

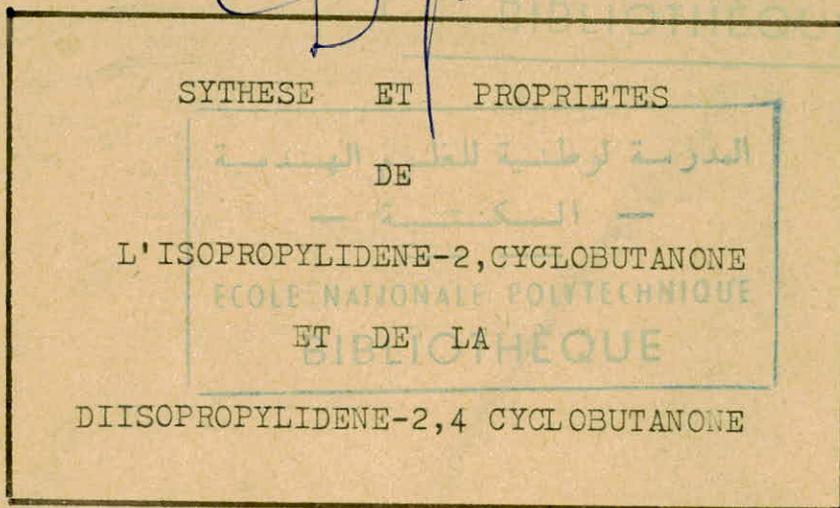
UNIVERSITE D'ALGER
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

1/69

1 Ed

THESE DE FIN D'ETUDES

Département: Génie chimique



Thèse de fin d'études

proposée par

J. JAZ

et présentée par

C. CHIKH

25 Juin 1969

UNIVERSITE D'ALGER
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
GENIE CHIMIQUE

SYNTHESE ET PROPRIETES
DE
L'ISOPROPYLIDENE-2, CYCLOBUTANONE
ET DE LA
DIISOPROPYLIDENE-2,4 CYCLOBUTANONE

THESE DE FIN D'ETUDES

Présentée par

C. CHIKH

Proposée par

J. JAZ

Dr és Sciences

Expert UNESCO

- JURY -

MM. J. JAZ Dr és Sciences

THYRION Dr és Sciences

Mme HARBIB Dr és Sciences

Mr COPPENS Lic és Sciences

Que Monsieur J. JAZ trouve ici
l'expression de ma profonde gratitude,
je tiens aussi à remercier tous les
professeurs qui ont contribué à ma
formation, et exprimer ma reconnaissance
à MM. THYRION, HAMITOU, COPPENS
et BACHELIER pour l'aide qu'ils
m'ont apportée.

À ma famille
en témoignage d'affection

R. Rhikh

5

---P L A N---

RESUME

INTRODUCTION

A - PARTIE THEORIQUE

I CYCLOADDITIONS DIPOLAIRES 1,3

- 1- Généralités
- 2- Caractéristiques de ce type de réaction
 - a) cycloadditions dipolaires 1,3
 - b) facteurs qui influencent les cycloadditions 1,3
- 3- Diazométhane comme dipôle
- 4- Cétène
 - a) modes de formation
 - b) propriétés
- 5- Application : synthèse de la cyclobutanone
 - a) généralités
 - b) modes de formation
 - c) cycloaddition du cétène avec le diazométhane.

II CONDENSATION CYCLOBUTANONE - ACETONE

- 1- généralités
- 2- étude de la réaction cyclobutanone - acétone

III CYCLOADDITION DIPOLAIRE 1,3 DU DIAZOMETHANE SUR LA DIISOPROPYLIDENE 2,4 CYCLOBUTANONE

B - PARTIE EXPERIMENTALE

I

I SYNTHESE DES REACTIFS :

- 1 - N.- Nitroso - N - méthyl urée
- 2 - Diazométhane
- 3 - Cétène
- 4 - Cyclobutanone

II CONDENSATION CYCLOBUTANONE - ACETONE :

- 1 - Isopropylidène - 2, ,cyclobutanone
- 2 diisopropylidène - 2,4 cyclobutanone

III ESSAIS DE LA REACTION DE CYCLOADDITION DU DIAZOMETHANE SUR

- A - L'isopropylidène -2 cyclobutanone
- B - La diisopropylidène - 2,4 cyclobutanone.

R E S U M E

Le but de cette étude consiste d'abord en la synthèse de la cyclobutanone à partir du diazométhane (CH_2N_2) et du cétène (CH_2CO), puis en une condensation alcaline de cette cyclobutanone avec l'acétone ($\text{CH}_3\text{CO CH}_3$). Les produits de réactions respectivement isopropylidène - 2 cyclobutanone ($\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$) et diisopropylidène - 2,4 cyclobutanone ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$) sont utilisés dans une réaction de cycloaddition dipolaire 1,3 avec le diazométhane. On obtient ainsi des dérivés spiraniques en passant par l'intermédiaire de spiro Δ_1 pyrazoline instables.

A - P A R T I E T H E O R I Q U E

INTRODUCTION

La chimie alicyclique est l'étude des dérivés cycliques saturés dont les propriétés se rapprochent de celles des composés aliphatiques. On classe ces composés suivant leurs dimensions, c'est à dire:

- les mégacycles (C_{34} à C_{13})
- les cycles moyens (C_{12} à C_8)
- les cycles communs (C_8 à C_5)
- les petits cycles ou microcycles (C_4 à C_3)

La théorie de BAYER (1885) sur les tensions angulaires a orienté les recherches d'abord vers les systèmes les moins tendus susceptibles de subir des modifications configurationnelles pour réduire cette tension angulaire (par exemple le cyclohexane peut prendre deux conformations chaise et bateau) puis vers les cycles tendus tels que le cyclobutane, le cyclopropane, le prismane etc... qui constituent de part leur structure particulière une nouvelle classe bien distincte dans la chimie alicyclique.

Elle a pris forme puis s'est développée grâce à la découverte de nouvelles méthodes de synthèse, notamment les cycloadditions et particulièrement les cycloadditions dipolaires 1,3. La cycloaddition dipolaire 1,3 sur les doubles liaisons activées est l'une des réactions des diazoalcanes qui a subi le plus grand développement. Elle résulte de l'action d'un dipôle 1,3 sur un dipôlarophile.

Nous avons utilisé tout d'abord le diazométhane et le cétène pour la synthèse de la cyclobutanone puis le diazométhane comme dipôle, la diisopropylidène -2,4 cyclobutanone et l'isopropylidène -2 cyclobutanone comme dipôlarophile.

I ADDITION DIPOLAIRE 1,3 :

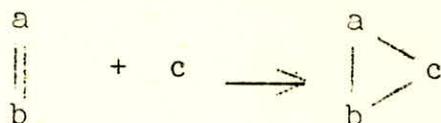
1) Généralités :

Dans les réactions d'additions deux ou plusieurs molécules peuvent s'unir directement pour former un cycle et cela sans passer par des intermédiaires détectables.

Une cycloaddition (1) consiste dans la formation d'un cycle par addition de deux réactifs et dans laquelle deux nouvelles liaisons σ sont formées aux dépens d'une liaison π

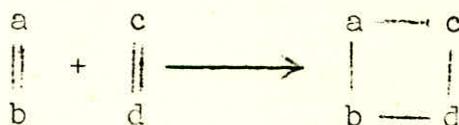
On distingue :

a) Les cycloadditions 1,1 avec formation de cycles à 3 atomes



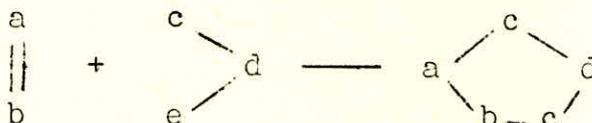
On peut citer par exemple les additions des nitrenes et des carbènes donnant des dérivés hétérocycliques et cyclopropaniques.

b) Les cycloadditions 1,2 avec formation de cycles à 4 atomes



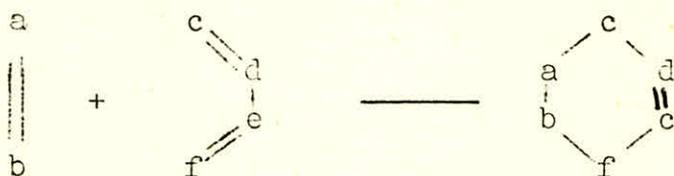
Comme la dimérisation thermique et photochimique des oléfines, allènes et cétenes.

c) Les cycloadditions 1,3 avec formation de cycles à 5 atomes :



avec pour exemple, l'addition dipolaire 1,3 pour la préparation de dérivés hétérocycliques.

d) Cycloadditions 1,4 avec formation de cycles à 6 atomes, plus connues sous le nom de réaction de DIELS - ALDER.



Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à la cycloaddition dipolaire 1,3.

2 - CARACTERISTIQUES DE CE TYPE DE REACTION :

C'est en 1889 que E. BUCHNER (2) décrit les additions sur les esters α, β insaturés. En 1900 H. V. PECUMAN (3) utilisa le diazométhane dans les réactions analogues, et ce n'est que vers 1930 - 35, lorsque la structure du diazométhane fut mieux définie (4,5) que des travaux importants ont été réalisés sur ces types de réactions.

R. HUISGEN (6,7) classa ces réactions sous le nom général de cycloaddition dipolaire 1,3.

Depuis de nouveaux dipôles furent alors mis en réaction pour la synthèse d'hétérocycles et de petits cycles.

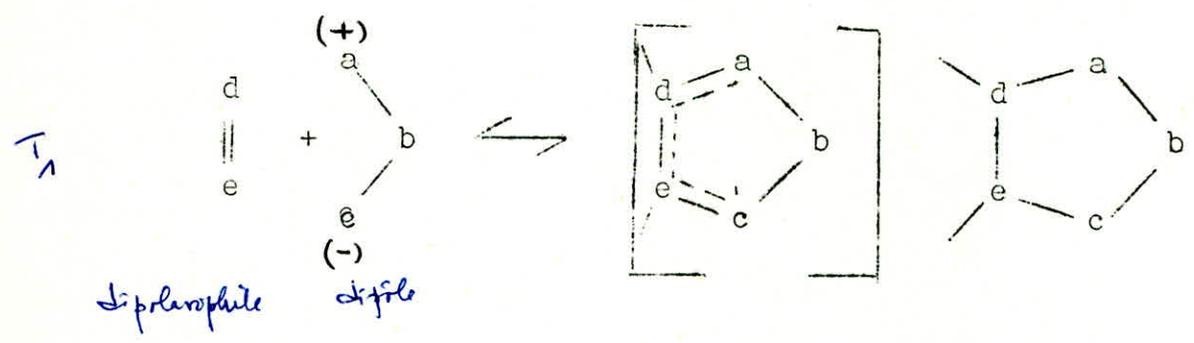
a) Cycloaddition dipolaire 1,3 :

Un dipôle 1,3 qu'on symbolise par $a - b \leftarrow c$ comporte :

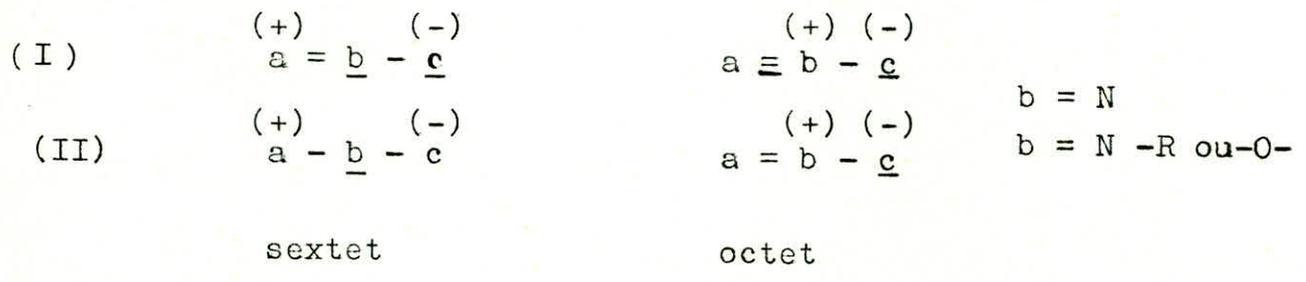
- un atome a, possédant une couche de valence incomplète à laquelle est associée une charge formelle positive.

- un atome c qui est le centre de charge négative, c'est à dire qui porte un doublet d'électrons libres.

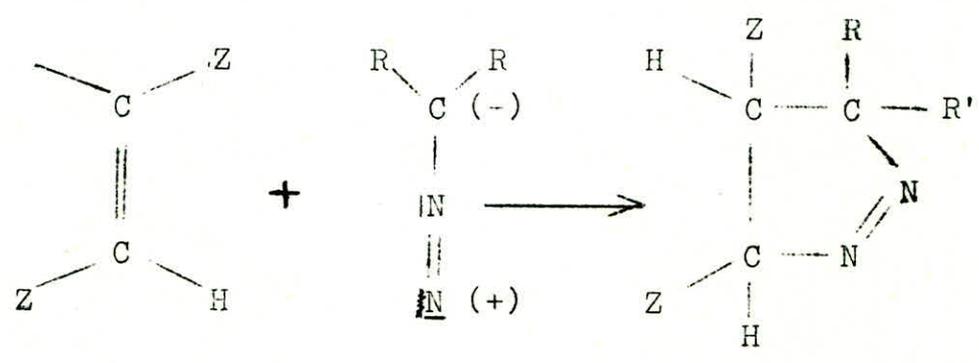
L'addition de ce dipôle est possible avec un système à liaison multiple $d = c$ appelé "dipolarophile" et engendre un composé cyclique à 5 pièces par la création de deux nouvelles liaisons σ aux dépens d'une liaison π .



On classe les dipôles 1,3 suivant leur mode de stabisation et suivant qu'ils possèdent (I) ou pas (II) une liaison double.



On notera les structures extrêmes sextet et octet.
 Comme dipôle 1,3 on peut citer les diazoalcanes ; ceux-ci s'additionnent sur des liaisons doubles activées, il en résulte une Δ_1 pyrazoline qui peut dans certains cas donner une Δ_2 pyrazoline par réarrangement.
 On considère que la cycloaddition 1,3 se réalise dans un processus synchrone à multicentre .



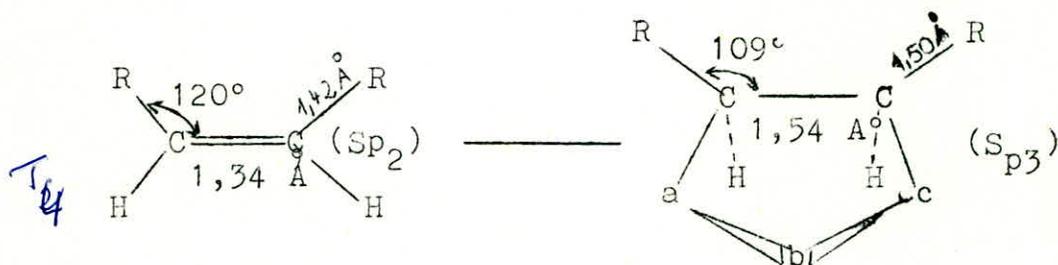
b) Facteurs qui influencent les cycloadditions dipolaires 1,3 :

1- Effet stérique :

Les facteurs stériques des dipôlarophiles influencent fortement la vitesse de réaction.

On a pu constater que lors de l'addition d'un dipôle 1,3 à deux oléfines, isomères géométriques le dérivé trans réagit plus vite que le dérivé cis.

Ceci est dû à l'encombrement stérique qui se manifeste dans le dérivé cis par suite du recouvrement des rayons de VAN DER WALLS lorsque l'on passe d'un angle de 120° dans l'oléfine à un angle de 109° dans le complexe activé.



Effet stérique dans le dérivé cis

2 - La conjugaison

La conjugaison est un autre effet qui contribue à la réactivité du dipôlarophile.

Cette influence a été montrée par R HUIGEN (6) dans le cas de l'addition du diphényldiazométhane sur une oléfine du type $R - CH = CH_2$

Il y a aussi dans le dérivé cis un défaut de coplanéité de la molécule qui diminue la conjugaison.

Lors de l'addition, les groupements électrocapteurs stabilisent la charge négative au niveau du dipôlarophile et contribuent ainsi à une diminution de l'énergie d'activation.

3 - Tension du cycle

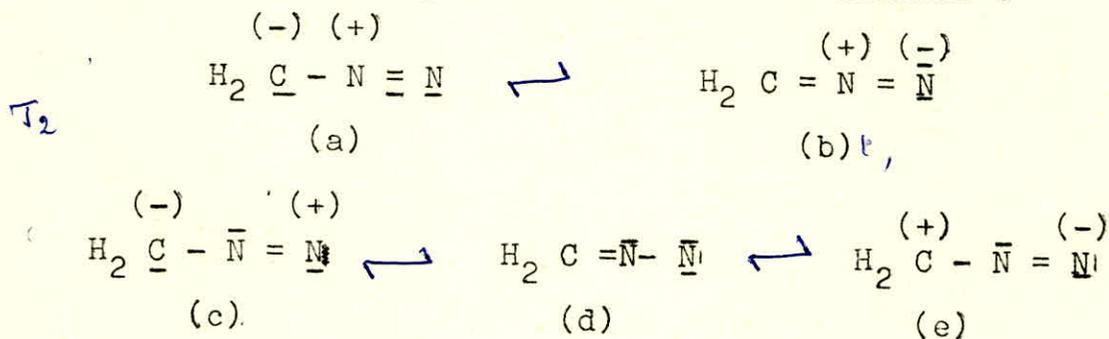
La tension du cycle a une grande importance dans les cycloadditions H. PAUL, I. LANCE et A. KAUSMANN (8) ont observé que la réactivité des diazoalcanes croît en fonction.

de la tension cyclique de l'oléfine. Dans les cycloadditions, le cyclohexène ne donne qu'un rendement inférieur à 1 % tandis que le cyclopentène et le cyclobutène réagissent bien.

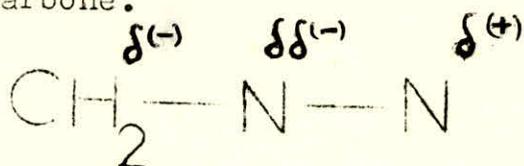
3 - DIAZOMETHANE COMME DIPÔLE :

Le diazométhane est considéré comme dipôle 1,3 grâce à la confirmation de sa structure linéaire et à la théorie électronique moderne.

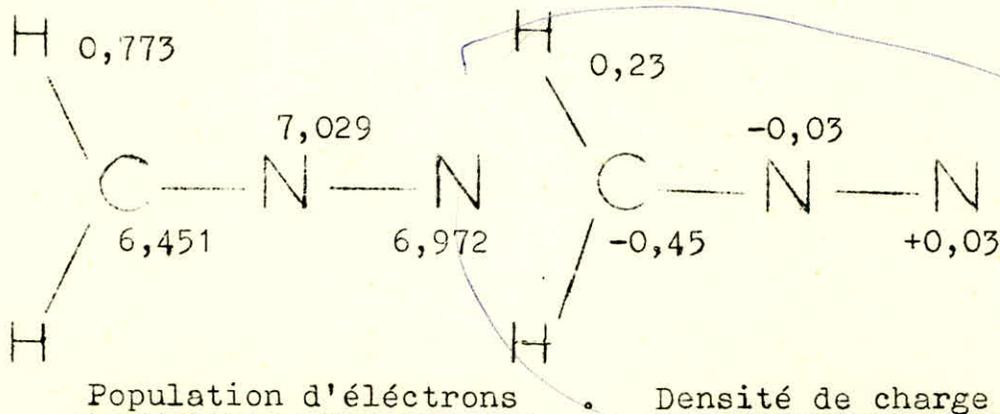
On peut admettre plusieurs structures limites :



Les calculs effectués par G. LEROY et AL (9) pour la molécule de diazométhane, montrent que le centre d'électronégativité est sur le carbone.



Polarité de la molécule diazométhane.



Il s'additionne sur les alcènes, les acétyléniques et sur les liaisons multiples contenant des hétéroatomes, c'est aussi un bon agent de méthylation.

Lors de l'addition sur les liaisons éthyléniques il se forme une Δ_1 -pyrazoline (a) qui s'isomérisé très généralement en Δ_2 -pyrazoline (b) (fig 1)

Les pyrazolines peuvent subir une décomposition consécutive en cyclopropane avec dégagement d'azote (N_2) ou conduire à une méthylation stéréosélective (10).

4 - CETENE

Les cétènes de formule générale $\text{C}=\text{C}=\text{O}$, forment une nouvelle classe de composés organiques. C'est H. STAUDINGER qui découvrit en 1905 le cétène " $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ ". Il étudia ses propriétés et constata qu'il est semblable aux oléfines simples. En effet le carbonyle des cétènes à l'opposé des aldéhydes et des cétones, exerce un effet attracteur plus faible que celui de la liaison oléfinique. Ceci a été vérifié par l'étude des densités de charge (9) (schéma a) qui a montré que la densité électronique de C_2 (-0,61) est supérieure à celle de l'oxygène (-0,32) ; c'est à dire que dans ce cas bien précis le C_2 est plus électronégatif que O (schéma b) (fig. 2)

a) Généralités (11, 12, 13)

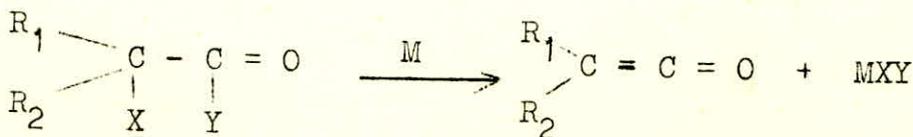
La fabrication du cétène a acquis une importance industrielle considérable et l'étude de sa formation a été l'objet de nombreux travaux. Le cétène a été préparé par WILSMORE par le cracking de l'acétone, de l'anhydride acétique et de l'acétate d'éthyle.

Aujourd'hui on l'obtient industriellement en pyrolysant l'acide acétique (CH_3COOH) en présence de catalyseur. Il y a cependant d'autres modes de formation des cétènes tels que la déhalogénéation des halogénures d'acides halogénés et la déhydrohalogénéation des halogénures d'acides.

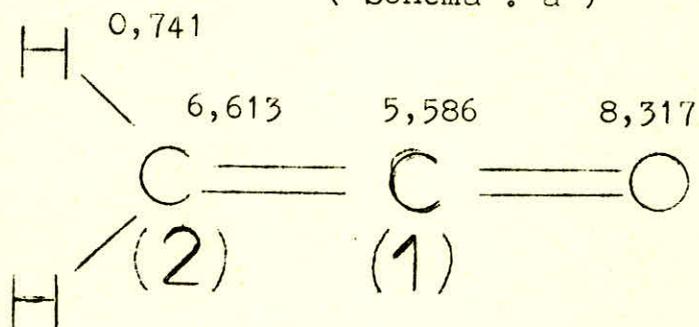
Pour notre travail nous avons retenu le cracking de l'acétone.

b) Modes de formation

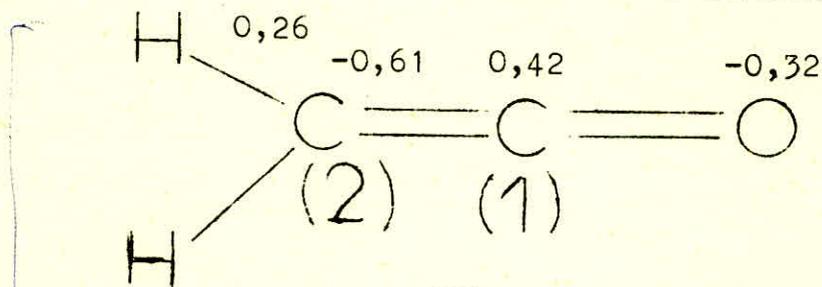
(1) A partir des composés halogénés



(Schéma . a)



POPULATION D'ELECTRONS



DENSITE DE CHARGE

(Schéma . b)

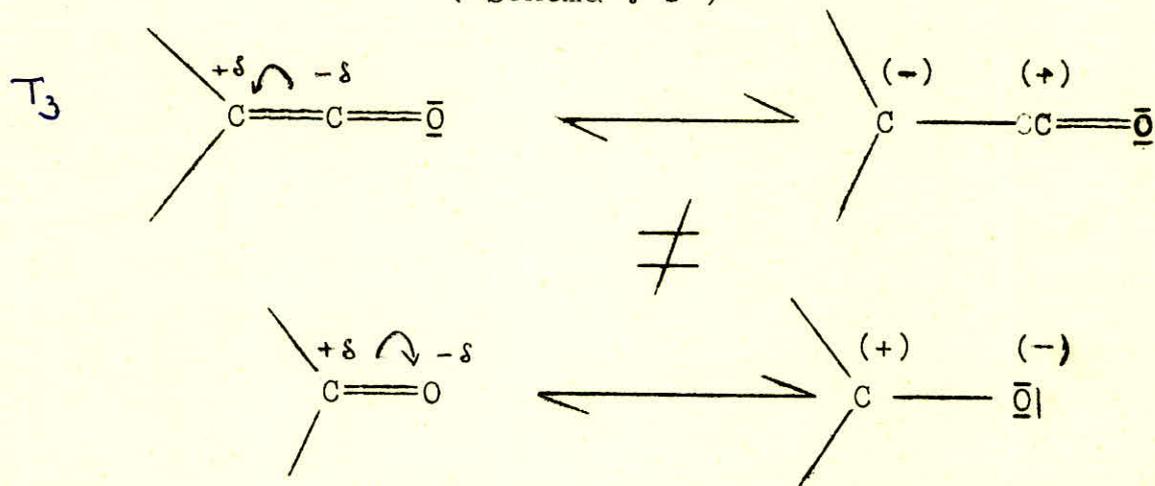
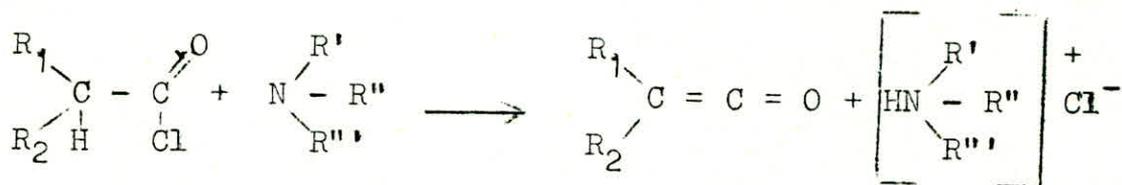


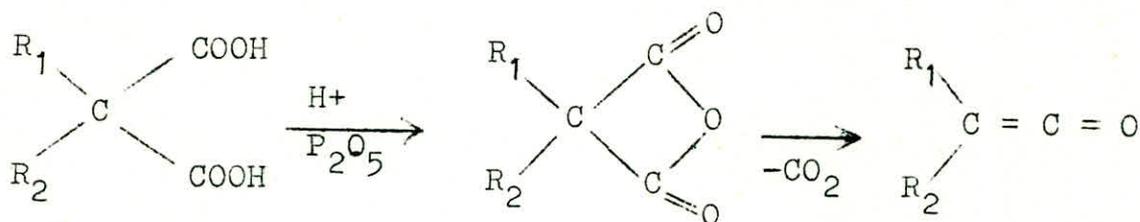
fig . 2 .

M = Mg, Zn, Hg avec comme solvant l'éther sec ou l'acétate d'éthyle. C'est une méthode générale de préparation des cétones simples qui n'est pas applicable aux chlorures d'acides halogénés et α, β insaturés.

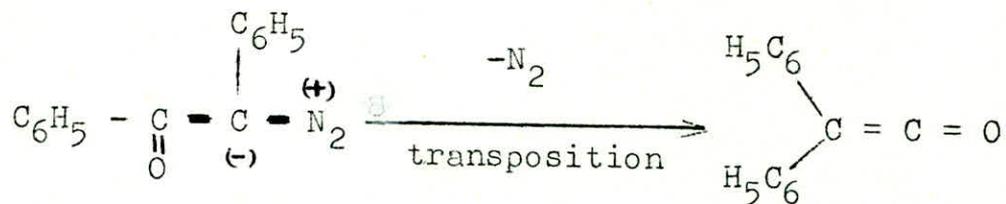
(2) Par déhydrohalogénéation des halogénures d'acides par les amines tertiaires.



(3) A partir des dérivés de l'acide malonique

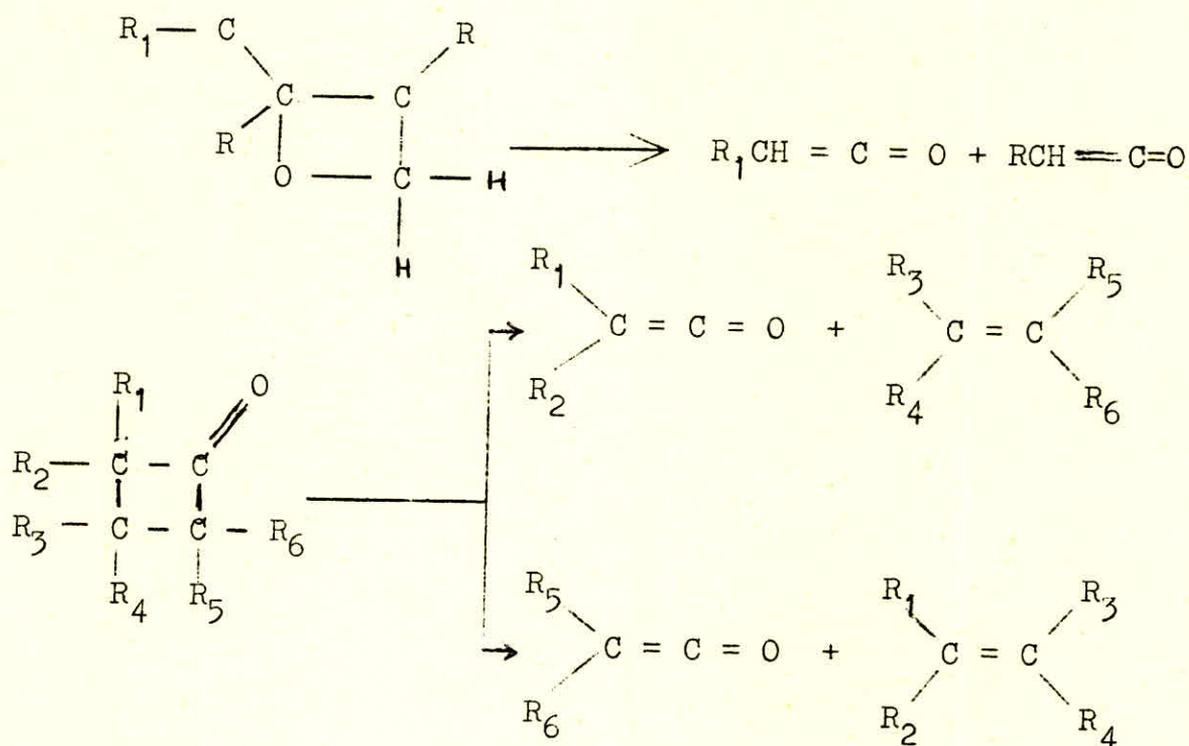


(4) A partir des diazocétone qui est une bonne méthode d'obtention des diphenyls cétènes.



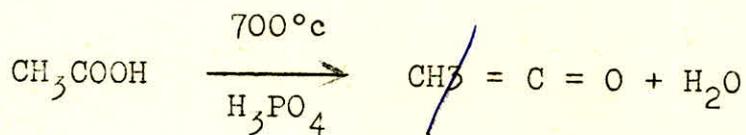
(5) Décomposition thermique des composés cycliques dimères





(6) Pyrolyse des cétones et des acides organiques

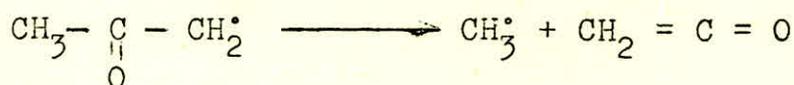
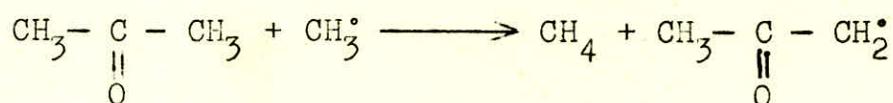
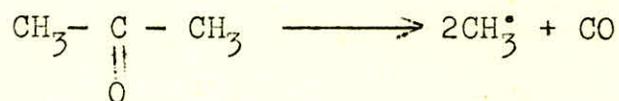
a - acides : Pyrolyse de l'acide acétique à 700° sous une pression réduite en présence de (H₃PO₄) qui agit comme catalyseur.



b - Pyrolyse de l'acétone à 700°C dans un four à cétène à la pression atmosphérique



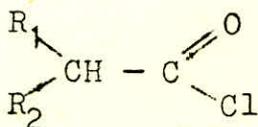
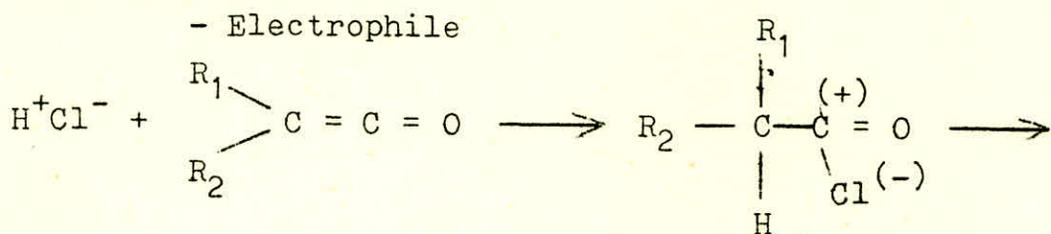
C'est une réaction en chaîne de radicaux libres :



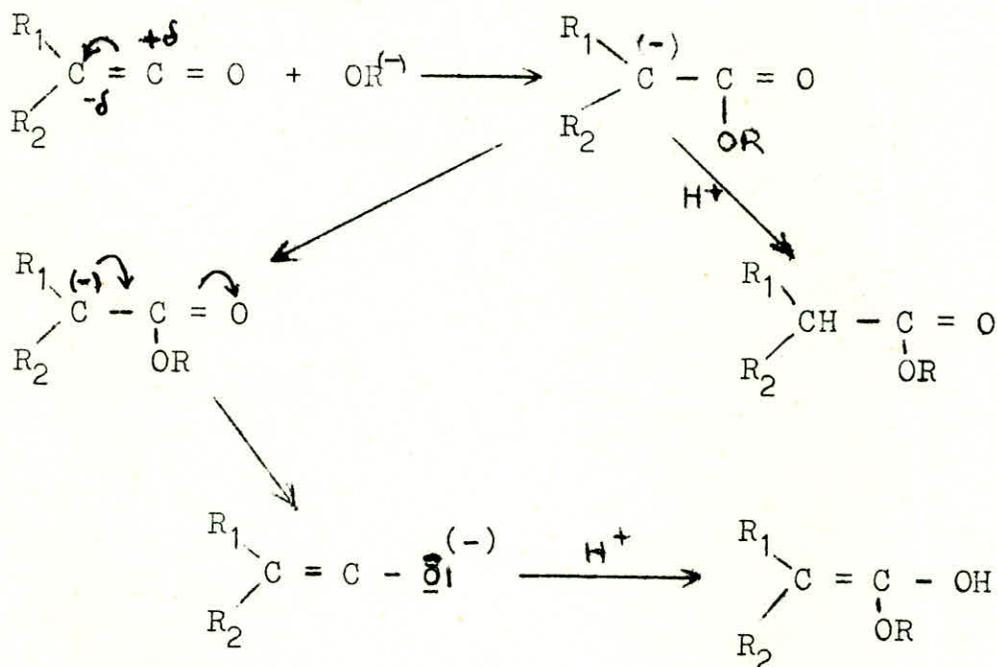
b) Propriété des Cétones :

Les cétones présentent diverses réactions qu'on peut classer en trois groupes : addition aux agents nucléophiles (A), dimérisations (B), cycloadditions aux doubles liaisons (C). Ce sont les dernières réactions que nous avons utilisées pour l'obtention de la cyclobutanone.

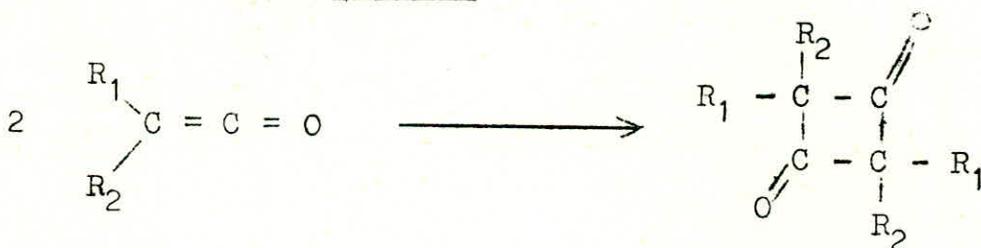
(A) Addition



- Nucleophile



(B) Dimerisation

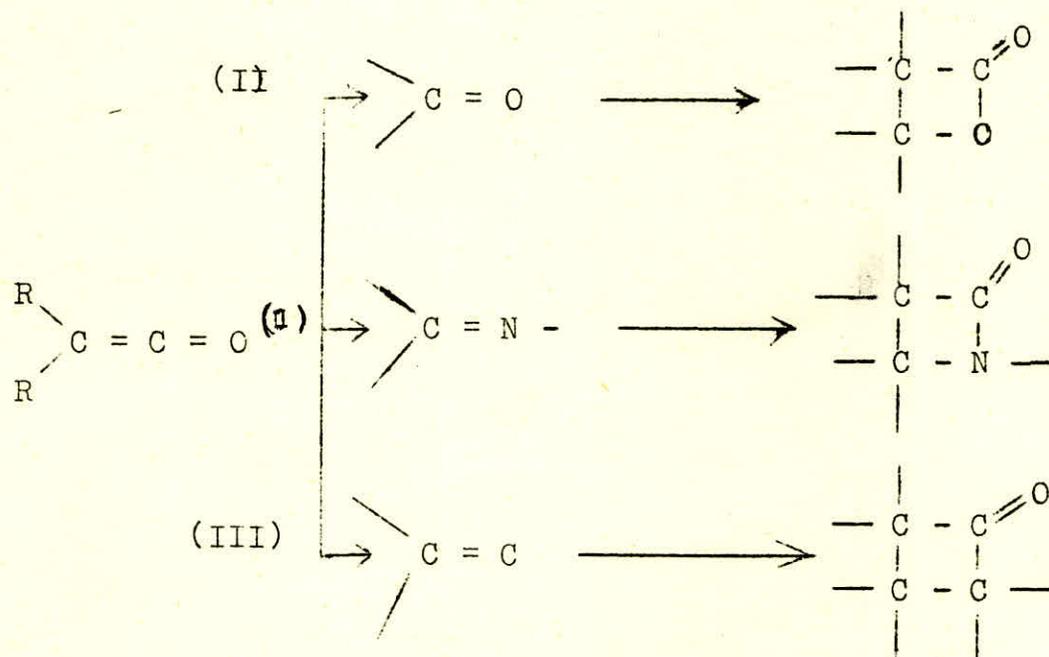


C'est une réaction ionique qui a lieu en phase liquide à 40 - 50°C

(C) Cycloadditions

L'addition aux dérivés carbonyles conduit aux lactones (I)... Avec les composés aminés, on obtient les lactames (II) qui se décomposent à haute température soit en régénérant les produits de départ, soit en donnant une oléfine et un isocyanate.

L'addition des cétones aux oléfines conduit
aux dérivés de la cyclobutanone (III)



5) APPLICATION : SYNTHÈSE DE LA CYCLOBUTANONE

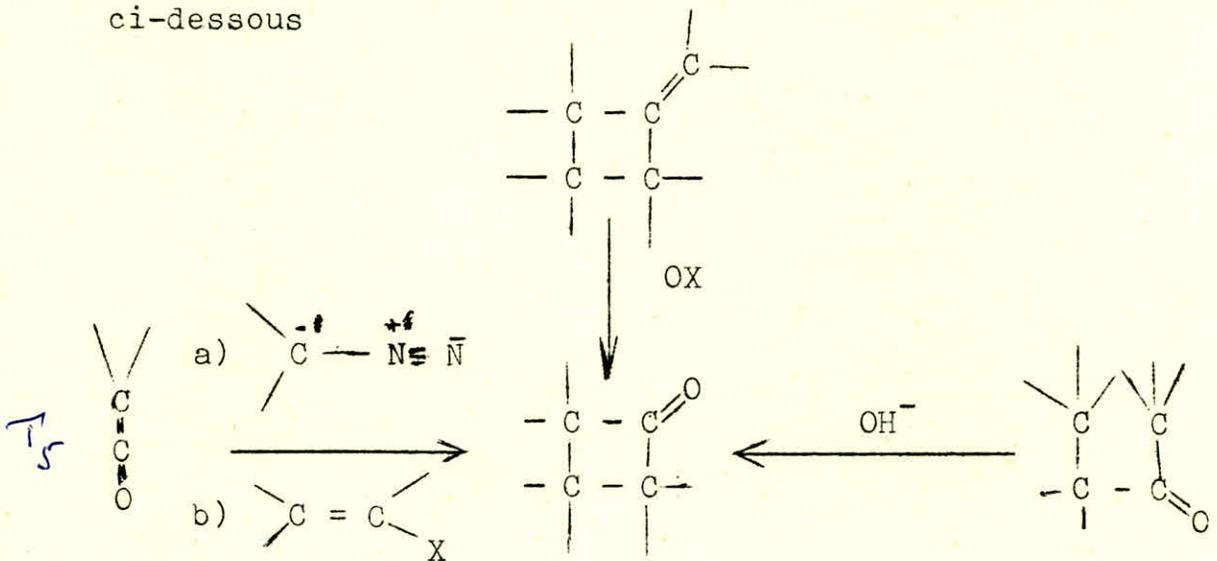
a) Généralités :

La découverte de nouvelles méthodes de synthèse notamment les cycloadditions, a enrichi la gamme des petits cycles de telle sorte que l'on peut parler aujourd'hui d'une véritable classe de composés nouveaux "les microcycles" fig.(3), ayant un grand intérêt tant dans le domaine théorique que pratique.

Généralement lorsqu'on considère les méthodes classiques de préparation de dérivés monocycliques (fig4), on distingue deux étapes dans le schéma de synthèse : la cyclisation du réactif aliphatique en un produit, souvent une cétone ou un acide, suivie d'une ou plusieurs réactions conduisant à l'acyclique désiré.

b) Mode de formation de la cyclobutanone

On peut schématiser les différents modes d'obtention des cyclobutanones et leurs dérivés par le tableau ci-dessous





(1)



(2)



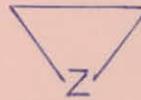
(3)



(4)



(5)



(6)



(7)



classification des microcycles : monocycliques

(1) cyclopropane ; (2) cyclobutane
(3) cyclopropène ; (4) cyclobutène ; (5) cyclobutadiène
(6) (7) hétérocycles.

. fig. 3 .

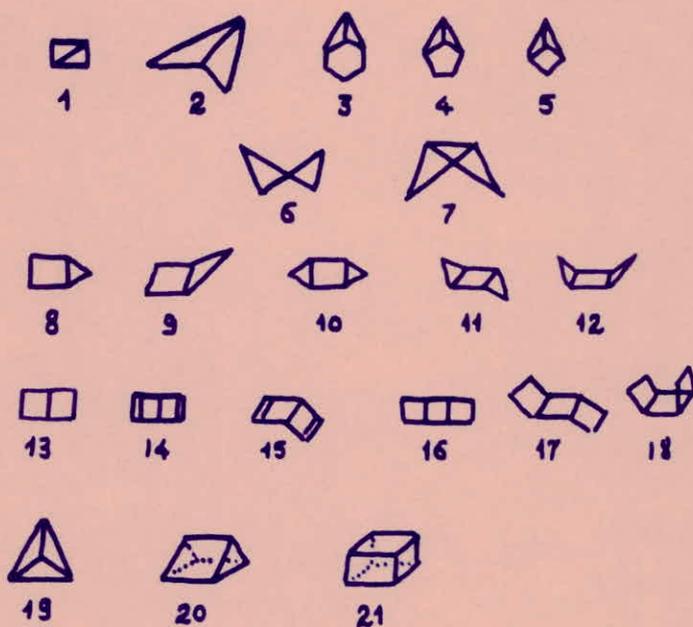
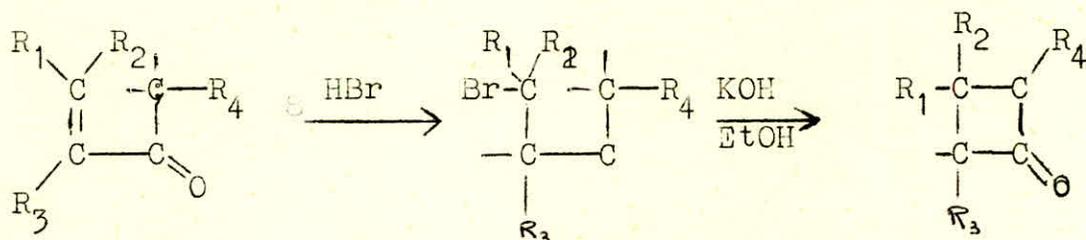


Fig 3 : Classification des microcycles polycycliques.

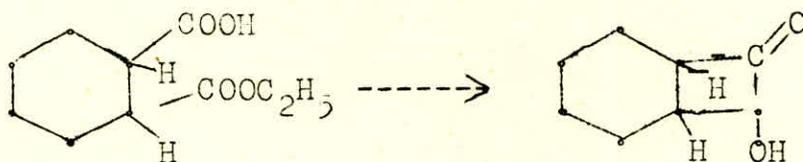
(suite)

a. Bicyclobutane (1-7); b. Bicyclopentane (8,9) et tricyclohexane (10,11,12); c. Bicyclohexane (13) et Bicyclohexadiène (14,15); d. Tricyclooctane (16,17,18); e. Tétrahédrane (19) prismane (20) et cubane (21).

- 2 -- Cyclisation alcaline des β . halogenocétone aliphatiques (17)



- cyclisation des Diesters selon la réaction de DIECKMANN
- cyclisation par la méthode à l'acyloïne d'une cyclohexane-dicarboxylate d'éthyle cis.



- cyclisation par irradiation des α dicétones possédant un H en β (18, 19)
- 3 - cycloaddition thermique des cétones avec les composés à double liaison activée. C'est le mode de formation que nous avons utilisé et que nous étudierons plus en détail.
- 4 - Méthodes diverses.

Il y a plusieurs autres méthodes de préparation de la cyclobutanone notamment :

- la réaction de CURTIUS (20) qui est basée sur la décomposition du diazide de l'acide cyclobutane dicarboxylique.
- L'oxydation chromique du phenyl-2-cyclobutanone (21)

cycloaddition thermique des cétones avec le diazométhane.

La réaction du diazométhane sur le cétène ((fig 5) est une méthode très intéressante pour la préparation de la cyclobutanone.

Découverte au début du siècle par H. STAUDINCER, réalisée par LIPP et ses collaborateurs en 1931, elle passe vraisemblablement par l'intermédiaire de la cyclopropanone.

J. D. ROBERTS et ses collaborateurs (22) en utilisant un diazométhane à C₄, ont vérifié le mécanisme cyclopropanique de LIPP en montrant que la répartition du C₄ était très voisine de 37,5 % (C_α) 37,5 % (C_{α'}) et 25 % (C_β).

La préparation se fait donc en deux étapes :

—1er étape : une molécule de diazométhane réagit avec le cétène pour donner la cyclopropanone avec dégagement de N₂.

—2ème étape : une autre molécule de diazométhane vient se fixer sur le carbone du carbonyle de la cyclopropanone, d'où deux possibilités de réaction.

a) départ de N₂ et fermeture du cycle, on obtient un époxyde.

b) départ de N₂ puis réarrangement, il y a formation alors de cyclobutanone.

La preuve définitive du mécanisme cyclopropanique a été donnée par TURRO et HAMMOND (23) qui sont parvenus à isoler la cyclopropanone intermédiaire à - 80°C.

II CONDENSATION CYCLOBUTANONE ACETONE

La condensation est basée sur le fait qu'un hydrogène lié au carbone est rendu mobile par un groupe voisin par exemple $C=O$ qui est attracteur d'électron.

Une base convenable arrachera cet hydrogène en laissant un carbanion. Ce dernier peut prendre part à toute une série de réactions d'addition avec formation de nouvelles liaisons carbone-carbone.

On peut donc dire que tout composé renfermant un méthylène actif se prête à des réactions de condensation.

En nous basant sur les travaux de JM. CONIA et ALII (24) j'ai étudié la condensation de la cyclobutanone avec l'acétone.

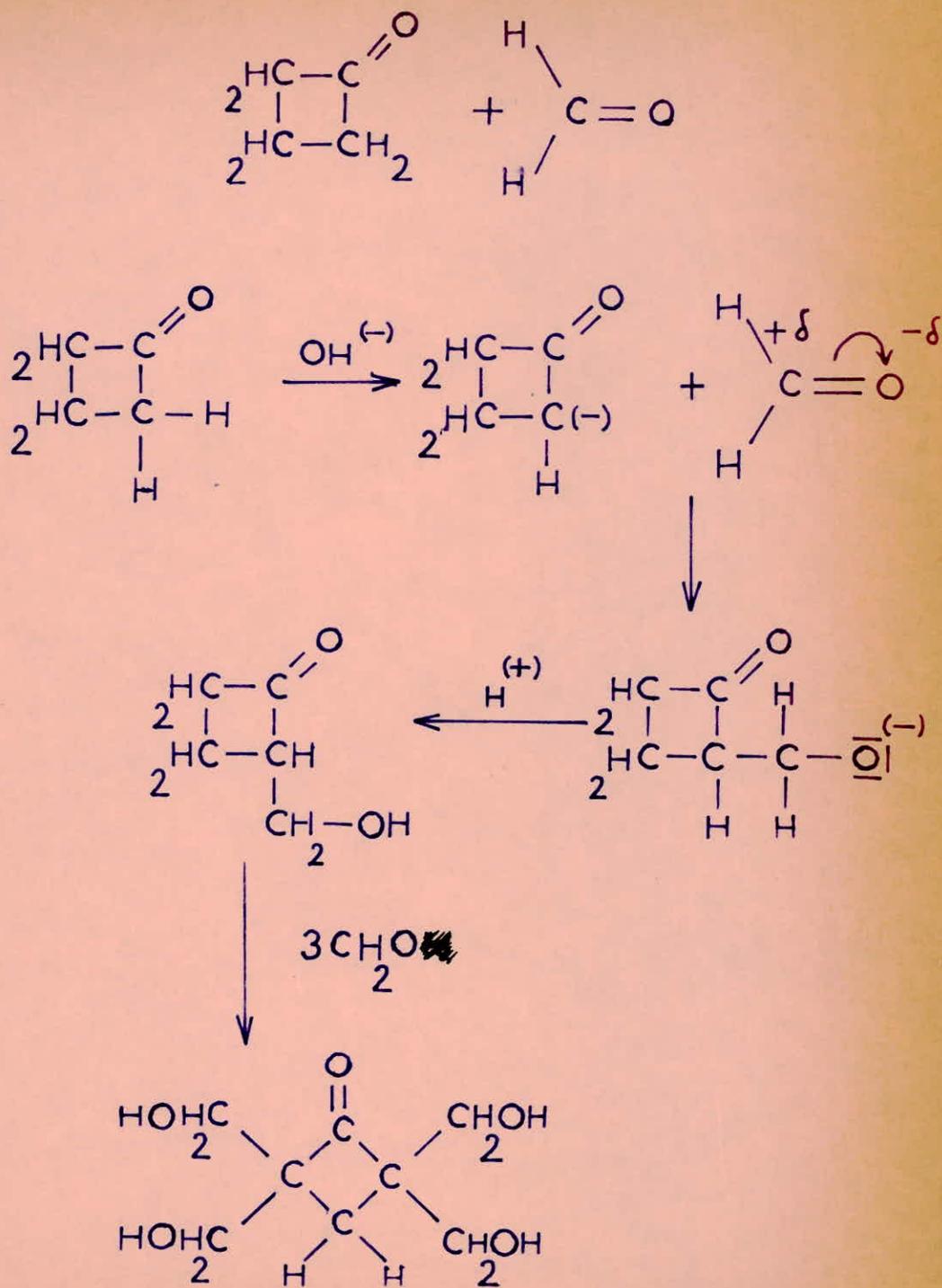
1) Généralités :

Pour la première fois DEMJANOV ET DOJARENKO (25) ont condensé la cyclobutanone avec le Benzaldehyde. Il y eut par la suite la condensation de la cyclobutanone avec le formaldéhyde et la cétolisation mixte cyclobutanone-acétone.

a) Condensation de la cyclobutanone avec le formaldéhyde (26). La condensation en milieu alcalin de la cyclobutanone avec le formaldéhyde donne lieu à un remplacement successif de chacun des hydrogènes en α de la cétone par le groupement $-CH_2-OH$.

On est donc ramené aux produits de substitution de tous les hydrogènes mobiles.

La réaction s'effectue normalement par attaque du carbanion de la cyclobutanone sur le carbonyle de l'aldehyde (Fig. 6). On aboutit à la Tétrahydroxyméthyl-cyclobutanone qui présente sous forme de cristaux blancs (Pf: $150^{\circ}C$) insolubles dans les hydrocarbures et très solubles dans les solvants hydroxylés .

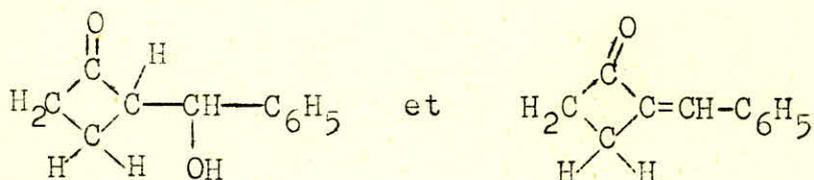


- Fig - 6 -

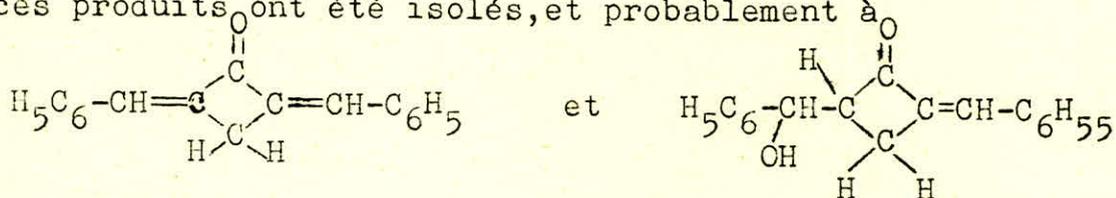
b b) Condensation de la cyclobutanone avec le benzaldéhyde . (fig. 7)

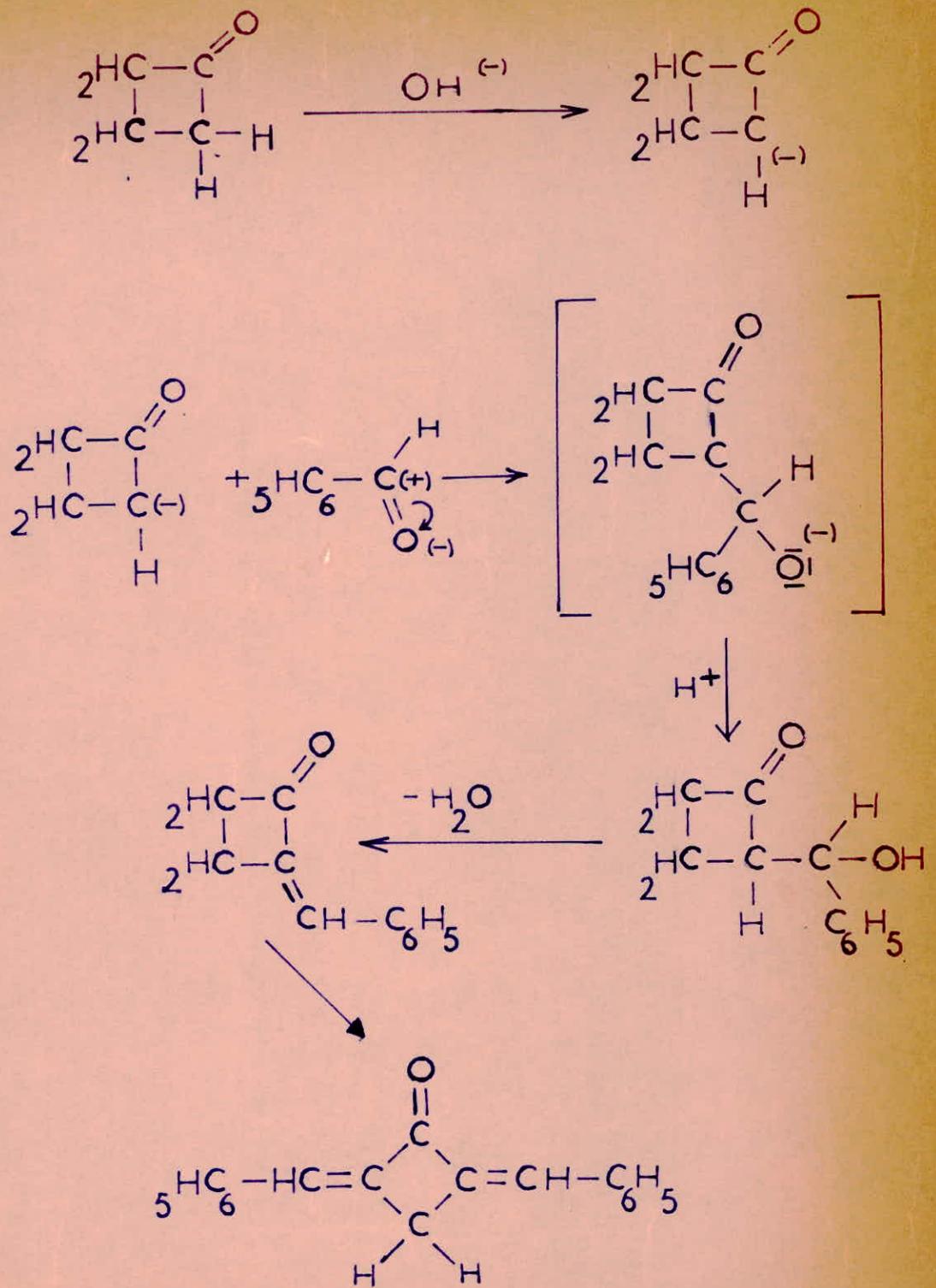
Cette réaction effectuée pour la première fois par DEMJANOV et DOJARENKO (25), a été reprise par J.CONIA et ALII (26). Comme pour la réaction du formaldéhyde avec la cyclobutanone, c'est le carbanion de la cyclobutanone qui attaque le carbonyle de l'aldéhyde.

Il y a plusieurs possibilités de réaction qui conduisent certainement à



car ces produits ont été isolés, et probablement à



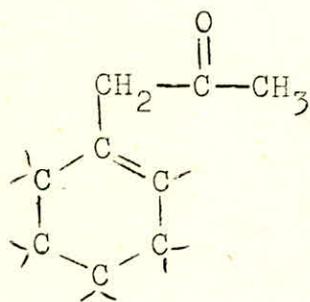


- Fig. 7 -

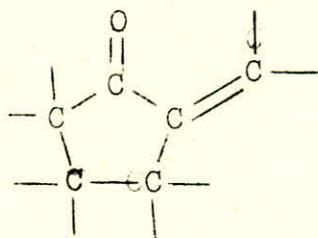
CONDENSATION DE CYCLOBUTANONE AVEC L'ACETONE

La condensation de cyclobutanone avec l'acétone est une céto-lisation mixte qui a été réalisée par J.^{M.}CONIA (26). Elle présente un intérêt particulier dû à l'influence de la taille du cycle sur le cours de réaction, et peut théoriquement suivre deux voies différentes: ou bien c'est le carbanion de l'acétone qui attaque le carbonyle de cyclobutanone (Schéma A), ou bien c'est le carbanion cyclobutanique qui attaque le carbonyle de l'acétone (Schéma B); (fig 8).

Cependant il a été montré que la condensation cyclohexanone-acétone se fait suivant le schéma (A) et conduit à la cyclohexénylacétone (I) tandis que la céto-lisation mixte cyclopentanone-acétone s'effectue suivant le schéma (B) et conduit à l'isopropylidène -2, cyclopentanone (II)



(I)



(II)

L'étude des produits de réaction, a montré que la condensation alcaline de l'acétone sur la cyclobutanone, se fait suivant le schéma (B), c'est à dire une céto-lisation mixte où le carbonyle attaqué est celui de l'acétone.

Cette réaction réalisée au laboratoire dans les conditions indiquées, nous a permis d'obtenir l'isopropylidène -2, cyclobutanone et la diisopropylidène -2,4 cyclobutanone.

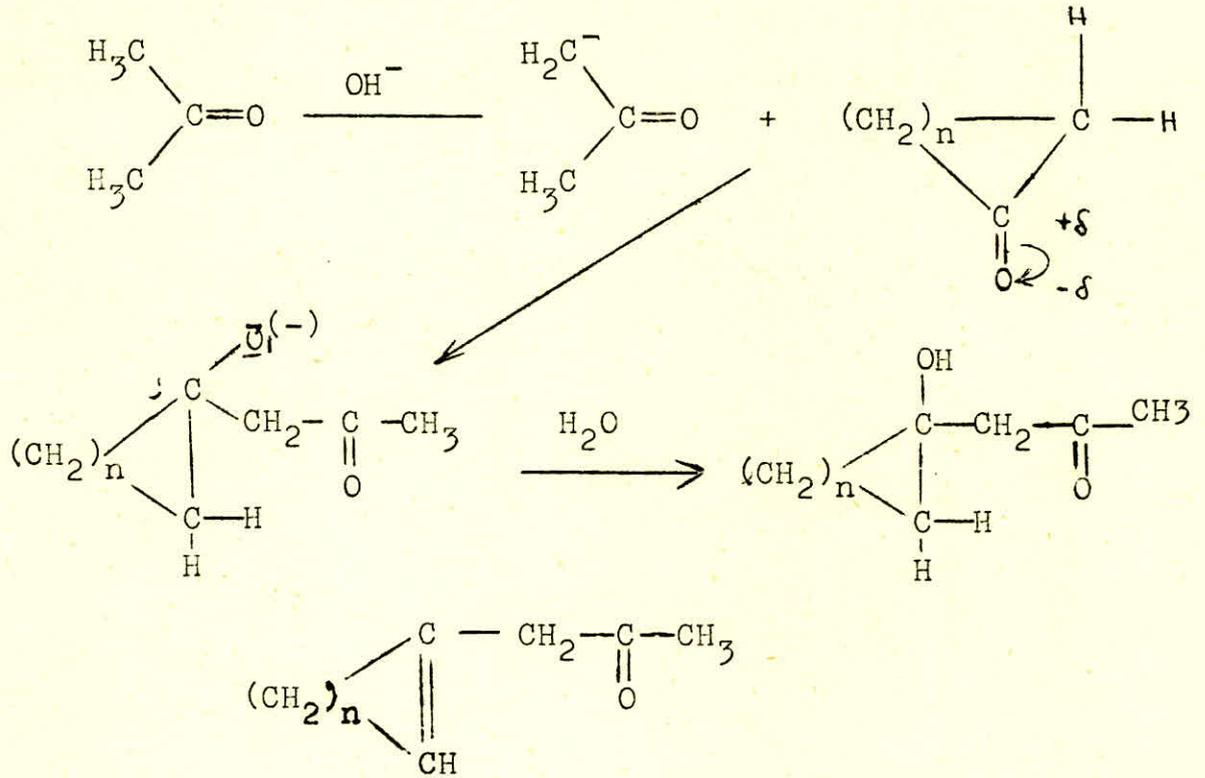


Schéma A

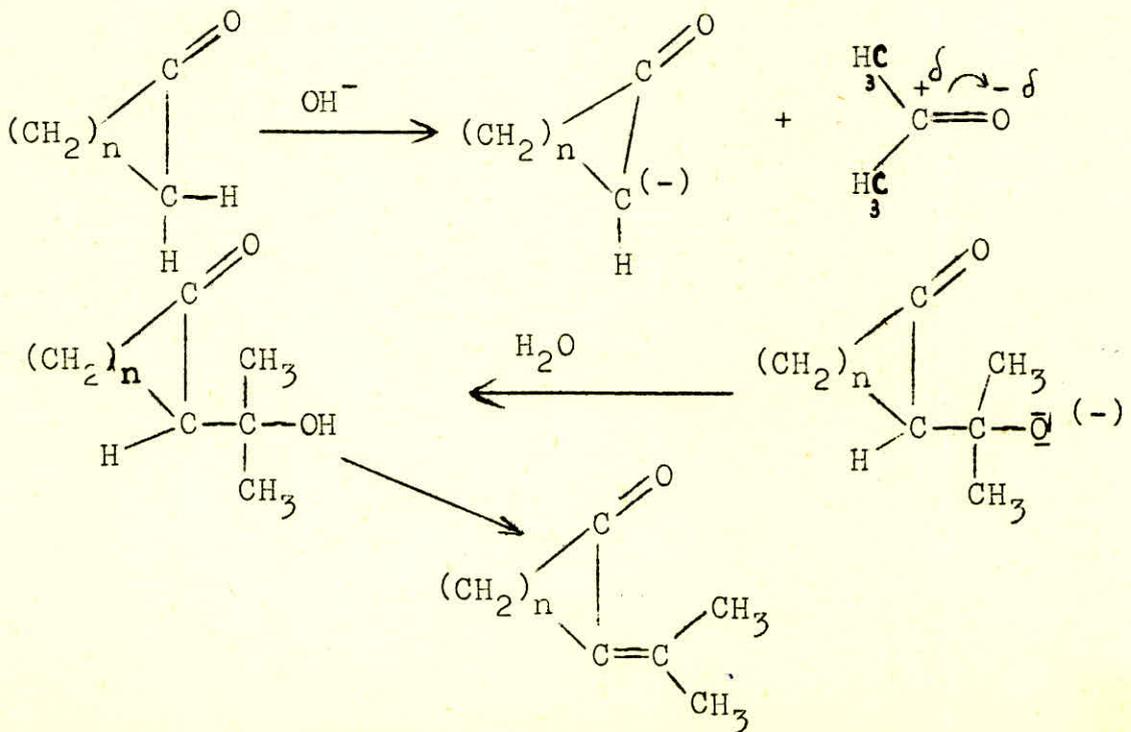


Schéma B

(fig.8)

Cependant on ne peut rejeter totalement une attaque du carbonyle de la cyclobutanone par le carbanion de l'acétone puisque certains produits formés n'ont pu être isolés et étudiés.

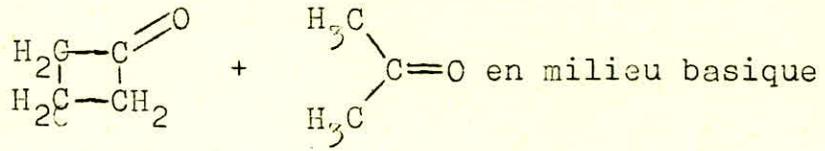
a) Isopropylidene -2, cyclobutanone (I)

En présence d'une base forte (NaOH) il y a extraction d'un hydrogène en α du carbonyle de la cyclobutanone et formation d'un carbanion cyclanique. Celui-ci attaque le carbonyle de l'acétone avec formation d'un alcool et régénération de la base. La réaction se poursuit par une nouvelle attaque basique sur le deuxième hydrogène actif pour donner finalement l'isopropylidene -2, cyclobutanone (I) (fig' 9) (Schéma I)

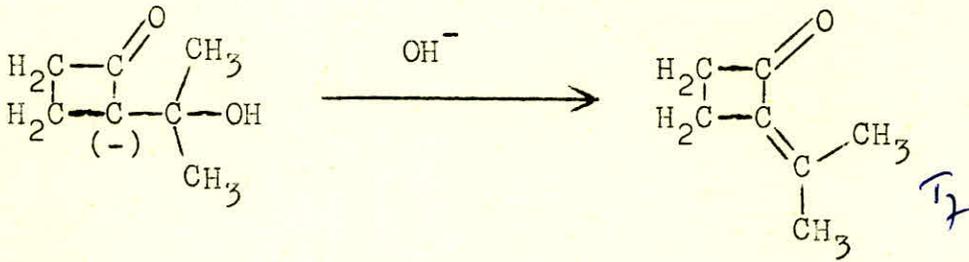
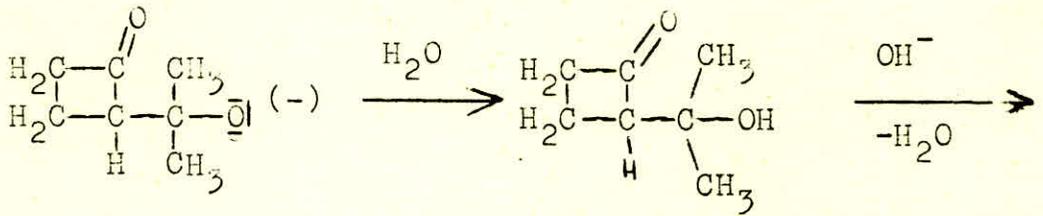
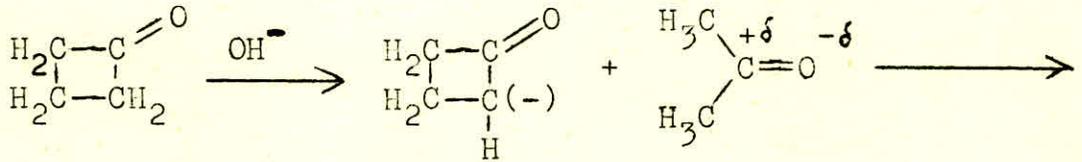
b) Diisopropylidene -2,4 cyclobutanone (II) (III)

La réaction précédente se poursuit d'une manière analogue sur le deuxième méthylène actif de la cyclobutanone pour donner le diisopropylidene -2,4 cyclobutanone (II, III) En pratique, on obtient un mélange de ces deux corps qu'on sépare par distillation.

Ty



(I)



I.R :

'R...'

(II)

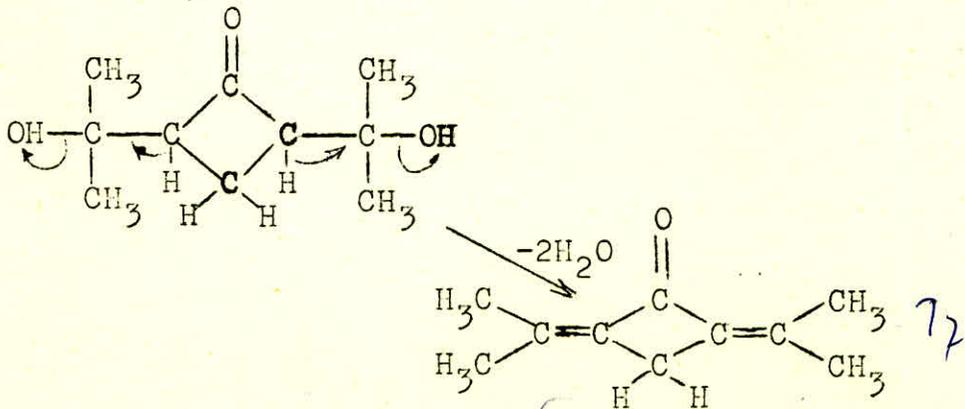
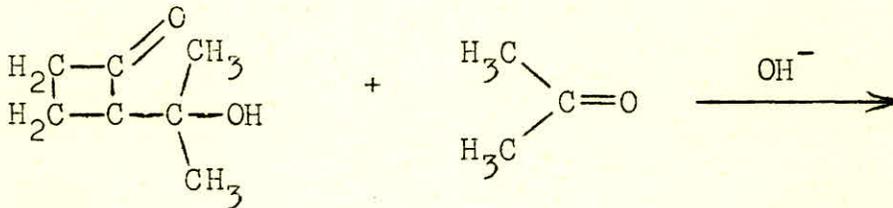
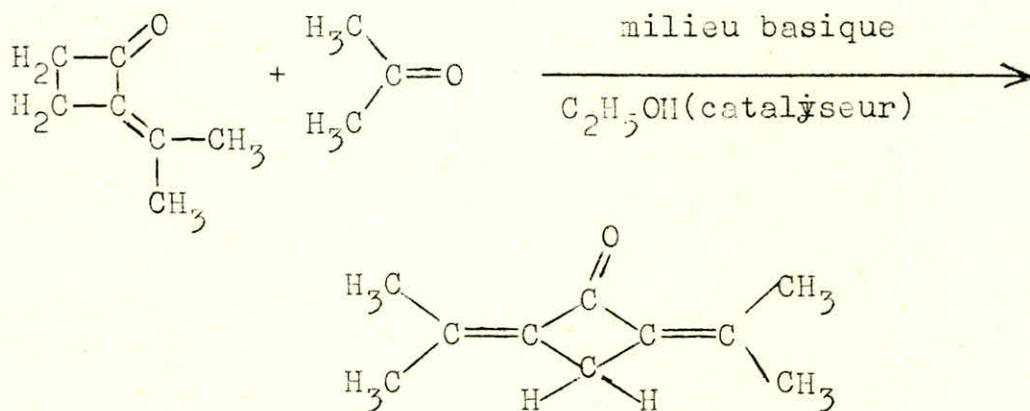


fig 9

(III)



(IV)

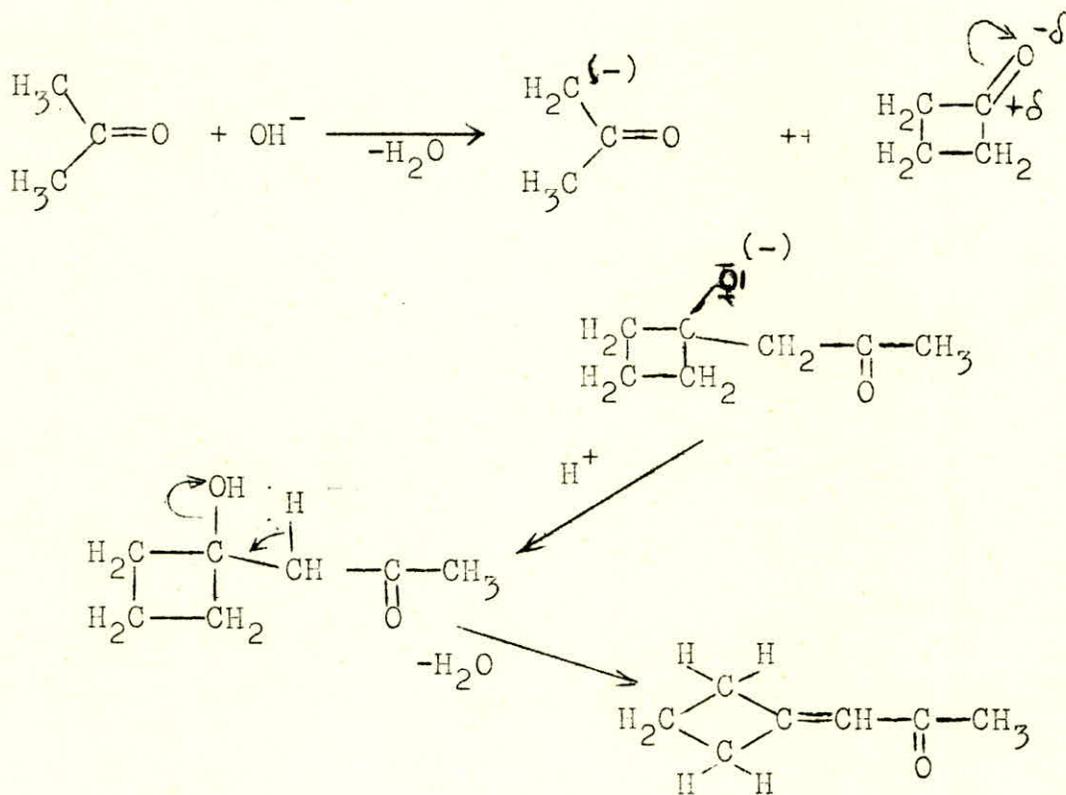
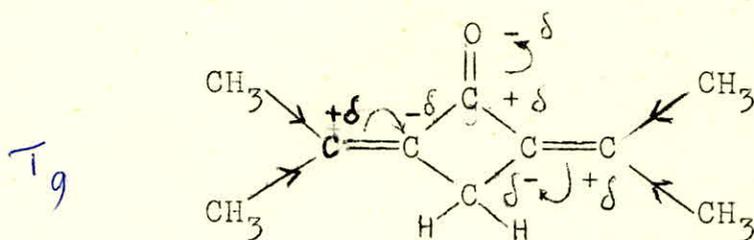


fig 9.

III - ADDITION DIPOLAIRE 1,3 DU DIAZOMETHANE

SUR LA DIISOPROPYLIDENE -2,4 CYCLOBUTANONE

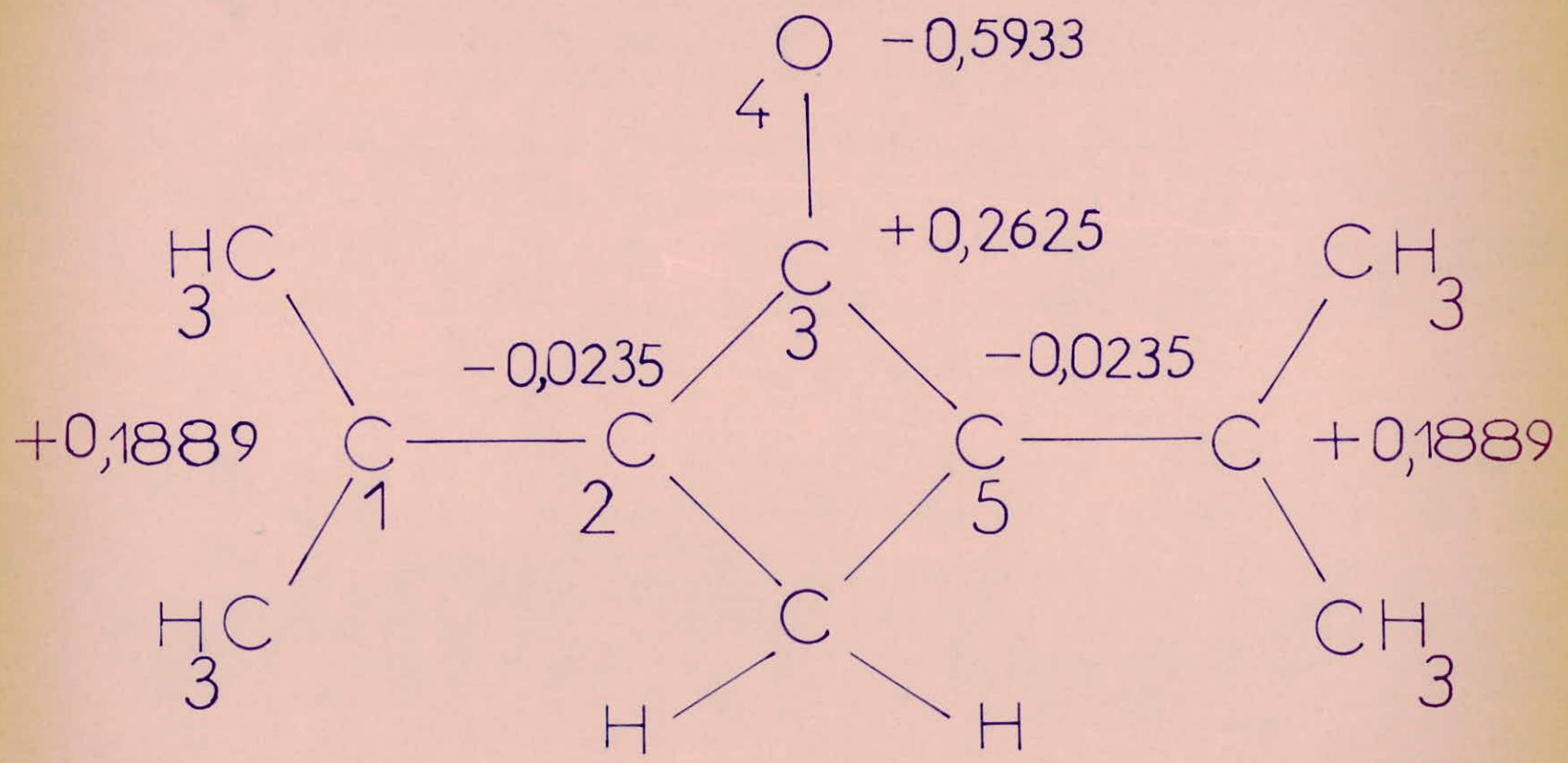
Comme il a été indiqué dans la première partie le diazométhane s'additionne à des liaisons doubles activées pour donner en un premier temps des pyrazolines. En considérant le diisopropylidène-cyclobutanone on remarque qu'il y a une polarité partielle due à l'effet attracteur du carbonyle.



D'autre part les calculs théoriques d'après la méthode L.C.A.O (9) ont déterminé la répartition des charges au niveau de chaque carbone, ainsi que les indices de liaison. Ces résultats nous ont permis de considérer la diisopropylidène-cyclobutanone comme un dipolarophile vis à vis du diazométhane. On peut donc s'attendre à ce que le diazométhane fixe son extrémité qui possède la moindre densité de charge en position 2 et 5. (fig 10)

Il y a donc possibilité de réaction d'addition du diazométhane. Cette réaction peut suivre deux voies différentes.:

Fig



- Fig 10 -

1 - Addition du diazométhane (CH_2N_2) sur les doubles liaisons $\text{C} = \text{C}$ avec formation Δ_1 pyrazoline.(fig.11)

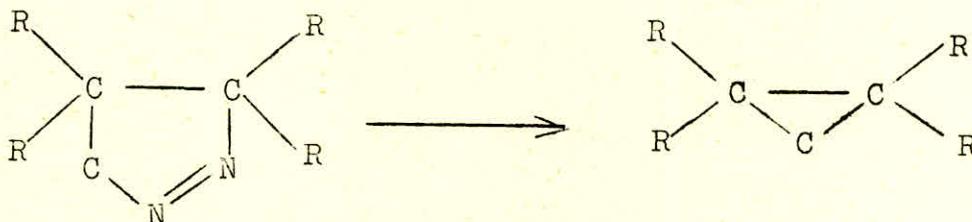
2 - Addition nucléophile du diazométhane sur le carbonyle des bis Δ_1 pyrazoline cyclobutanone avec :

a - Formation d'un oxyrane ou époxyde

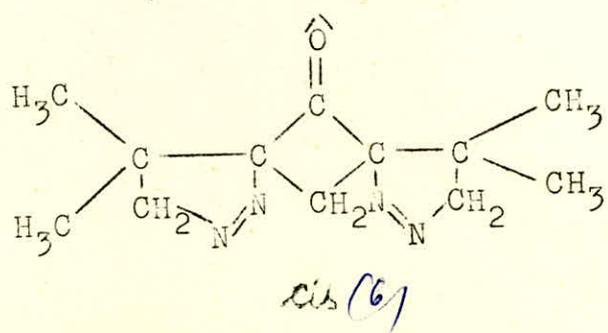
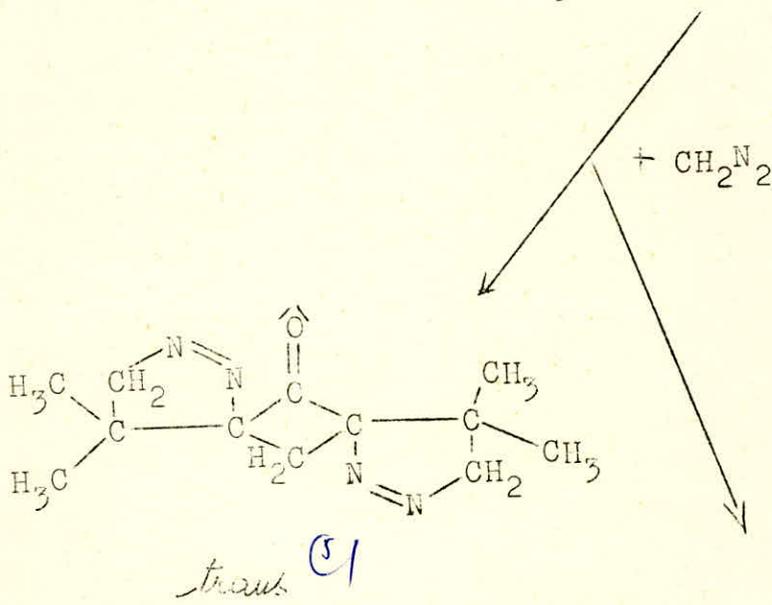
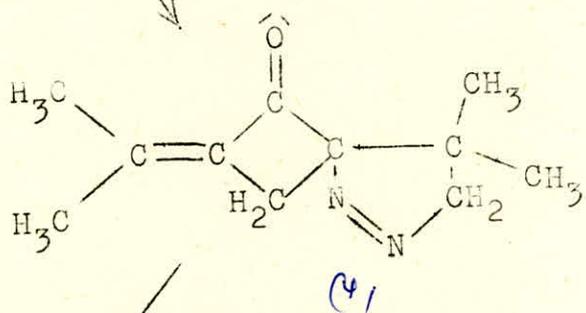
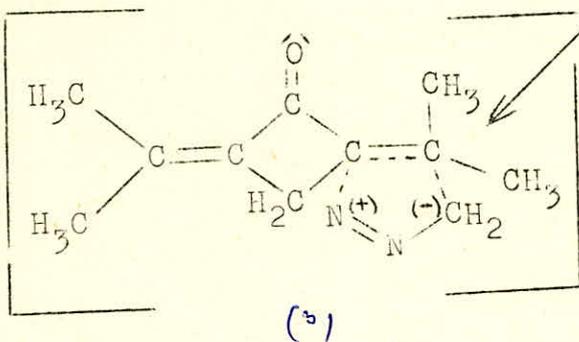
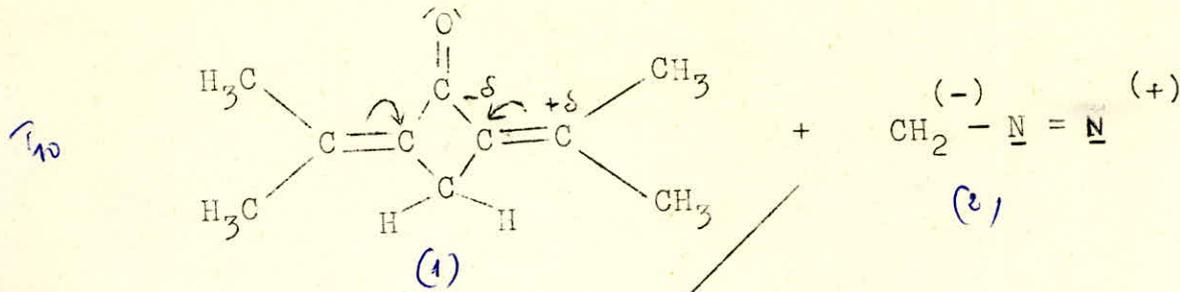
b - Extension du cycle cyclobutanonique en cyclopentanonique.(fig. 12)

Décomposition thermique des Δ_1 pyrazolines.

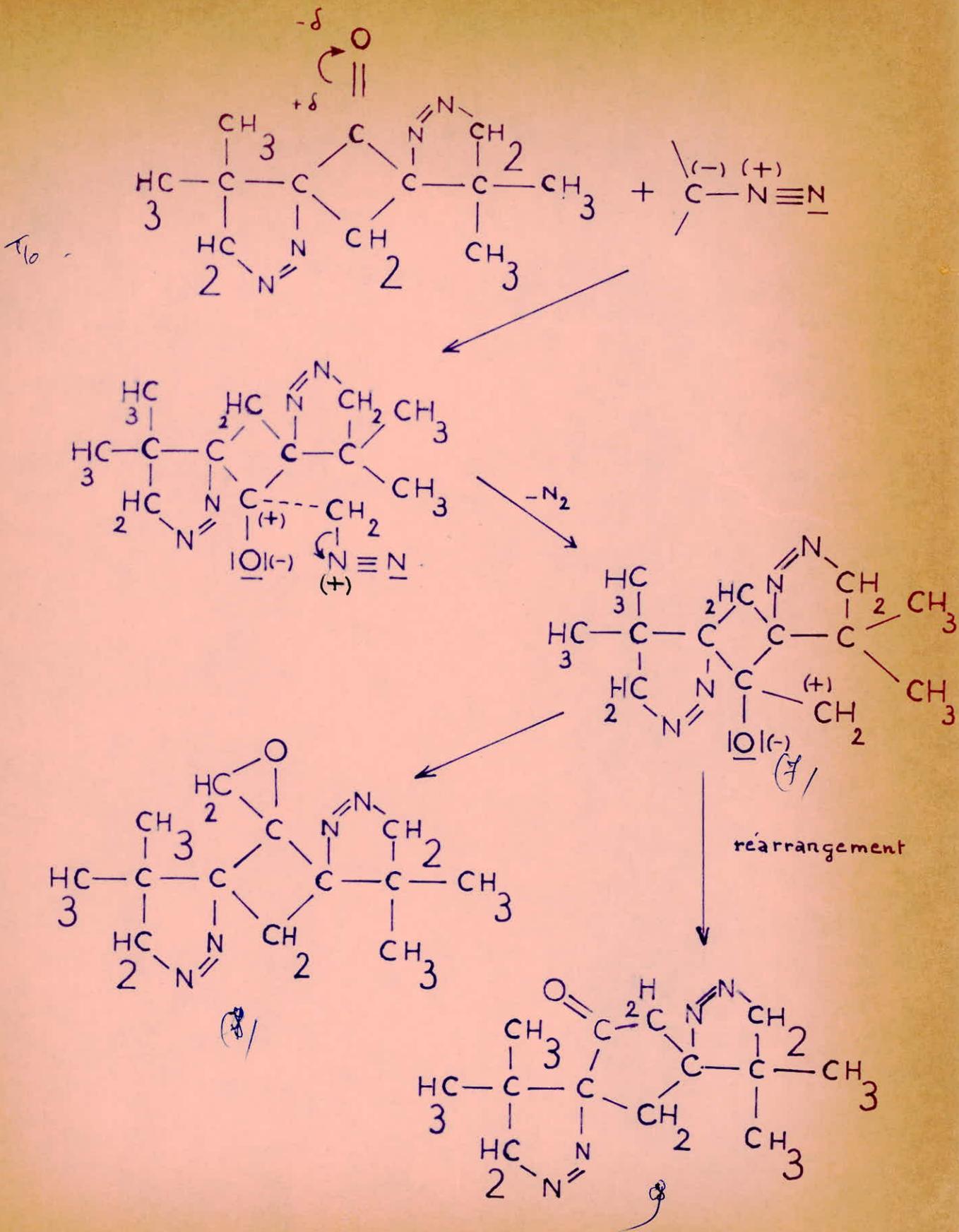
A haute température ou par photolyse les Δ_1 pyrazolines se décomposent en donnant des composés cyclopropaniques.



Dans le cas de la bis Δ_1 pyrazoline - 2,4 cyclobutanone, on peut s'attendre à trois produits de réaction.



- fig 11 -



- Fig 12 -

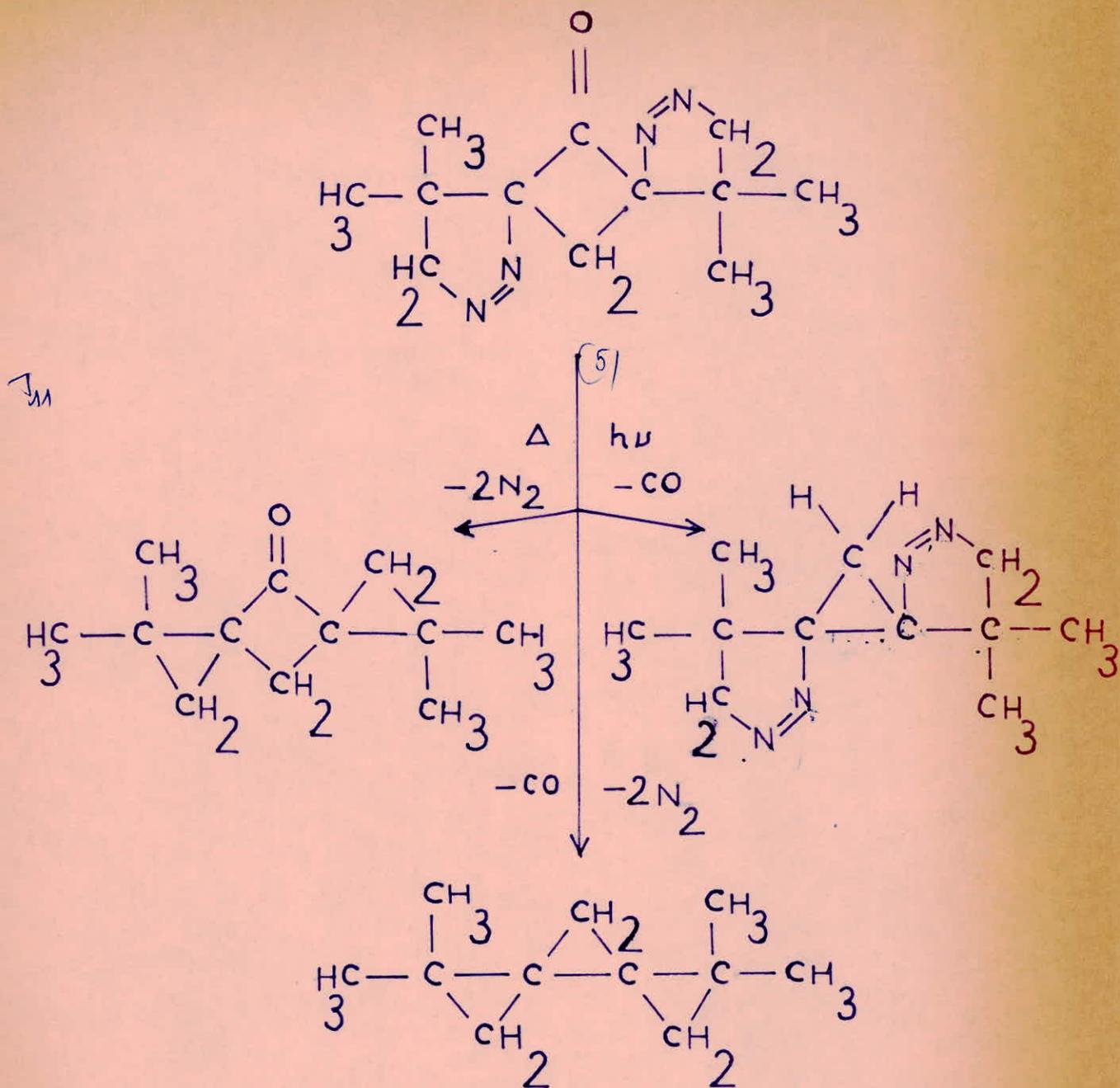


Fig. 13.

B - P A R T I E E X P E R I M E N T A L E

I - SYNTHÈSE DES REACTIFS

1 - N Nitroso N - méthyl urée (fig 14)

100g de chlorure de méthylammonium ($\text{CH}_3\text{NH}_2 \text{HCL}$) (1,5 mole) et 160,4 g de cyanate de potassium (KCNO) (2,14 mole) sont dissous dans 600ml d' H_2O distillée. Cette solution est chauffée durant un quart d'heure entre 60 et 80°C, portée à ébullition pendant un temps très court puis refroidie à 0°C.

On lui ajoute lentement une solution refroidie à 0°C de 100g de nitrite de sodium (NaNO_2) dans 200 ml d' H_2O distillée. au mélange on ajoute goutte à goutte à une température inférieure à 0°C, 500 ml d'acide sulfurique (H_2SO_4) 25 %. La N-nitroso N - méthyl urée obtenue est isolée par filtration et lavée à l'eau glacée. Elle est séchée dans un dessiccateur puis recristallisée dans le méthanol (CH_3OH)

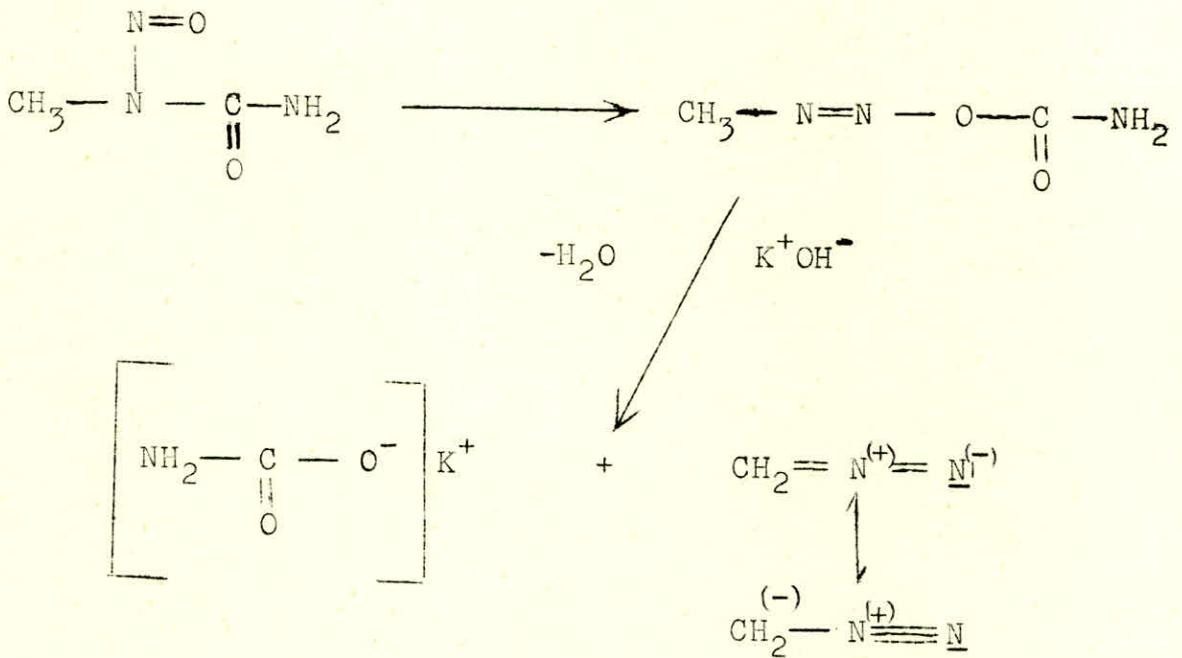
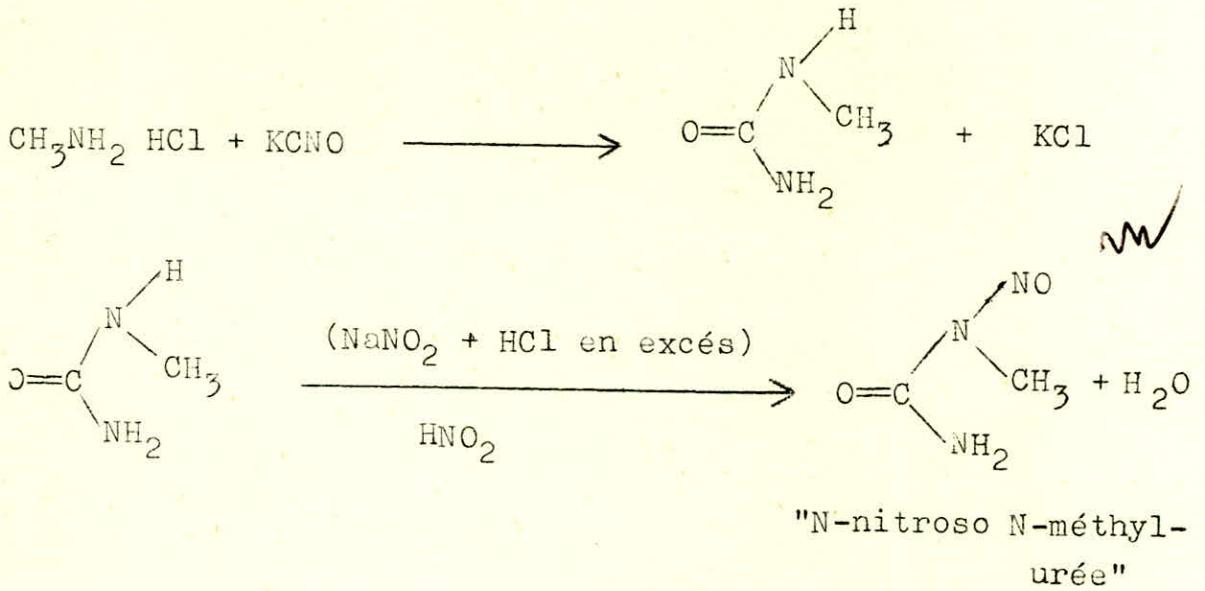
Ce sont des cristaux jaunes brillants (Pf : 124°C) Cette méthode donna 135 g de Nitroso N méthyl urée ce qui correspond à un rendement de 89 %.

2 - Diazométhane CH_2N_2 (27)

A un mélange de 200 ml d'éther pur et 80 ml d'une solution aqueuse de potasse à 40 %, maintenu à une température inférieure à 0°C, on ajoute 10 g de N nitroso N méthyl urée par petites portions.

Le diazométhane formé (schéma II) se dissout dans la phase étherée qui devient jaune. Celle-ci est séparée par décantation puis séchée sur pastille de KOH pendant 24 heures à basse température.

Notons que le diazométhane est un gaz très toxique et explosif, sa température d'ébullition est de - 24°C.



(fig 14)

3 - Cétène :

- Installation :

Le kétène est obtenu par pyrolyse de l'acétone dans un four tubulaire à 700°C. Pour cela nous avons utilisé l'installation (27) schématisée dans la figure (15)

Elle comprend :

A : Ampoule à robinet et avec reflux pour éviter une surpression et permettre le réglage du débit d'acétone.

B : petit ballon à deux tubulures où s'effectue l'évaporation de l'acétone.

C : enveloppe chauffante

D : Tube en quartz translucide, chargé de morceaux de porcelaine pour augmenter la surface de contact.

E : four (longueur = 30 cm)

F : Réfrigérant relié au ballon G de récupération d'acétone noncrackée.

H : barboteur.

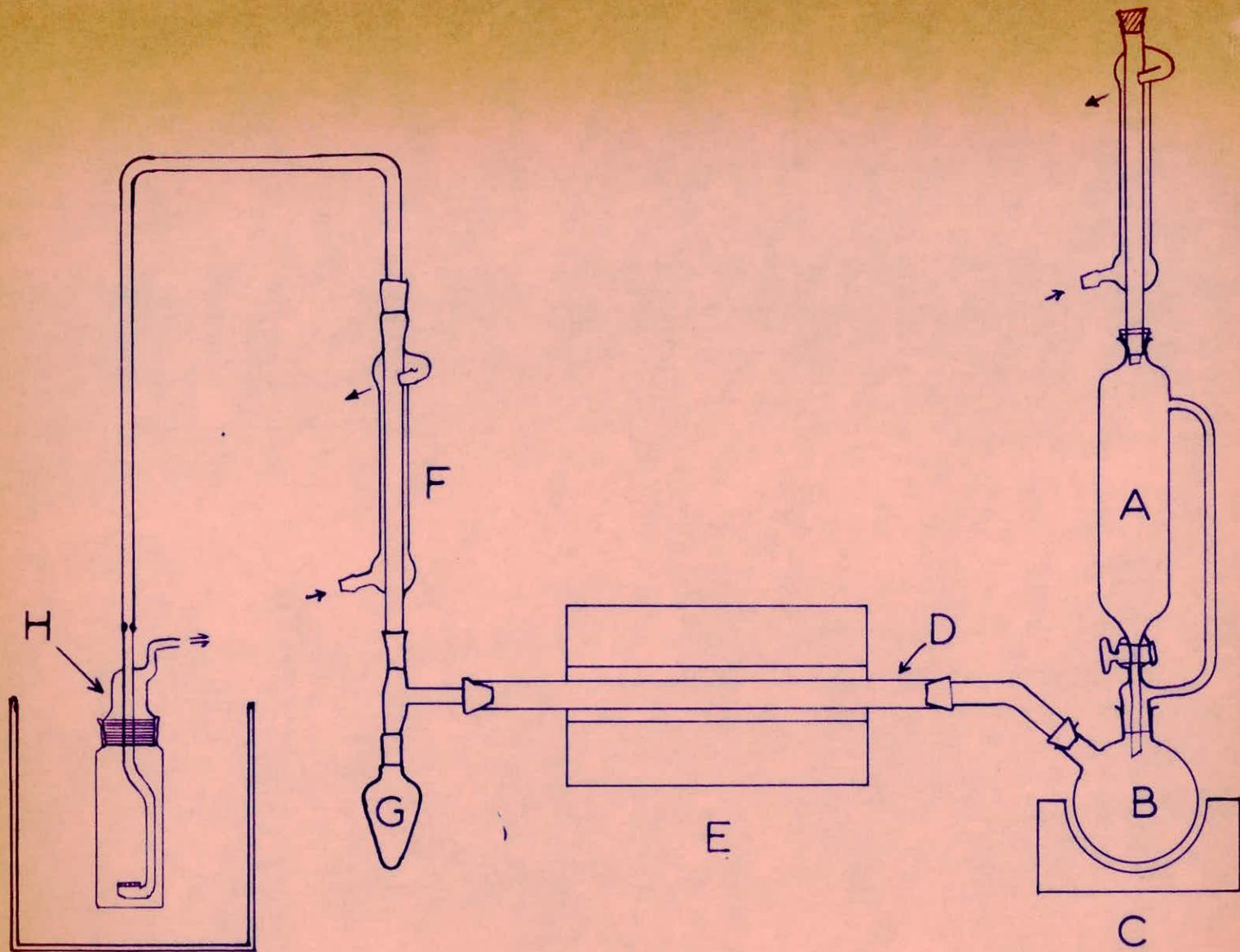
Un thermocouple chrome alumel avec son millivoltmètre **préalablement** étalonné permet de mesurer la température de réaction.

- Mode opératoire :

Un volume connu d'acétone pure et anhydre est introduit dans l'ampoule (A). La soudure froide du thermocouple étant plongée dans de la glace (température de référence), le four est mis en marche ainsi que l'enveloppe chauffante (C).

Lorsque la température de (E) atteint 700°C on laisse tomber goutte à goutte l'acétone dans le ballon (B). Les vapeurs ainsi formées passent dans le four (D) où elles sont crackées. A la sortie du four l'acétone non crackée se condense et est recueillie dans le ballon (G).

Le débit d'acétone dans (B) est réglé de sorte que l'acétone vaporisée soit entièrement crackée. On évite



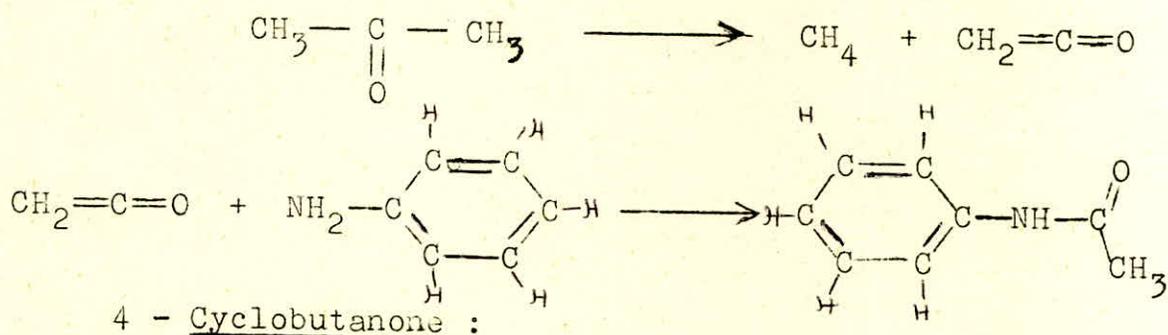
- Fig 15 -

Ainsi la dimérisation du cétène qui peut avoir lieu sur les parois du réfrigérant (F).

Rendement du four :

Il est calculé à partir de l'acétanilide formée en faisant réagir le cétène sur l'aniline.

Pour 10 g d'acétone crackée on a obtenu 5,37 g d'acétanilide ce qui correspond à un rendement $\eta = 23\%$



La solution étherée de diazométhane est introduite dans le barboteur (H) (fig. 15). Elle est portée et maintenue à une température inférieure à -60°C . Pour cela (H) est placé dans un Dewar contenant un mélange d'alcool et de carboglace.

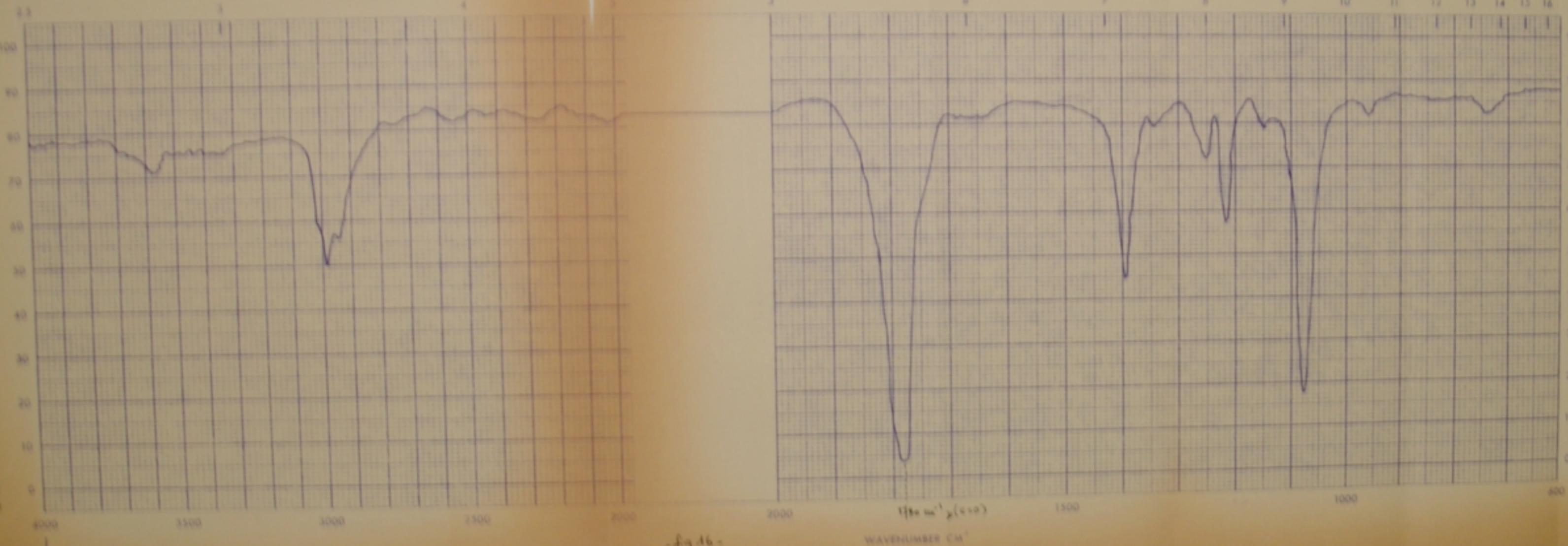
On fait alors barbotter le cétène dans la solution de diazométhane jusqu'à décoloration. Par distillation on recueille la fraction $90 - 105^\circ\text{C}$ de cyclobutanone, cette dernière sera distillée et obtenue à l'état pur à 98°C à la pression atmosphérique.

Identification :

Spectre IR (fig 16)

Le spectre IR relevé sur un Beckman IR5 comporte une bande caractéristique à 1780 cm^{-1} de forte intensité due au groupement $\text{C}=\text{O}$ et une bande à 1400 cm^{-1} correspondant au méthylène en α du carbonyl de la cyclobutanone (de faible intensité).

page 45



SPECTRUM NO. _____
 DATE _____
 SAMPLE _____
 SOURCE STRUCTURE _____
 PATH _____
 SOLVENT _____
 CONCENTRATION _____
 PHASE _____
 COMMENTS _____
 ANALYST _____

Beckman®

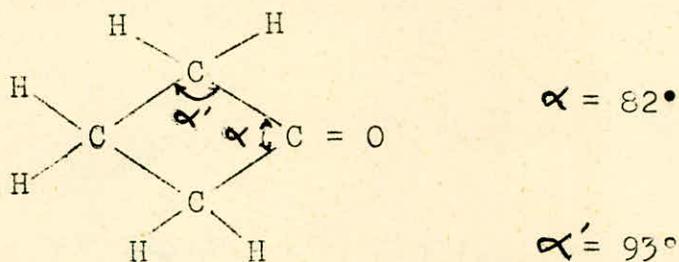
INFRARED SPECTROPHOTOMETER

PC 1001 69
A 1001 0 46

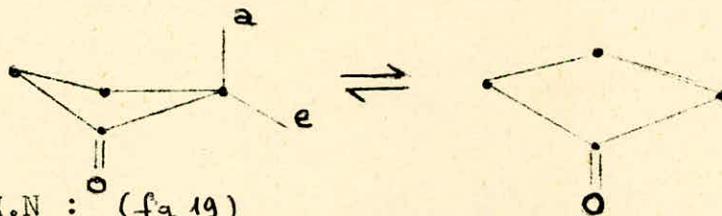
-fig. 16-

1715 cm⁻¹ (C=O)
WAVENUMBER CM⁻¹

L'étude des spectres IR et Raman de la cyclobutanone a conduit FREI et GUNTARD (29) à conclure à un cycle plan par suite de l'absence de la raie Raman forte à 902 cm^{-1} qui correspond à la fréquence de rocking du méthylène en α . Ce résultat est contredit par ZBIDEN et MALL (30) qui en faisant une étude comparative des bandes $\nu(\text{C} - \text{M})$ des cyclanes et des bandes $\nu(\text{C} = \text{O})$ et $\nu(\text{C} - \text{H})$ des cyclanones ont été amenés à admettre pour la cyclobutanone une structure ayant des angles de 82° et 93° .

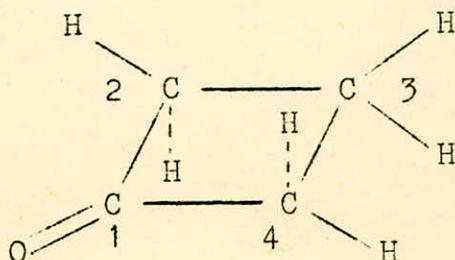


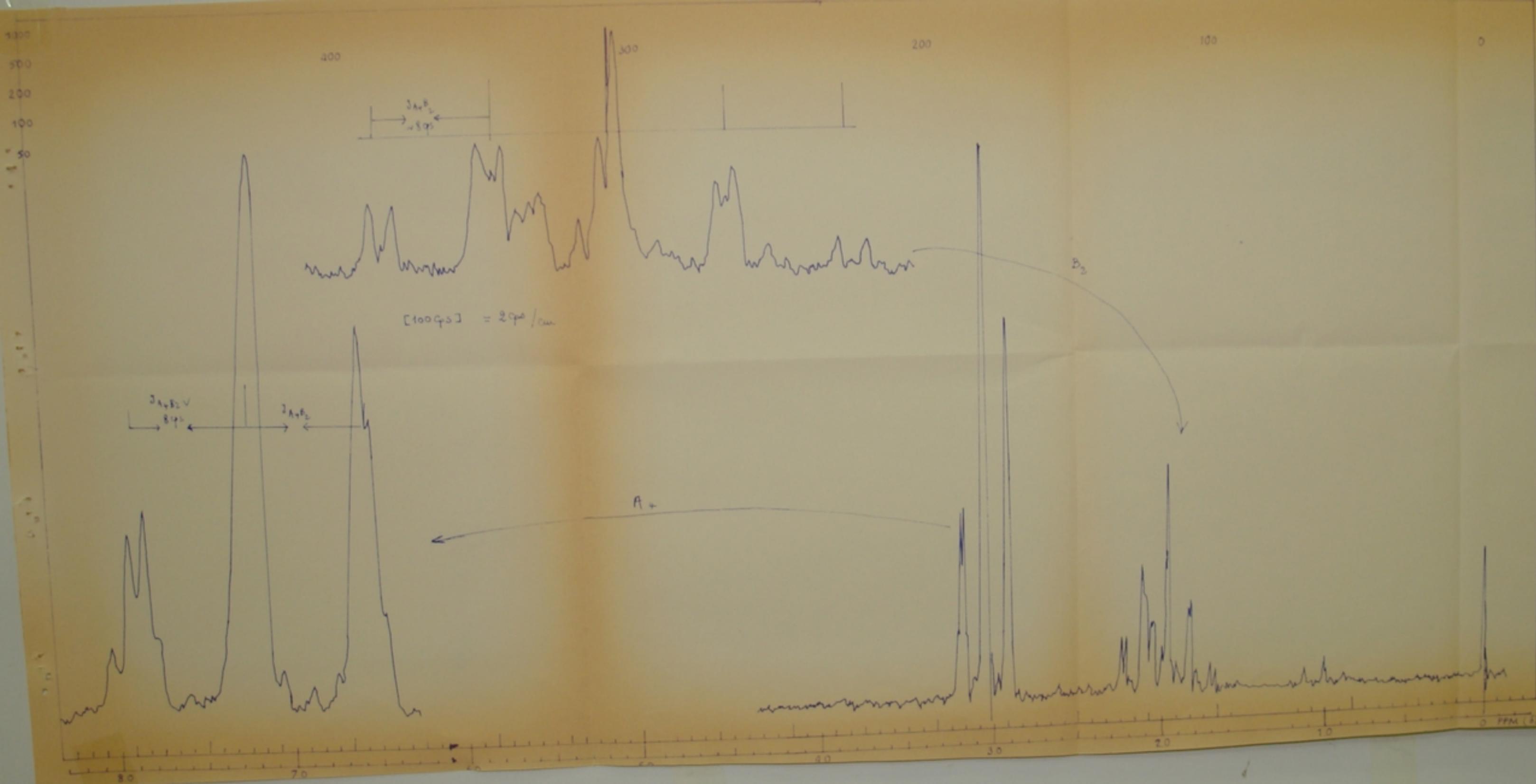
Si on essaye de construire à la lumière de ces études un modèle de cette molécule on constate évidemment qu'elle n'est pas plane mais pliée.



Spectre R.M.N : $(f_2 19)$

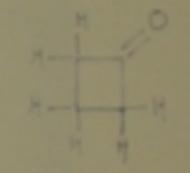
Le spectre RMN comporte un triplet centré à $6,976\tau$ attribuable aux protons des méthylènes en position 2 et 4 et quintuplet à $8,04\tau$ attribuable aux protons des méthylènes 3.





Spectra R.M.N.
 enregistrés par un spectromètre "Varian A.60"
 référence (T.N.S).

Cyclobutanone



- fig 13 -

P00169
 Avant p. 47

II / CONDENSATION CYCLOBUTANONE -ACETONE.(31)

On introduit dans un Erlen-Meyer 52,5 g d'acétone (1,05 mole), 15 g de cyclobutanone (0,21 mole) et 100 ml d'une solution aqueuse de soude (NaOH) N/1. Ce mélange est agité durant 48 heures à l'abrit de la lumière. Une couche jaunâtre se forme à la surface. On neutralise par l'acide acétique (CH₃ COOH), décante la couche supérieure et extrait plusieurs fois au benzene et à l'ether la phase aqueuse.

Les phases organiques sont rassemblées et séchées sur Na₂ SO₄. On chasse les solvants (Benzene, ether) par distillation et au résidu on ajoute quelques cristaux d'anhydride phosphorique (P₂ O₅). La distillation sous pression réduite (21 mm de Hg) de ce résidu permet de recueillir trois fractions représentant respectivement :

- l'isopropylidene-2, cyclobutanone T_b 71 - 72°C.
- la diisopropylidene-2,4 cyclobutanone T_b 135°C.
- un mélange de 3 composés non encore identifiés T_b 140 - 145°C.

1 Isopropylidene -2, cyclobutanone

Il constitue la 1ere fraction recueillie entre 71 et 72°C sous une pression réduite de 21 mm de Hg. C'est un liquide incolore d'indice de réfraction

$$n_D^{23} = 1,4850.$$

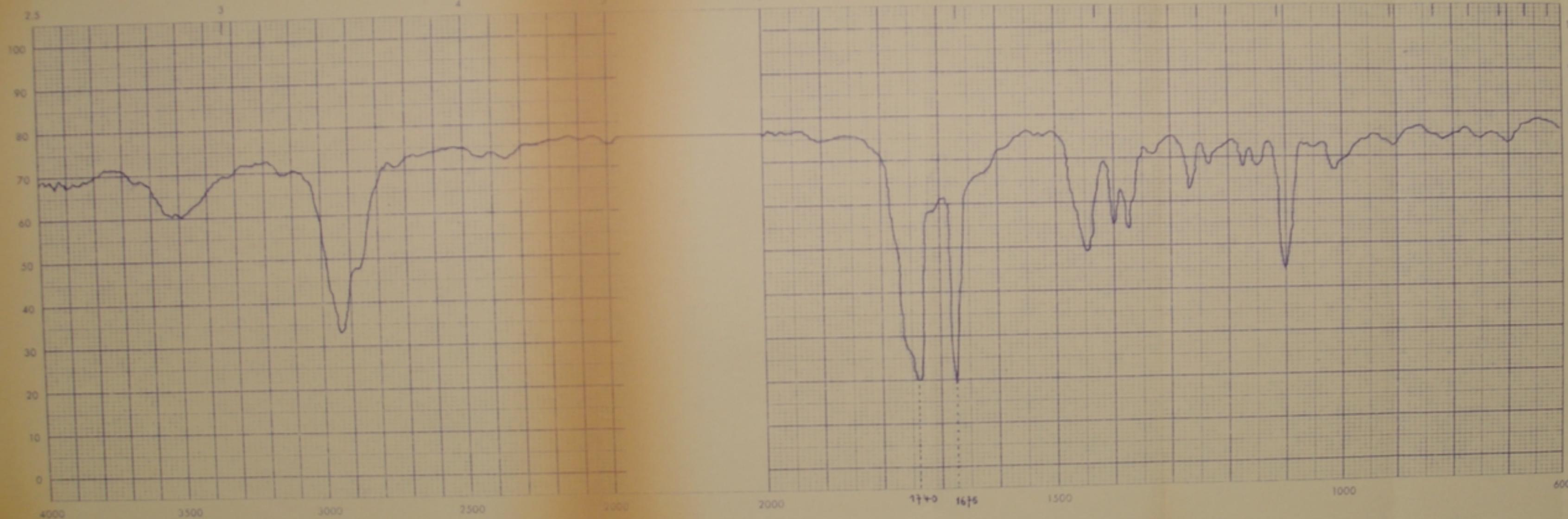
Identification :

Spectre IR (Fig. 17)

Le spectre infrarouge comporte deux bandes fortes à 1745 cm⁻¹ et 1680 cm⁻¹. La première correspond à la bande du groupement carbonyle $\nu(C=O)$ d'une cyclobutanone, déplacée par la présence d'une double liaison conjuguée. La

PC00169
Avant p. 49.

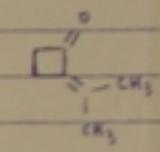
WAVELENGTH IN MICRONS



SPECTRUM NO _____

DATE _____

SAMPLE _____



SOURCE STRUCTURE _____

PATH _____

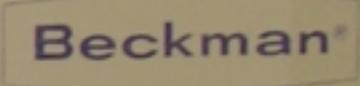
SOLVENT _____

CONCENTRATION _____

PHASE _____

COMMENTS _____

ANALYST _____



INFRARED SPECTROPHOTOMETER

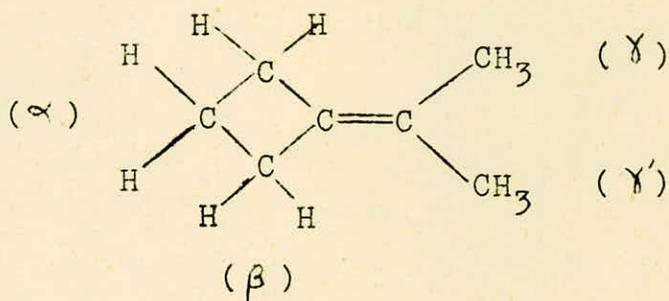
- fig 17 -

deuxieme bande à 1680 cm^{-1} est attribuable à la double liaison $\text{C} = \text{C}$.

Spectre U. V

Dans l'ethanol l'isopropylidene -2 cyclobutanone donne une bande de conjugaison avec un maximum à $249 - 250 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 9950$). Un autre spectre Ultra - Violet pris avec pour solvant l'isooctane, comporte deux bandes. La premiere culminant à $240 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 6400$) est la bande de conjugaison, la deuxieme à $344 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 28$) représente la bande du groupement carbonyle.

Spectre R. M. N. (fig 20)



Dans le spectre de résonance magnétique nucléaire les 4 protons du cycle activés les uns (α) par le carbonyle les autres (β) par la double liaison $\text{C} = \text{C}$, donnent un multiplet à $\tau = 7,39$. A $\tau = 8,00$ et $8,3$ on trouve respective-

P000169
avant p 50.

400

300

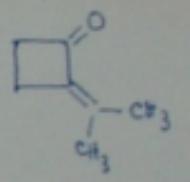
200

100

CPS

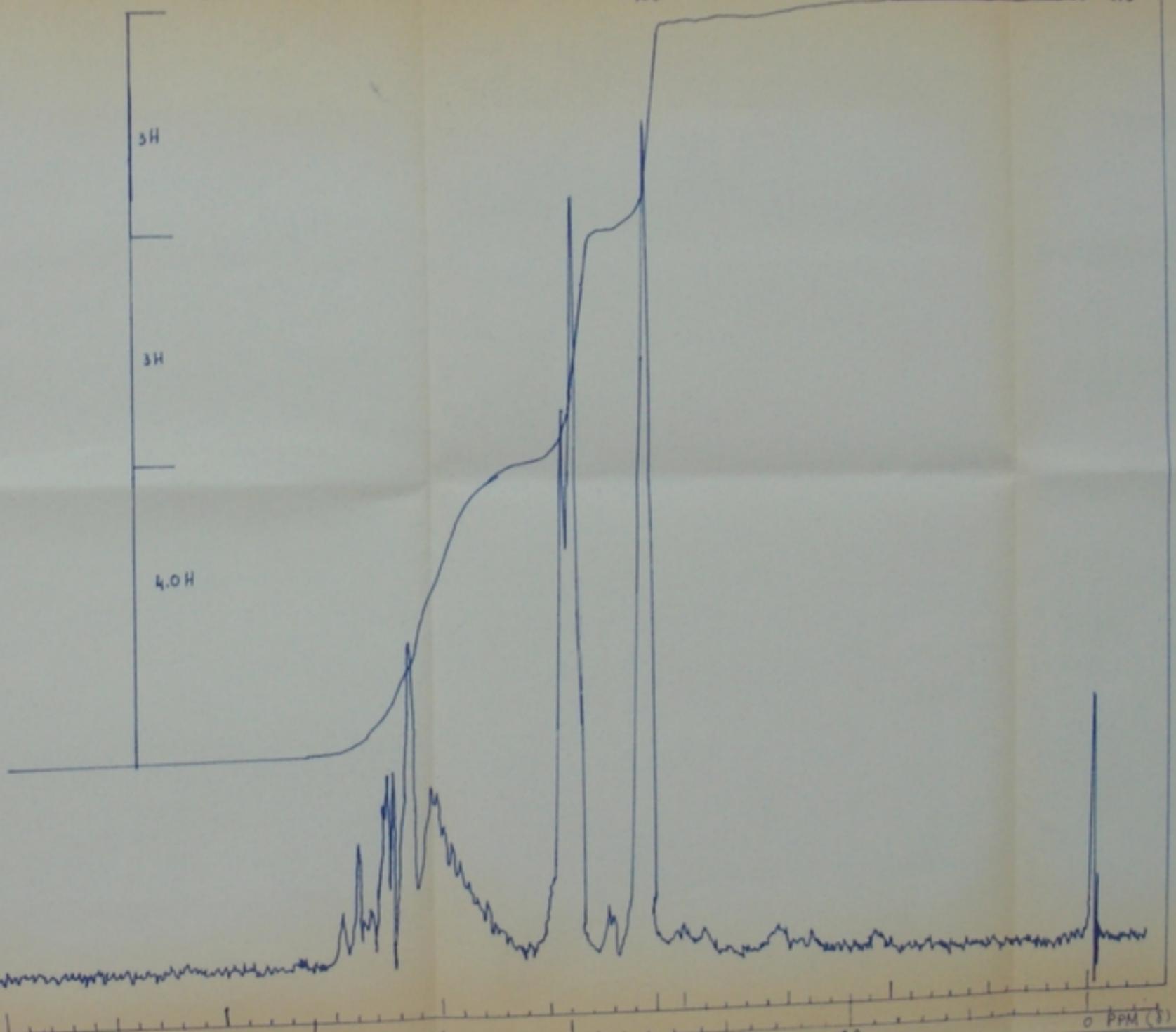
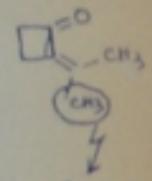
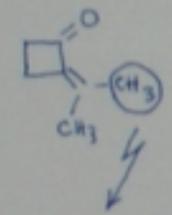
Spekte E.M.F.
analyse par un spectrometre a Varian A.60
d'analyse (T.M.S.)

Isopropylidene-2-Cyclobutanone



solvent CD4

- fig 20 -



8.0 7.0 6.0 5.0 4.0 3.0 2.0 1.0 0 PPM (delta)

respectivement les protons du méthyle (CH_3) en δ et δ' .

2 Diisopropylidene - 2,4 cyclobutanone ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$)

-a- Le produit recueilli à 135°C , est recristallisé plusieurs fois dans de l'Ether de pétrole. Il est constitué de cristaux incolores de diisopropylidene - 2,4 cyclobutanone ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$) point de fusion = 88°C .

-b- $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ est aussi obtenu par condensation de l'acétone sur l'isopropylidene 2 cyclobutanone.

On abandonne 0,5 g d'isopropylidene - 2 cyclobutanone (0,0045 mole), 1 g d'acétone (0,0175 mole), 5 ml d'alcool éthylique et 10 ml de soude N/1, pendant 48 heures en vase clos. On neutralise par l'acide acétique et dilue à l'eau. Il précipite un solide blanc fondant à 88°C après recristallisation dans l'éther de pétrole, constitué par la diisopropylidene -2,4 cyclobutanone.

Poids = 0,5 g Rendement 70,8%

Identification :

Spectre infra-rouge (fig. 18)

Le spectre IR comporte une bande moyenne à 1725 cm^{-1} et deux bandes fortes à 1675 cm^{-1} et 1650 cm^{-1} : la première correspond à la vibration du groupement carbonyle ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$) de la cyclobutanone, déplacée par deux doubles liaisons conjuguées. Les deux autres 1675 cm^{-1} et 1650 cm^{-1} sont attribués

Pc00169 (-51-)

WAVELENGTH IN MICRONS

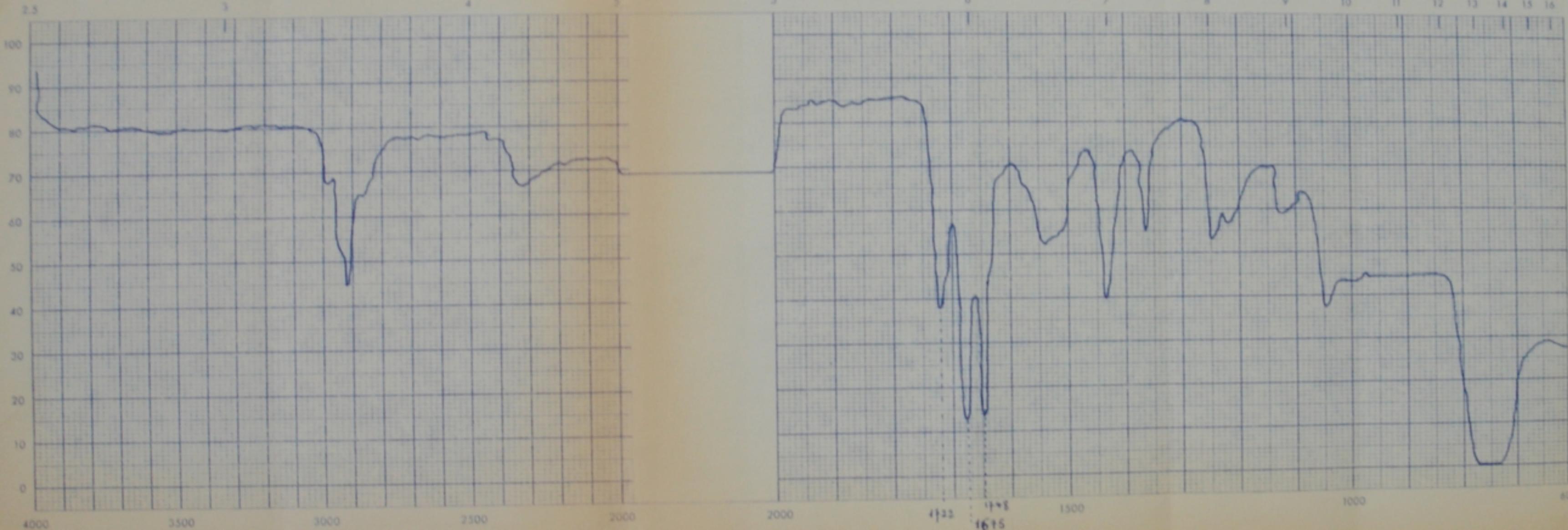


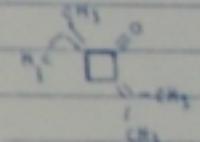
fig. 12

WAVENUMBER CM⁻¹

SPECTRUM NO. _____

DATE _____

SAMPLE _____



SOURCE STRUCTURE _____

PATH _____

SOLVENT ccl₄

CONCENTRATION _____

PHASE _____

COMMENTS _____

ANALYST _____



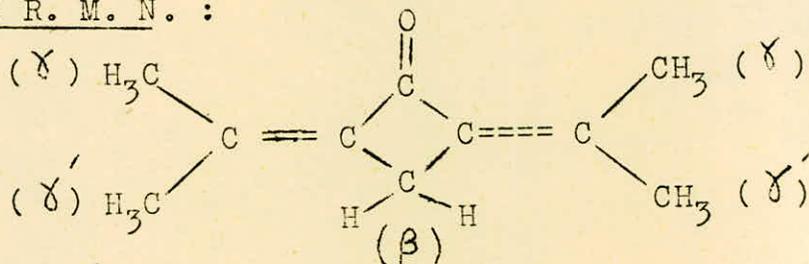
INFRARED SPECTROPHOTOMETER

Aux deux doubles liaisons C = C :

Spectre U. V. :

La structure attribuée à la diisopropylidene -2,4 cyclobutanone est confirmée par son spectre ultra-violet. Dans l'éthanol on a une bande de conjugaison qui culmine à 278 m μ ($\epsilon = 29\ 000$).

Spectre R. M. N. :



Les deux protons du cycle (β), activés par les doubles liaisons C = C, donnent un multiplet à $\tau = 7,14$. A $\tau = 7,96$ et $8,27$ on trouve respectivement les protons des méthyles en γ et γ' .

Analyse élémentaire : (C. H. N.)

Théoriquement :

% de C, de H et de O dans C₁₀H₁₄O (M = 150)

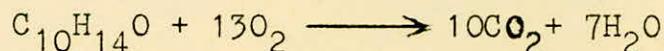
% de C = 80 %

% de H = 9,34 %

% de O = 10,66 %

Expérimentalement :

La détermination expérimentale des % de C, H et O est basée sur la combustion totale d'une masse connue de C₁₀H₁₄O dans un analyseur C H. N. suivant la réaction :



Co₂ et H₂O sont recueillis dans deux absorbeurs. La différence de masse de ces derniers avant et après l'expérience nous donne la masse de Co₂ et de H₂O données par la combustion. D là on peut déduire facilement les %.



28,8 mg (A) a donné 84,4 mg de CO₂ et 24,2 mg de H₂O

$$\% C = \left(\frac{84,4}{44} \cdot 12 \right) \cdot \frac{100}{28,8} = 79,9 \%$$

$$\% H = \left(\frac{24,2}{18} \cdot 2 \right) \cdot \frac{100}{28,8} = 9,34 \%$$

$$\% O = 100 - (79,9 + 9,34) = 10,76 \%$$

	Calcul théorique	données de l'expé- rience
% C	80%	79,9%
% H	9,34%	9,34%
% O	10,66%	10,76%

Ces résultats sont en parfait accord avec la structure du diisopropylidene -2,4 cyclobutanone.

III.- CYCLOADDITIONS DIPOLAIRES - 1,3 DU DIAZOMATHANE SUR
L'ISOPROPYLIDENE - 2 CYCLOBUTANONE ET LA DIISOPROPYLIDENE
2,4 CYCLOBUTANONE

A) -Cycloaddition dipolaires 1,3 de CH_2N_2 sur $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$.

1 gr d'isopropylidene - 2 cyclobutanone est abandonné dans une solution contenant un excès de diazométhane (obtenu par décomposition de 20 gr de N. Nitroso-N méthyl urée par 80 ml de KOH 40 % dans 100 ml d'Ether absolu) pendant 6 jours.

Après avoir chassé le solvant on obtient un mélange d'huile (a) et de cristaux (b). Ces derniers sont extraits à l'éther de pétrole et présentent un point de fusion compris entre 54 et 61°C.

- Résultats obtenus -

a) L'huile : Sa distillation sous pression réduite nous permet de recueillir un produit liquide $T_{\text{eb}/3 \text{ mm}} = 62^{\circ}5\text{c}$.

Le spectre infra-rouge de cette fraction (fig 22) comporte les caractéristiques suivantes :

- 1 pic à $1\,690 \text{ cm}^{-1}$, un autre à $3\,100 \text{ cm}^{-1}$ et un troisième à $1\,210 \text{ cm}^{-1}$ (solvant)

b) Le produit cristallin :

Le fait d'avoir un point de fusion compris entre 54 et 61°C laisse supposer un mélange de produits de réaction. L'étude du spectre I. R. (fig. 23) montre un pic à $1\,720 \text{ cm}^{-1}$ et un pic à $3\,100 \text{ cm}^{-1}$; plus le même pic que précédemment à $1\,210 \text{ cm}^{-1}$ (solvant : CHCl_3)

Interprétation des résultats

Les différentes possibilités de réaction entre l'isopropylidène - 2 cyclobutanone (I) et le diazométhane (II, sont données dans la figure 24.

- 1. D'après les données du spectre I. R du composé liquide (a) on peut attribuer la structure (VIII) (diméthyl 1,1 spiro (2,5) octanone -4). En effet, la vibration à $1\ 690\text{ cm}^{-1}$ peut être attribuée à une cyclohexanone conjuguée (cyclohexanone $\nu(\text{C}=\text{O})$ à $1\ 710\text{ cm}^{-1}$; cyclohexénone $\nu(\text{C}=\text{O})$ à $1\ 690\text{ cm}^{-1}$). On constate donc que la vibration $\nu(\text{C}=\text{O})$ de la cyclohexanone est déplacée par le voisinage de cyclopropane. Ceci est dû au caractère oléfinique du cyclopropane qui a été mis en évidence par plusieurs auteurs (34). La vibration de $3\ 100\text{ cm}^{-1}$ peut être attribuée à la présence du système cyclopropanique quoi qu'elle ne constitue pas une preuve absolue (35). Par ailleurs si l'on compare nos données expérimentales avec celles obtenues par J. M. CONIA et ses collaborateurs (32) concernant le méthyl - 6 [spiro] (2,5) octanone - 4 ; on peut admettre que le composé isolé a la structure (VIII). Cependant pour pouvoir mettre mieux en évidence la présence du système cyclopropanique, nous nous proposons de soumettre ultérieurement ce produit à l'analyse de la résonance magnétique nucléaire.

La structure (IX) peut être écartée grâce à la présence de la vibration $\nu(\text{C}=\text{O})$
D'autre part l'absence de la vibration $\nu(\text{C}=\text{C})$ de l'isopropylidène -2 cyclobutanone à $1\ 675\text{ cm}^{-1}$ indique clairement que l'addition du diazométhane s'est effectuée sur la liaison double exocyclique en donnant une pyrazoline (III).
L'absence aussi de $\nu(\text{N}=\text{N})$ à $1\ 560\text{ cm}^{-1}$ nous permet de penser

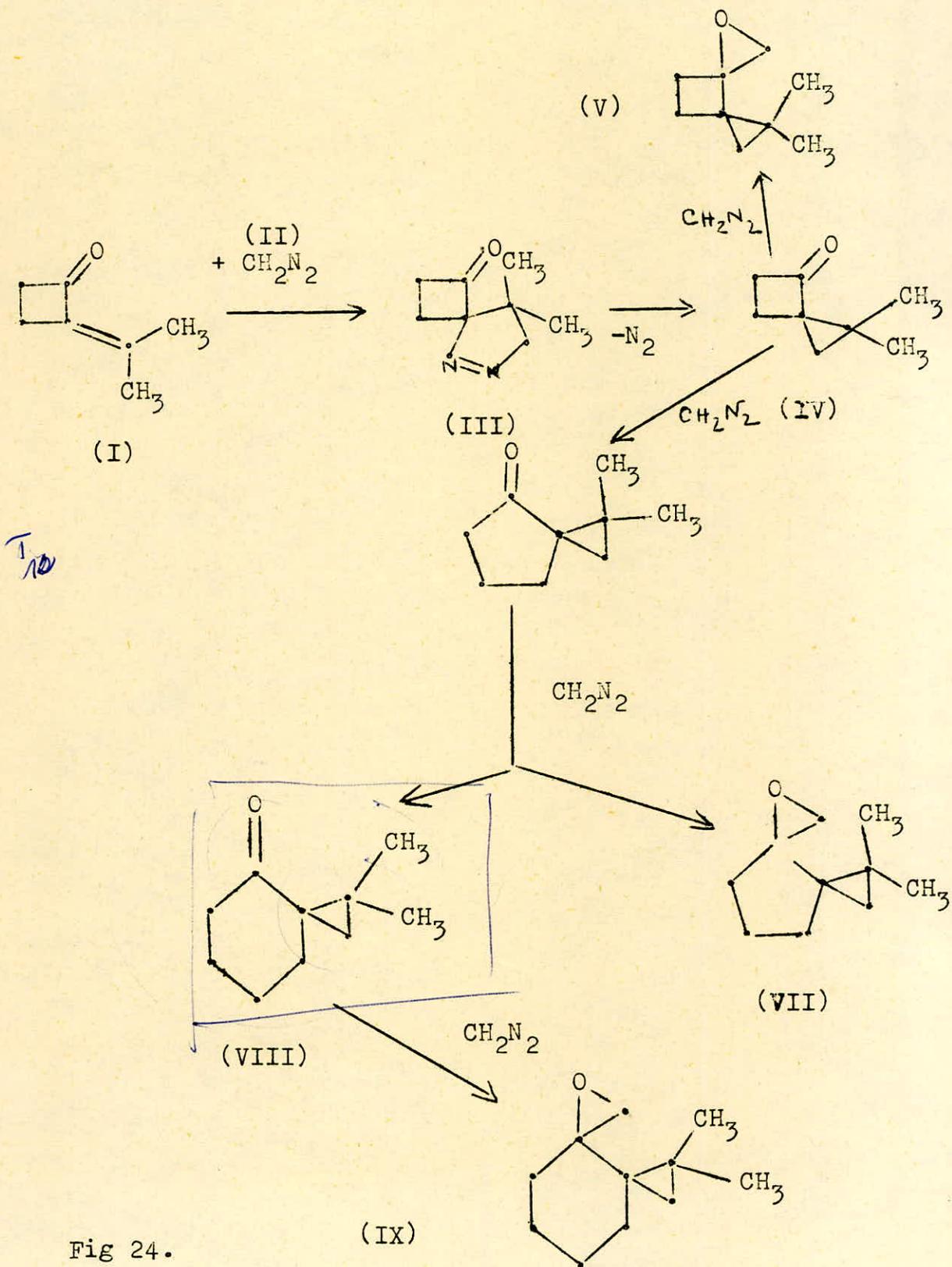
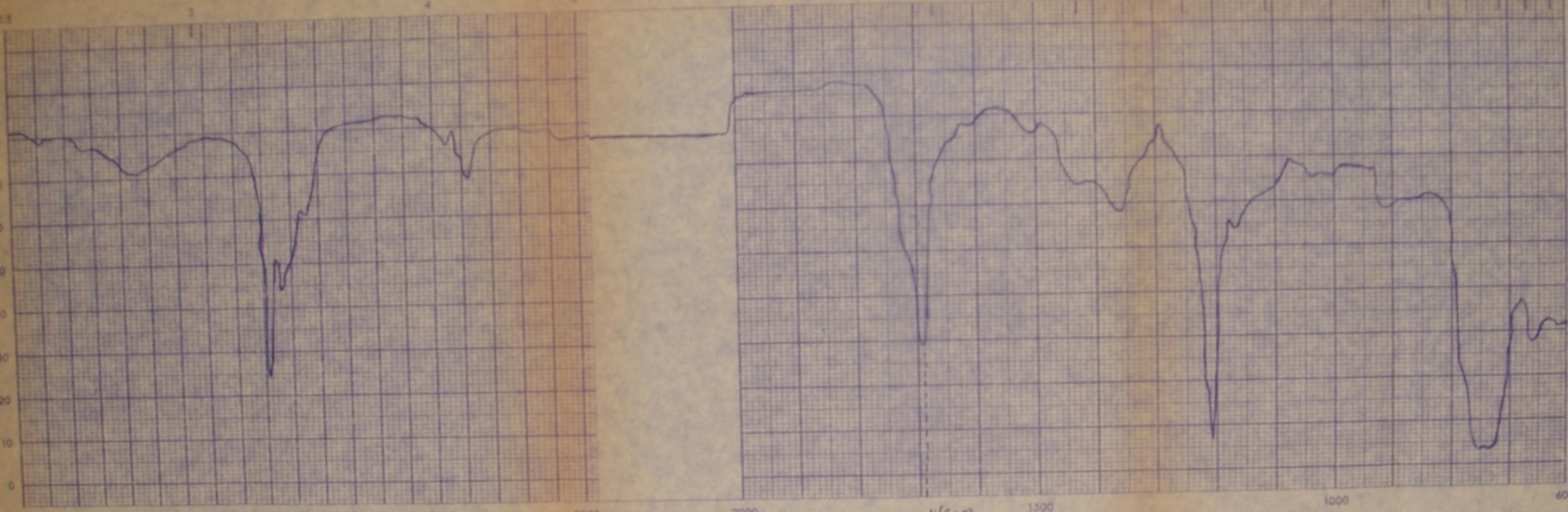


Fig 24.

WAVELENGTH IN MICRONS

WAVENUMBER CM⁻¹

SPECTRUM NO. _____
 DATE _____
 SAMPLE Structure
Possible CC(=O)OC
 SOURCE _____
 STRUCTURE _____
 PATH _____
 SOLVENT CHCl₃
 CONCENTRATION _____
 PHASE _____
 COMMENTS _____
 ANALYST _____
 INFRARED SPECTROPHOTOMETER



- fig 22 -

PC00169
Mount p 52

que la pyrazoline formée s'est décomposée pour donner le dérivé cyclopropanique correspondant (IV) (diméthyl-1,1 [spiro] (2,4) hexanone-4).

Par ailleurs comme on travaille en présence d'un excès de diazométhane, ce dernier peut s'additionner sur le groupement carbonyle en provoquant une extension du cycle et menant respectivement aux composés (VI) et VIII).

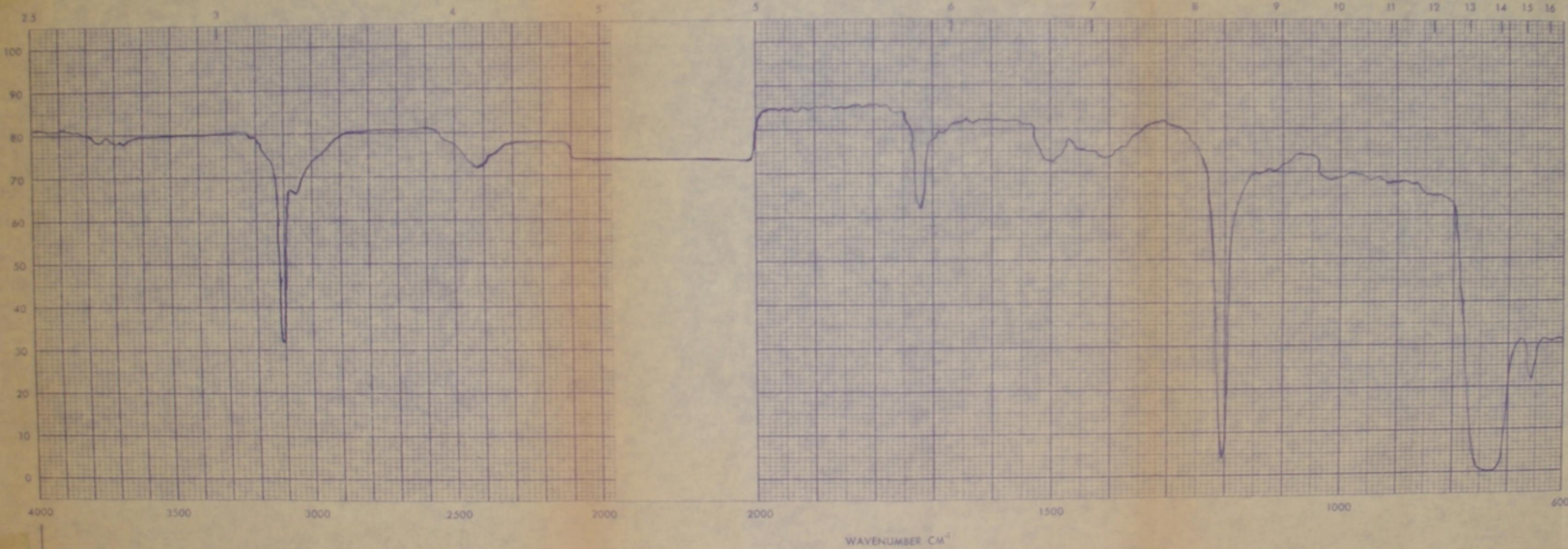
Enfin on doit considérer également la réaction secondaire de formation des oxyranes (V) (VII) et (IX) respectivement:

(diméthyl-1,1 [dispiro] (2,0,2,2) oxa -5 octane),
(diméthyl-1,1 [dispiro] (2,0,2,3) oxa -5 nonane),
(diméthyl [dispiro] (2,0,2,4) oxa -5 décane) qui ne sont pas présents dans le composé huileux (a).

- 2. En ce qui concerne le produit cristallin (b) son spectre I. R montre la vibration du groupement carbonyle $\nu(C=O)$ à 1720 cm^{-1} que l'on peut attribuer à une cyclopentanone conjuguée à un système cyclopropanique (cyclopentanone $\nu(C=O) = 1740\text{ cm}^{-1}$). On retrouve également la vibration à 3100 cm^{-1} que l'on peut attribuer au système cyclopropanique, mais avec les mêmes réserves que précédemment.

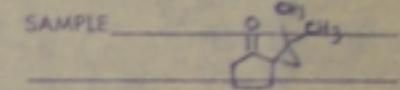
Nous supposons aussi que le second produit de la réaction de ce mélange est le composé (VII) ou (IX) ou les deux à la fois.

En conclusion, il semble que le produit d'addition du diazométhane sur l'isopropylidène -2 cyclobutanone c'est à dire la spiro Δ pyrazoline (III), soit peut stable et se décompose à la température normale en donnant le dérivé (IV) ce dernier en présence d'un excès de diazométhane se transforme en d'autres composés suivant le schéma réactionnel précédent. (Fig.24). Des lors suivant les concentrations en



SPECTRUM NO. _____

DATE _____



Structure *acetone*

SOURCE _____

STRUCTURE _____

PATH _____ mm

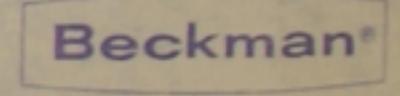
SOLVENT *CHCl₃*

CONCENTRATION _____

PHASE _____

COMMENTS _____

ANALYST _____



INFRARED SPECTROPHOTOMETER

diazométhane (CH_2N_2) on peut espérer isoler soit le composé (IV) (réaction équimoléculaire) soit le composé (VIII) (diazométhane en excès).

Il est cependant difficile d'éviter la formation des dérivés oxyraniques (V) (VII) et (IX) dans les conditions opératoires telles que nous les avons utilisées à moins que la réaction soit menée en présence d'acides forts du type LEWIS (BL_3 , AlCl_3) qui pourraient ainsi bloquer la nucléophilie de l'oxygène carbonyle et empêcher la cyclisation en oxyrane.

B) CYCLOADDITION DIPOLAIRE 1,3 DU DIAZOMETHANE SUR $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$

3 gr. de $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ solubilisés dans 20 ml d'éther absolue (anhydre) sont mélangés à une solution éthere de diazométhane (obtenue par décomposition de 35 gr. de N.Nicoboso N. méthyl urée par 100 ml de KOH dans 200 ml d'éther absolue). Le tout est abandonné à l'abri de la lumière pendant 5 jours. Après avoir chassé le solvant on obtient une huile qu'on a malheureusement pas pu étudier à cause d'un accident de laboratoire qui nous a fait perdre tout le produit de la réaction

C O N C L U S I O N

La synthèse de l'isopropylidene -2 cyclobutanone et de la diisopropylidene -2,4 cyclobutanone a été effectuée par condensation basique aux dépens du carbanion du dérivé cyclobutanonique. Ces deux dérivés étant fortement conjugués ont pu être utilisés comme dipôlarophile dans des cycloadditions dipolaires 1,3 avec le diazométhane (CH_2N_2) ; donnant ainsi des dérivés spiraniques relativement stables.

BIBLIOGRAPHIE

- u
- 1 - a. R. HUISGEN, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 1963, 2, 563 ;
Ibid. 1963, 2, 633.
b. R. HUISGEN, R. GRASHEY, J. SAUER dans "The Chemistry of Alkenes" Edit. S. PATAI, Interscience Publishers. N. Y. 1964, Chap. 11, p. 739.
c. J. JAZ dans "Chimie Organique" *Syntheses Organiques* Librairie Universitaire. *LOUVAIN*.
 - 2 - E. BUCHNER, *Ber.*, 1888, 21, 2637, Ibid, 1890, 23, 701
 - 3 - H. V. PECHMANN et E. BURKARD, *Ber.*, 1900, 33, 3590
 - 4 - I. LANGMIR, *J. Am. Chem. Soc.*, 1919, 41, 1546 ; 1920 42, 285.
 - 5 - J. V. ALPHEN, *Rec. Trav. Chim.*, 1943, 62, 210.
 - 6 - R. HUISGEN, a - *Angew. Chem.*, 1963, 75, 604
b - Ibid, 1963, 75, 742
 - 7 - R. HUISGEN, *Bull. Soc. Chim.* 1965, 3432.
 - 8 - H. PAUL, I. LANGE et A. KAUSMANN, *Ber.*, 1965, 98, 1789
 - 9 - G. LEROY, (Université de LOUVAIN, BELGIQUE) Communication personnelle.
 - 10- a. J. HAMELIN, R. CARRIE, *Bull. Soc. Chim.*; 1968, 2513
b. Ibid, 1968, 2521
c. R. DANION BOUGOT, R. CARRIE, *Bull. Soc. Chim.*, 1968, 2526, ; Ibid, *C. R. Acad. Sci.*, 1968, 266, 645.
d. D. E. Mc GREER, R. S. Mc DANIEL, M.G. VINJE, *Canad. J. Chim.*, 1965, 43, 1389.
 - 11- W. E. HAUFORD, J. C. SAUER, *Org. Réactions*, Ed. Adams, J. WILEY & Sons, N. Y. (1962, Vol. III, 108.
 - 12- R. N. LACEY, *Advances in Organic Chemistry : Methods and Results*, Ed. R. A. , Interscience Publishers, N.Y 1960, Vol. 2, 213

- 13- R. N. LACEY, The Chemistry of Alkè nes, S. PATAI, 1961
Intersciences Publishers 1964.
- 14- N. KISHNER, J. Soc. Phys. Chim. Russe, 1905, 37,
106 et 1907, 39, 922 ; Chem Zbl, 1905, 1220 et
1908, p. 123.
- 15- W. SHAND JR, V. SCHOMAKER et J. RODNEY FISCHER, J.
Amér. Chem. Soc. 1944, 66, 636.
- 16- J. M. CONIA, P. LERIVEREND et J. L. RIPOLL; Bull.
Soc. Chim, 1961, 1803.
- 17- J. COLONGE et D. JOLY, Ann. Chim., 1943, 18, 306 et
C. R. Acad. Sci. , 1943, 217, 249.
- 18- W. H. URRY et D. J. TRECKER J. Amér. Chem. Soc., 1962
84, 118.
- 19- W. H. URRY et D. J. TRECKER et D. A. WINEY, Tetrahe-
dron Letters, 1962, 14, 609.
- 20- T. CURTIUS et G. GRANDEL, J. Prak. Chem., 1916, 94,
339.
- 21- C. BEARD et A. BURGER J. Org. Chem., 1961, 26, 233
et 1962, 27, 1647.
- 22- D. A. SEMENOW, E. F. COX et J. D. ROBERTS. J. Amér.
Chem. Soc., 1944, 66, 636.
- 23 N. J. TURRO, W. B. HAMMOND, J. Amér. Chem. Soc., 1966,
88, 3672.
- 24- J. M. CONIA et J. P. SANDRE, Bull. Soc. Chim., 1963,
140, 744 - 750.
- 25- N. J. DEMJANOV, M DOJARENKO, Ber., 1922, 55, 2737.
- 26- J. M. CONIA et J. P. SANDRE, Bull. Soc. Chim., 1963,
140, 744.
- 27- VOGEL Practical Organic Chemistry Ed. 1966, p. 969.
- 28- VOGEL Pratical Organic Chemistry Ed. 1966, p. 372.
- 29- K. FREI et Hs. H. GUNTARD, J. Mol. Spectroscopy,
1960, 5, 218.
- 30- R. ZBINDEN et H. K. HALL Jr, J. Amér. Chem. Soc.,
1960, 82, 1215.

- 31- J. M. CONIA et J. P. SANDRE, Bull. Soc. Chim., 1963,
140, 750.
- 32- J. M. CONIA, Bull. Soc. Chim. 1966, 1, 121.
- 33- J. M. CONIA, Angew. Chem. 1968, 7, 8, 576.
- 34- M. T. ROGERS, J. Amér. Chem. Soc. 1947, 69, 2544.
- 35- C. F. ALLEN, T. J. DAVIS, D. W. STEWART, J. Org. Chem.
1957, 22, 1291.

