 237 et Perkin-Elmer R-10 fonctionnant à 60 MHz. Les déterminations de structure par $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ sont effectuées en RMN sous tube scellé. On additionne à deux échantillons de même concentration

en substrat dans CCl_4 des quantités approximativement égales (10 ou 20 mg environ) de chélate. La référence est le TMS. Afin de hâter la dissolution du chélate, l'échantillon est chauffé à 60°C.

La synthèse des alcynes et l'alkylation des dérivés acétyléniques vrais dans l'ammoniac liquide sont réalisées selon des modes opératoires classiques. Nous rappellerons la synthèse du méthoxy-1 propyne-2, la chloration et la bromuration des alcools et des éthers. L'estérification des alcools acétyléniques a été réalisée par mise en contact pendant 24 h du substrat hydroxylé et d'une solution de quelques gouttes d'acide orthophosphorique dans l'anhydride acétique.

Méthoxy-1 propyne-2 (comme exemple de synthèse des éthers acétyléniques).

Une solution de 330 g de soude dans 330 g d'eau est introduite goutte à goutte, en maintenant la température entre 10°C et 15°C, dans une solution préparée à partir de 336 g (6 moles) d'alcool propargylique, 850 g (6.75 moles) de sulfate de méthyle et 220 g d'eau. Après la fin de l'addition, l'agitation est poursuivie pendant 30 min à la température ambiante; l'éther oxyde surnageant est décanté, séché sur sulfate de sodium et distillé. $E_{b760} = 61-62^\circ\text{C}$, Rdt = 80 à 85%, $n_D^{20} = 1.4055$.

Bromures acétyléniques

Par coupure des éthers acétyléniques; (préparés: bromo-3 butyne-2 et bromo-1 pentyne-2). Nous décrivons le mode opératoire de la synthèse du bromo-1 pentyne-2; celui du bromo-1 butyne-2 est identique.

On prépare du bromure de zinc anhydre en ajoutant goutte à goutte 27 g (0.25 mole) de dibromo-1,2 éthane à une suspension de zinc en copeaux (16.3 g) dans 120 g de THF anhydre. La réaction est amorcée par un léger chauffage, puis le reflux est maintenu en réglant l'addition du dibromo-1,2 éthane. Quand le métal a totalement réagi, on chasse le solvant sous vide, et le bromure de zinc anhydre (aspect blanc cristallisé) est maintenu pendant deux heures à 120°C sous pression réduite. Après refroidissement, on ajoute 460 g (3.6 moles) de bromure d'acétyle puis, à 60°C, on additionne goutte à goutte 296 g (3 moles) de méthoxy-1 pentyne-2 en maintenant la température entre 60°C et 65°C. En fin d'addition l'agitation est poursuivie pendant 30 min. L'hydrolyse est effectuée en versant le mélange réactionnel sur 300 g de glace. On extrait à l'éther et la phase organique neutralisée par le bicarbonate de soude est séchée sur sulfate de sodium. La distillation sur colonne Cadiot permet d'isoler le dérivé bromé. bromo-1 butyne-2; Rdt = 53%, $E_{b/40} = 52-53^\circ\text{C}$ bromo-1 pentyne-2 Rdt = 72%, $E_{b/46} = 67^\circ\text{C}$.

Par bromuration des alcools acétyléniques avec PBr_3 ; préparé: Bromo-2 pentyne-3. Un mélange de 0.5 mole (42 g) de pentyne-3 ol-2 et 10 g de pyridine est additionné lentement à 0.2 mole (54 g) de PBr_3 dilué dans 200 cm^3 d'éther anhydre, la température du mélange réactionnel étant maintenue inférieure à +5°C. On poursuit l'agitation pendant 10 h à température ambiante. Après hydrolyse, neutralisation par NaHCO_3 , extraction à l'éther, séchage sur CaCl_2 , évaporation du solvant, on obtient un produit brut que l'on distille sous pression réduite. Rdt = 85%, $E_{b/70} = 63-64^\circ\text{C}$.

Synthèse du chloro-2 méthyl-2 pentyne-3

On additionne goutte à goutte 100 g (1 mole) de méthyl-2 pentyne-3 ol-2 à 110 cm^3 d'acide chlorhydrique concentré (11N). L'addition de l'alcool est réglée pour que la température ne dépasse pas 20°C, et une violente agitation est poursuivie pendant une heure. La phase surnageante est décantée, neutralisée rapidement avec NaHCO_3 , séchée sur chlorure de calcium et distillée sur colonne Cadiot. Rdt = 95%, $E_{b/40} = 41^\circ\text{C}$.

Addition du carbéthoxycarbène sur une triple liaison

Thermolyse de diazoacétate d'éthyle en présence de cuivre. A une suspension de 1.5 g de cuivre en poudre fine dans 2 moles de dérivé acétylénique maintenu à une température de 85°C, on ajoute lentement en 24 h, 20 g diazoacétate d'éthyle en solution dans 0.5 mole d'alcyne. Pendant toute l'addition on constate un dégagement d'azote; le chauffage et l'agitation sont maintenus 2 h à la fin de l'addition. Après refroidissement, le mélange est filtré et l'alcyne en excès est récupéré par

distillation. Le distillat est alors fractionné sous pression réduite avec une colonne Claisen. Les esters cyclopropéniques, alléniques ou acétyléniques sont isolés purs par CPG. Dans tous les cas le temps de rétention du dérivé allénique est le plus faible, celui du dérivé acétylénique est le plus élevé. Les analyses centésimales sont en accord avec les structures proposées. Quelques-unes sont indiquées à titre d'exemple. Transfert sur le méthoxy-1 propyne-1, donne le méthoxy-2 pentadiène-3,4 oate d'éthyle **12**, Eb/0.45 = 44°C, Rdt = 5%, $n_D^{20} = 1.4100$. Transfert sur le méthoxy-1 butyne-2 **2**. C.P.G. sur colonne Carbowax 20 M (1.5 m; 20%). T = col.: 120°C, inj.: 180°C, donne le méthoxyméthyl-2 méthyl-3 cyclopropène-2 carboxylate d'éthyle **10** Eb/0.25 = 44°C, Rdt = 10%, $n_D^{20} = 1.4465$; Analyse: $C_9H_{14}O_3$; calc. C, 62.80; H, 8.14; O, 29.06; trouvé: C, 62.61; H, 8.10; O, 29.13%. Méthoxy-2 méthyl-3 pentadiène-3,4 oate d'éthyle **13**, Eb/0.25 = 40–42°C Rdt = 20% $n_D^{20} = 1.3821$. Analyse: $C_9H_{14}O_3$; calc. C, 62.80; H, 8.14; O, 29.06; trouvé: C, 62.47; H, 8.20; O, 29.04%. Transfert sur le méthoxy-1 pentyne-2 **3**: CPG sur colonne Carbowax 20 M (1.5 m; 20%) T = col.: 130°C, inj.: 180°C, donne l'éthyl-2 méthoxyméthyl-3 cyclopropène-2 carboxylate d'éthyle **11** (Eb/0.35 = 65°C, Rdt = 45%, $n_D^{25} = 1.4461$. Analyse: $C_{10}H_{16}O_3$; calc. C, 65.21; H, 8.69; O, 26.10; trouvé: C, 65.37; H, 8.67; O, 26.35% et le méthoxy-2 éthyl-3 pentadiène-3,4 oate d'éthyle **14** Eb/0.40 = 65°C Rdt = 5% $n_D^{25} = 1.4381$. Transfert sur le bromo-1 pentyne-2 **4**: CPG sur colonne Apiezon L (0.6 m; 15%), T = col.: 100°C, inj.: 175°C, donne le bromo-2 heptyne-4 oate d'éthyle **15**, Eb/0.30 = 62°C, Rdt = 20%. Transfert sur l'acétoxy-1 butyne-2 **5**: CPG sur colonne DEGS (0.3 m; 20%) T = col.: 140°C, inj.: 190°C, donne l'acétoxy-4 méthyl-3 pentadiène-2,4 oate d'éthyle-E **16**, Eb/0.25 = 120°C, Rdt = 55%, $n_D^{20} = 1.4750$. Analyse: $C_{10}H_{14}O_4$; calc. C, 60.06; H, 7.07; O, 32.07; trouvé: C, 59.70; H, 7.15; O, 32.15%. RMN dans CCl_4/TMS : $\delta = 5.85$ ppm (m) – 1 H, J = 1.2 Hz; 5.50 ppm (d) – 1 H, J = 2 Hz; 5.10 ppm (d) – 1 H, J = 2 Hz; 4.18 ppm (q) – 2 H, J = 7 Hz; 2.28 ppm (d) – 3 H, J = 1.2 Hz; 2.18 ppm (s) – 3 H; 1.27 ppm (t) – 3 H, J = 7 Hz.

Photolyse du diazoacétate d'éthyle

Dans un réacteur en Pyrex muni d'une lampe à UV plongeuse type Hanau TQ 120 K (maximum d'émission 366 et 546 nm), 200 cm³ environ de dérivé acétylénique sont maintenus à une température de 5 à 10°C. Le diazoacétate d'éthyle (25 g) est ajouté en 40 h. L'irradiation est poursuivie pendant 10 h à la fin de l'addition. Pendant toute la réaction on constate un dégagement d'azote. L'alcyne en excès est récupéré sur colonne Cadiot et la fraction résiduelle est distillée sous pression réduite. Les produits de transfert du carbène sont purifiés par CPG. Transfert sur le méthoxy-1 propyne-2 **1**. CPG sur colonne Carbowax 20 M (1.5 m; 20%) T = col.: 120°C, inj.: 180°C, donne le méthoxy-2 pentyne-4 oate d'éthyle **17** (Eb/0.45 = 47°C, Rdt = 20%, $n_D^{22} = 1.4144$). Méthoxy-2 pentadiène-3,4 oate d'éthyle **12**, (Eb/0.45 = 44°C, Rdt = 28%, $n_D^{20} = 1.4100$) et le propargyloxy-3 propionate d'éthyle **18**, Eb/0.45 = 47°C, Rdt = 5%, $n_D^{20} = 1.3882$. Transfert sur le chloro-2 méthyl-2 pentyne-3 **6**: et séparation par distillation sur colonne Nester Faust (1 m), donne le chloro-2 diméthylméthylène-3 méthyl-2 cyclopropanecarboxylate d'éthyle **20**, (Eb/0.35 = 52°C, $n_D^{20} = 1.4751$; Analyse $C_{10}H_{14}O_2Cl$ calc. C, 59.31; H, 7.40; O, 15.76; Cl, 17.50; trouvé: C, 59.47; H, 7.67; O, 16.00; Cl, 17.35%) et le Chloro-1 méthyl-1 éthyl-2 méthyl-3 cyclopropène-2 carboxylate d'éthyle **19** (Eb/0.30 = 65°C, Rdt ~ 30%, $n_D^{20} = 1.5940$). Transfert sur le bromure de propargyle **4**. CPG sur colonne Apiezon L (0.3 m; 30%), T = col.: 95°C, inj.: 175°C donne le bromo-2-pentyne-4 oate d'éthyle **21** (Eb/0.35 = 41°C, Rdt = 40%) le bromo-2 pentadiène-3,4 oate d'éthyle **22**, (Eb/0.35 = 41°C, Rdt = 40%) bromo-2 pentadiène-

3,4 oate d'éthyle **22** (Eb/0.35 = 41°C, Rdt = 10%). Transfert sur le bromo-1 butyne-2 **7** et le CPG sur colonne Ucon Oil (1.5 m; 15%) T = col.: 115°C, inj.: 180°C, donne le bromométhyl-2 méthyl-3 cyclopropène-2 carboxylate d'éthyle **23**, (Eb/0.30 = 68°C, Rdt = 20%, $n_D^{20} = 1.4867$; Analyse $C_8H_{11}O_2Br$ calc. C, 43.50; H, 5.02; O, 14.90; trouvé: C, 43.00; H, 4.94; O, 15.30%, bromo-2 heptyne-4 oate d'éthyle **24**, Eb/0.30 = 65°C, Rdt = 20%, $n_D^{20} = 1.4837$), et le bromo-2 méthyl-3 pentadiène-3,4 oate d'éthyle **25**, Eb/0.35 = 60°C, Rdt = 5%. Transfert sur le bromo-2 pentyne-3 **8**: les produits constituant les fractions de distillation n'ont pas été séparés Eb/0.30 = 72°C. Transfert sur l'acétoxy-1 butyne-2 **5**. (CPG sur colonne DEGS (0.30 m; 20%) T = col.: 130°C, inj.: 190°C) donne l'acétoxyméthyl-2 méthyl-3 cyclopropène-2 carboxylate d'éthyle **27**, (Eb/0.20 = 76°C, Rdt = 35%, $n_D^{20} = 1.4604$, Analyse $C_{10}H_{14}O_4$; calc. C, 60.06; H, 7.07; O, 32.07; trouvé: C, 59.75; H, 7.05; O, 32.20%) et l'acétoxy-2 méthyle-3 pentadiène-3,4 oate d'éthyle **28**, Eb/0.20 = 75°C, Rdt = 5%, $n_D^{20} = 1.4516$. Transfert sur l'acétoxy-2 méthyl-2 pentyne-3 **9** (CPG sur colonne DEGS (0.30 m; 20%) T = col.: 140°C, inj.: 200°C), donne l'acétoxy-1 méthyl-1 éthyl-2 méthyl-3 cyclopropène-2 carboxylate d'éthyle **29**, Eb/0.15 = 76°C, Rdt = 25%, $n_D^{20} = 1.4499$. Analyse $C_{12}H_{18}O_4$; calc. C, 63.8; H, 7.97; O, 28.32; trouvé: C, 63.74; H, 8.07; O, 28.34%.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹G. L. Closs, *Advances in Alicyclic Chemistry*, Academic Press, New York (1966); et références citées.
- ²Voir entre autre: ^aW. Won, E. Doering et J. Mole, *Tetrahedron* **10**, 65 (1960); ^bI. Moritani et N. Obata, *Tetrahedron Letters* **2817** (1965); ^cR. Breslow, R. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 4426 (1960); ^dM. Vidal, E. Cholet, P. Arnaud, *Tetrahedron Letters* **1073** (1967).
- ³I. A. D'Yakonov et M. I. Komendantov, *Zh. Obsch. Khim.* **33**, 2448 (1963); ⁴R. Breslow et W. Chipman, *Chem. Ind.* **1105** (1960).
- ⁴M. Vidal, F. Massot et P. Arnaud, *C.R. Acad. Sci. Paris* **268**, 423 (1969).
- ⁵M. I. Komendantov, I. A. D'Yakonov et T. S. Smirnova, *Zh. Org. Khim.* **2** (3), 559 (1966); *Chem. Abstr.* **65**, 7124c (1966).
- ⁶H. Lind et A. J. Deutschman, *J. Org. Chem.* **32**, 326 (1966).
- ⁷I. A. D'Yakonov et J. V. Domareva, *Zh. Obsch. Khim.* **23**, 244 (1953).
- ⁸I. A. D'Yakonov, *Ibid.* **25**, 934 (1955).
- ⁹D. D. Philipps, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 5385 (1954).
- ¹⁰P. Arnaud, J. L. Pierre et M. Vidal, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **667**, 3810 (1967).
- ¹¹S. R. Landor, *J. Chem. Soc. (C)*, 1223 (1966).
- ¹²M. Jaffe et M. Orchin, *Theory and Application of Ultraviolet Spectroscopy*, p. 218, Wiley, New York, 1962.
- ¹³H. Leftin et Gil-Av, *Tetrahedron Letters* **3367** (1972).
- ¹⁴G. L. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 6375 (1960).
- ¹⁵B. Sangy et al., *Helv. Chim. Acta* **42**, 1945 (1959); ¹⁶H. G. Viehe, *Chemistry of Acetylene*, Dekker, New York 1967.
- ¹⁶C. Dumont, Thèse de 3^{ème} cycle, Grenoble (1969).
- ¹⁷M. Franck-Neuman, Thèse d'Etat, Strasbourg (1968).
- ¹⁸M. Franck-Neuman et C. Buchecker, *Tetrahedron Letters* **15** (1969).
- ¹⁹A. C. Day et M. C. Whiting, *J. Chem. Soc. B*, 991 (1967).
- ²⁰J. P. Begue, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **2073** (1972).
- ²¹R. Von Ammon et R. D. Fischer, *Angew. Chem. Int. Edit.* **675** (1972).
- ²²C. Dumont, M. Vincens et M. Vidal, *Bull. Soc. Chim.* **2819** (1974).
- ²³J. K. M. Sanders et D. M. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 641 (1971).