

TRANSPOSITION THERMIQUE DES CÉTONES  $\alpha$ -ALLYL  $\beta\gamma$ -ÉTHYLENIQUES

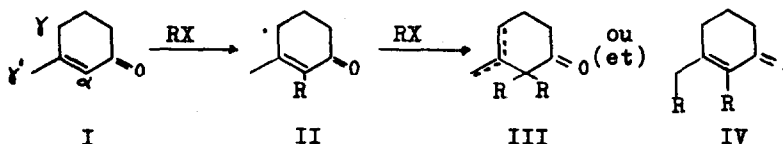
J.M. Conia et A. Sandré-Le Craz

Laboratoire de Chimie Organique II, Faculté des Sciences de Caen

(Received 24 April 1962)

L'ÉTUDE de l'orientation dans l'alcoylation des cétones éthyléniques a permis de constater quelques anomalies dans le cas de l'allylation de certaines cyclénones.

Ainsi les cyclohexènonnes du type (I), c'est à dire possédant un méthyle en position  $\beta$ , conduisent toujours par monoalcoylation à la cétone  $\alpha$ -alcoylée  $\alpha\beta$ -éthylénique (II), suivant en cela la règle générale. Mais la dialcoylation de telles cétones (I) ou la monoalcoylation des alcoylcétones (II) conduisent à des dialcoylcétones dont la structure (III) ou (et) (IV) dépend du radical alcoyle.



Il a été montré, par exemple, que la dialcoylation de la méthyl-3 cyclohexène-2 one-1 (I) selon la méthode au t-amylate de sodium (introduction de la solution benzénique de t-amylate dans le mélange cétone + réactif alcoylant - suivie d'un chauffage à ébullition de quelques heures, puis lavage à l'eau et rectification sous vide) conduit:

(1) Dans le cas de la diméthylation, au mélange des deux cétones  $\alpha, \alpha$ -diméthylée  $\beta\gamma$ -éthylénique (III) ( $R = \text{CH}_3$ ) et  $\alpha\gamma'$ -diméthylée  $\alpha\beta$ -éthylénique (IV) ( $R = \text{CH}_3$ ), la deuxième prédominant.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> J.M. Conia et A. Le Craz, Bull. Soc. Chim. 1929 (1960).

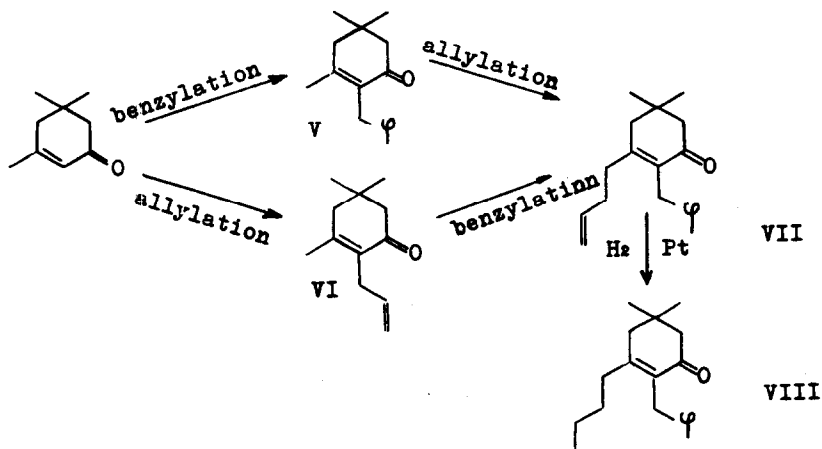
<sup>2</sup> Travaux à paraître. J.M. Conia et A. Sandré-Le Craz.

(2) Dans le cas de la dibenzylation, à la seule cétone  $\alpha,\alpha$ -dibenzylée  $\beta\gamma$ -éthylénique (III) ( $R=CH_2-C_6H_5$ ), pour laquelle la double liaison était supposée être endocyclique.<sup>3,4</sup>

(3) Dans le cas de la diallylation, à la seule cétone  $\alpha\gamma'$ -diallylée  $\alpha\beta$ -éthylénique (IV) ( $R=CH_2-CH=CH_2$ ).<sup>1</sup>

La différence entre la dibenzylation (purement  $\alpha\alpha$ ) et la diallylation (purement  $\alpha\gamma'$ ) apparaît a priori curieuse.

Une autre anomalie a été constatée récemment (2): la monoallylation de l' $\alpha$ -benzylisophorone (V) et la benzylation de l' $\alpha$ -allylisophorone (VI) (l'alcoylation étant conduite selon le procédé habituel, c'est à dire notamment les produits d'alcoylation étant isolés par rectification) conduisent avec de bons rendements à une seule et même cyclohexènone conjuguée (VII)  $\nu_{C=O}$ :  $1665\text{ cm}^{-1}$ , comportant un groupe allyle  $\delta_{C-H}$ :  $915$  et  $1000\text{ cm}^{-1}$  et un groupe benzyle et qui est  $\alpha\beta$ -disubstituée ( $\lambda_{\max}^{EtOH}$ :  $247-248\text{ m}\mu$  ( $13.000$ ),  $Eb_{13}$ :  $200-203^\circ$ , dinitro-2,4 phénylhydrazone F:  $142^\circ$ ).



La structure (VII) a été prouvée par synthèse univoque de la benzyl-2

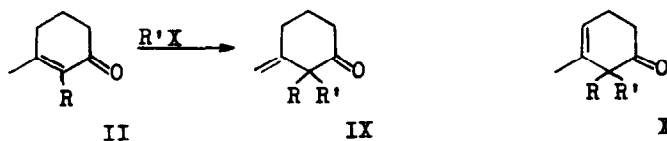
<sup>3</sup> J.M. Conia, Bull. Soc. Chim. 690 (1954).

<sup>4</sup> J.M. Conia et C. Névot, Bull. Soc. Chim. 493 (1959).

butyl-3 diméthyl-5,5 cyclohexène-2 one-1 (VIII), qui s'est révélée identique au produit obtenu par hydrogénation partielle de (VII) ( $E_{b_{11}}$ :  $195^{\circ}$ ,  $\nu_{C=O}$ :  $1660\text{ cm}^{-1}$ ,  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ :  $247\text{ m}\mu$  (15.000), dinitro-2,4 phénylhydrazone F:  $125^{\circ}$ ).

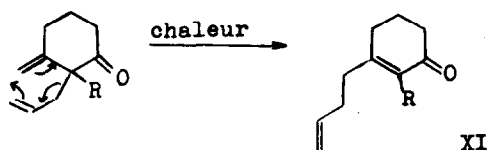
Nous sommes en mesure de fournir maintenant l'explication de ces anomalies:

(1) Dans l' $\alpha$ -alcoylation des méthyl-3 alcoyl-2 cyclohexène-2 ones-1, la migration  $\alpha\beta \rightarrow \beta\gamma$  de la double liaison se fait en position exocyclique et non endocyclique.



Par exemple les cétones obtenues dans la dibenzylation des cyclohexénones du type (I) ont la structure (IX) et non pas la structure isomère à double liaison endocyclique (X) ( $R=R'=\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$ ) qui a été proposée précédemment.<sup>3</sup> Ceci ressort nettement de leur spectre de RMN qui montre la présence de deux protons oléfiniques et l'absence de protons d'un  $\text{CH}_2$  lié à une double liaison.

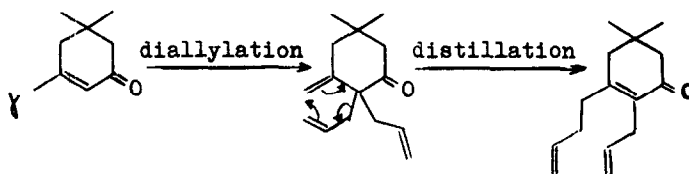
(2) Les cétones du type (IX), pour lesquelles R ou R' est un groupe allyle, donnent lieu à une transposition thermique analogue à la transposition de Cope, conduisant à une cyclohexénone conjuguée du type (XI).



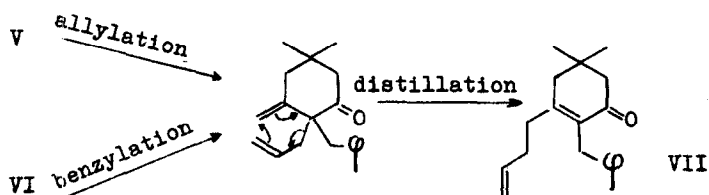
Cette transposition se fait en quelques minutes à  $180\text{-}200^{\circ}$ , quelques heures à  $150^{\circ}$  et quelques jours à  $100^{\circ}$ . Elle apparaît donc pendant la distillation du mélange cétonique, opération presque toujours nécessaire pour l'isolement des alcoylcétones.

Tout se passe donc comme si l'allylation d'une cyclohexénone du type (II) se faisait exclusivement sur le carbone exo ( $\gamma'$ ), alors qu'elle a lieu surtout en  $\alpha$  et que c'est un réarrangement thermique qui provoque le déplacement du groupe allyle en position  $\gamma'$ .

La diallylation de l'isophorone par exemple, apparaît alors très claire. La cétone brute obtenue en utilisant deux équivalents de t-amylate de sodium et de bromure d'allyle par rapport à l'isophorone, en conduisant la réaction dans le mélange éther benzène et en distillant sous vide le solvant après lavage à l'eau, a bien la structure  $\alpha, \alpha$ -diallylée  $\beta\gamma'$ -éthylénique ( $\nu_{C=O}$ :  $1710 \text{ cm}^{-1}$ ). Il est facile de suivre à l'infrarouge les modifications qu'elle subit lorsqu'elle est chauffée à diverses températures. La distillation soignée au vide de la trompe Eb<sub>9</sub>:  $142^\circ$ ,  $144^\circ$  la transforme entièrement en la  $\alpha\gamma'$ -diallylisophorone ( $\nu_{C=O}$ :  $1665 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ :  $248 \text{ m}\mu$  (14.000), dinitro-2,4 phénylhydrazone F:  $82^\circ$ , dont la structure à déjà été établie (1).



De même, la benzylation de l' $\alpha$ -allylisophorone (V) et l'allylation de l' $\alpha$ -benzylisophorone (VI) conduisent à la même cétone  $\alpha$ -allyl  $\alpha$ -benzyl  $\beta\gamma'$ -éthylénique qu'on peut isoler à l'état brut en distillant sous vide le solvant, après lavage à l'eau, comme ci-dessus:  $\nu_{C=O}$ :  $1707 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C=C}$ :  $1645 \text{ cm}^{-1}$ .



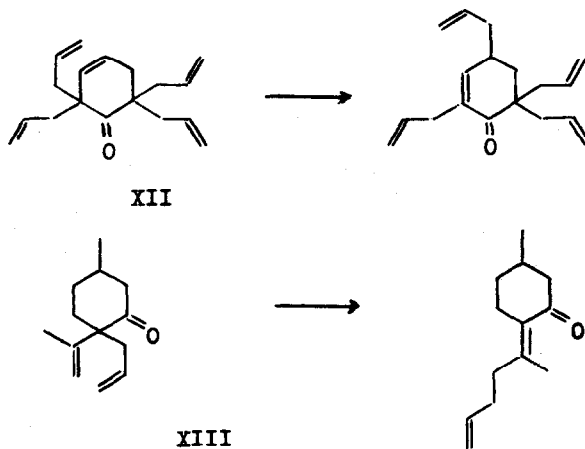
Par distillation, cette cétone est transformée en  $\alpha$ -benzyl  $\gamma'$ -allyl-isophorone (VII)  $Eb_{13}$ : 200-203°,  $\lambda_{\max}^{EtOH}$ : 247-248  $m\mu$  (13.000) dinitro-2,4-phénylhydrazone F: 142°.

Par réduction catalytique partielle, celle-ci est bien transformée en la cétone (VIII) identique à la benzyl-2 butyl-3 diméthyl-5,5 cyclohexène-2 one-1 de synthèse univoque  $Eb_{11}$ : 195°,  $\nu_{C=O}$ : 1660  $cm^{-1}$ ,  $\lambda_{\max}^{EtOH}$ : 247  $m\mu$  (15.000), dinitro-2,4-phénylhydrazone F: 125°.

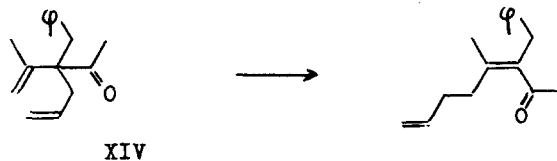
Cette transposition thermique apparaît générale chez les cétones  $\alpha$ -allyl  $\beta\gamma$ -éthyléniques.



Nous l'avons constatée aussi, par exemple sur la tétraallyl-2,2,6,6 cyclohexène-3 one (XII) obtenue par tétraallylation de la cyclohexène-2 one<sup>5</sup>



<sup>5</sup> J.M. Conia et A. Le Craz, Bull. Soc. Chim. 1934 (1960).



- sur l'allyl-2 isopropényl-2 méthyl-5 cyclohexanone (XIII) obtenue par allylation de la pulégone<sup>6</sup> - sur la benzyl-3 allyl-3 méthyl-4 pentène-4 one-2 (XIV) obtenue par benzylation puis allylation de l'oxyde de mésityle.<sup>2</sup>

L'étude U.V. et I.R. des cétones brutes et des mêmes cétones chauffées quelques minutes à 180-200<sup>0</sup> ou distillées sous des pressions convenables, montre qu'elles subissent également la transposition ici décrite, conduisant vraisemblablement aux cétones isomères  $\gamma$ -allyl  $\alpha\beta$ -éthyléniques.

<sup>6</sup> J.M. Conia, Bull. Soc. Chim. 943 (1954).