

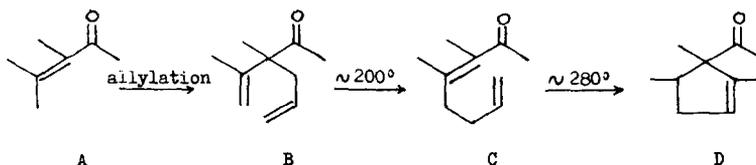
TRANSPOSITIONS THERMIQUES DE DIENONES

Jean-Marie CONIA et Pierre LE PERCHEC  
Laboratoire de Chimie Organique II,  
Faculté des Sciences de CAEN.

(Received 21 July 1964)

Il a été montré récemment que les cétones  $\beta$ - $\gamma$ -éthyléniques (B), comportant en position  $\alpha$  à la fois un groupement alcoyle quelconque et un groupe allylique, aisément obtenues par allylation des cétones  $\alpha$ - $\beta$ -éthyléniques tautomérisables (A), donnent, par chauffage vers  $200^\circ$ , une transposition du type transposition de COPE, conduisant ainsi avec des rendements pratiquement quantitatifs aux cétones  $\alpha$ - $\beta$ , $\epsilon$ - $\zeta$ -diéthyléniques (C)<sup>1,2</sup>.

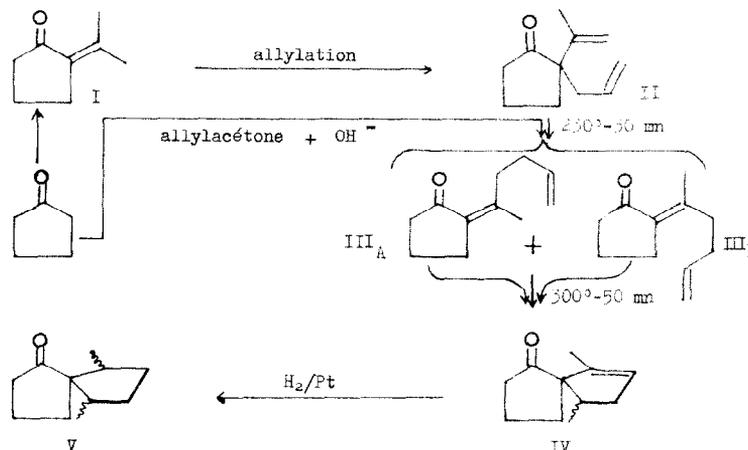
Une telle transposition thermique revient à faire sur les cétones (A) une allylation en  $\gamma$ . Elle a été appliquée à la synthèse de différents types de cétones, et notamment à la création en position 3 d'une cyclohexène-2 one-1, d'une chaîne à 4 carbones  $\omega$ -éthylénique<sup>3</sup>.



Le caractère général de la transposition thermique (B)  $\rightarrow$  (C) a été constaté<sup>1,2</sup>. Les complications rencontrées dans les travaux à ce sujet sont maintenant élucidées ; ces travaux ont permis de mettre en évidence

une deuxième transposition thermique qui apparaît à une température de quelques dizaines de degrés au-dessus de la première et conduit à des cyclopenténylcétones non conjuguées du type (D).

Quelques exemples de transposition (B)→(C)→(D) sont donnés ci-après dont l'un, exposé en détails, étudie notamment la stéréochimie des produits obtenus.



L'allylation de l'isopropylidène-2 cyclopentanone (I) par la méthode habituelle au t-amylate de sodium (voir par exemple <sup>4</sup>) donne l'allyl-2 isopropényl-2 cyclopentanone (II)<sup>5</sup>; Rdt  $\sim 50\%$ ; Eb<sub>1,8</sub> 63°;  $n_D^{21,2}$  1,4839;  $\nu_{\text{film}}$  1735  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  1640  $\text{cm}^{-1}$  et bandes attendues à 3075, 1 000, 910 et 895  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\lambda_{\text{max}}$  302 m $\mu$  (14)<sup>6</sup>; son spectre de RMN<sup>7</sup> indique bien cinq protons oléfiniques (massif de 4 à 5,3 culminant à 5,2) et un signal  $\text{CH}_3$  à  $\tau$  8,22; DNPH F 62°.

Le chauffage de (II) en tube scellé à  $230^\circ$  pendant 50 mn donne quantitativement un mélange de deux cétones (III<sub>A</sub>) et (III<sub>B</sub>) Eb<sub>1,3</sub> 113-114°, séparables

par CPV<sup>a</sup> sur colonne Jcon Polar de 6 m à 180°; les spectres IR de (III<sub>A</sub>) et (III<sub>B</sub>) sont très proches :  $\nu_{\text{C=O}}^{\text{film}} 1700 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{C=C}} 1655$  et  $1620 \text{ cm}^{-1}$  et bandes à  $995$  et  $905 \text{ cm}^{-1}$  ((III<sub>A</sub>) présente une bande à  $8200 \text{ cm}^{-1}$  absente dans (III<sub>B</sub>)); (III<sub>A</sub>) a  $\lambda_{\text{max}} 249 \text{ m}\mu$  (7650) et  $350 \text{ m}\mu$  (49,5),  $354 \text{ m}\mu$  (50); (III<sub>B</sub>) a  $\lambda_{\text{max}} 248 \text{ m}\mu$  (7900) et  $341 \text{ m}\mu$  (40),  $356 \text{ m}\mu$  (42). La DNPH de (III<sub>A</sub>) fond à  $120-125^\circ$ , ( $\lambda_{\text{max}} 293 \text{ m}\mu$  (23700)); la DNPH de (III<sub>B</sub>) fond à  $162^\circ$  ( $\lambda_{\text{max}} 291 \text{ m}\mu$  (23400)).

Les spectres de RMN de (III<sub>A</sub>) et (III<sub>B</sub>) sont en accord avec les structures, accusant notamment trois protons oléfiniques seulement culminant à  $\delta,00$  pour (III<sub>A</sub>) et  $\delta,92$  pour (III<sub>B</sub>); mais de plus le signal du méthyle dans l'un et l'autre permet la détermination de leur structure précise : celui de (III<sub>A</sub>) apparaissant à  $\tau 8,21$ , celui de (III<sub>B</sub>) (plus proche du C=O et dans son plan) pointé comme prévu à champ plus faible  $\tau 7,88$ . (On notera que les signaux des méthyles de (I) sont à  $\tau 8,21$  et  $\tau 7,87$ ).

On remarquera que : 1°/ La condensation alcaline de cyclopentanone et d'allylacétone nous a conduits également, à côté de cyclopentylidèncyclopentanone, au même mélange des cétones (III<sub>A</sub>) et (III<sub>B</sub>) Eb,  $112-115^\circ$  dont les constituants ont été identifiés par les mêmes procédés physiques que ci-dessus. - 2°/ L'hydrogénation en présence de platine Adams dans l'acide acétique du mélange des cétones (III<sub>A</sub>) et (III<sub>B</sub>), ou de l'une et l'autre séparément, a donné les deux cétones saturées diastéréoisomères (méthyl-2'pentyl)-2 cyclopentanones, séparables par CPV sur colonne de fluorosilicone-1265 à  $155^\circ$ , dont les spectres IR et UV sont superposables  $\nu_{\text{C=O}}^{\text{film}} 1736 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\lambda_{\text{max}} 299 \text{ m}\mu$  (27); celle qui est éluee la première donne une DNPH F  $104^\circ$ , l'autre une DNPH F  $108^\circ$ , dont le mélange fond dès  $89^\circ$ .

Le chauffage de (III<sub>A</sub>) ou de (III<sub>B</sub>), ou du mélange, ou de (II), en ampoule scellée à  $300^\circ$  pendant 50 mn conduit, à côté de quelques produits de coupure et d'une fraction inchangée de (III<sub>A</sub>) + (III<sub>B</sub>), à une cétone de transition vraisemblablement unique (un seul pic symétrique en CPV sur colonnes diverses) aisément isolée par CPV sur colonne Jcon Polar de 6 m à  $180^\circ$ ; la diméthyl-6,9 spiro [4,4]nonène-6 one-1 (IV);  $\nu_{\text{C=O}}^{\text{film}} 1735 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=C}}$  très faible, avec des bandes à  $\nu_{\text{C-H}} 3040 \text{ cm}^{-1}$  et  $\delta_{\text{C-H}} 790 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\lambda_{\text{max}} 309 \text{ m}\mu$  (52).

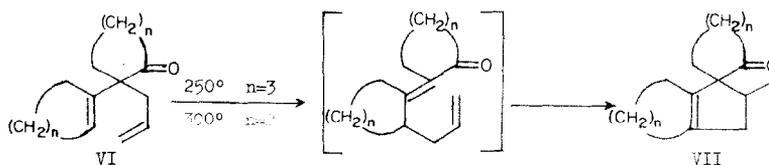
Le spectre de RMN est décisif pour confirmer la structure (IV) du produit formé : seul subsiste un proton oléfinique ( $\delta \tau 4,58$ ), alors qu'apparaît

un méthyle (doublet) à  $\tau$ 9,08 (J 6 cps) et qu'un méthyle lié au carbone d'une double liaison C=C est trouvé à  $\tau$ 8,50 (noter le déplacement vers les champs forts, par rapport aux méthyles de (III<sub>A</sub>) et (III<sub>B</sub>) situés, eux, dans le plan du carbonyle). (IV) donne une oxime F 101°.

L'hydrogénation catalytique de (IV) donne une cétone saturée vraisemblablement unique (un seul pic symétrique en CPV) : la diméthyl-8,9 spiro[4,4]nonanone-1 (V);  $\nu_{\text{C=O}}$  1735  $\text{cm}^{-1}$ , absence de bande à 3040 et 790  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\lambda_{\text{max}}$  307  $\text{m}\mu$  (26); en RMN, on constate un doublet (deux méthyles confondus) à  $\tau$ 9,09 (J 6 cps) indiquant une position vraisemblablement cis de ces deux groupes. (V) donne une oxime F 128°.

La double transposition (B) $\rightarrow$ (C) $\rightarrow$ (D) a été constatée également à partir des deux allylisopulégones stéréoisomères produits dans l'allylation de la d-pulégone; on obtient à partir de l'une ou (et) de l'autre, dans un premier temps (220°), le même mélange de deux cétones conjuguées analogues à (III<sub>A</sub>) et (III<sub>B</sub>), dans un deuxième temps (300°), presque quantitativement, les mêmes spirocétones stéréoisomères analogues à (IV) : les triméthyl-1,4,8 spiro[4,5]décène-1 ones-6.

De même le produit d'allylation (VI)(n=3) de la cyclohexenyl-2 cyclohexanone donne quantitativement par simple chauffage au reflux (250°) le produit de double transposition (VII)(n=3), l'isolement des cétones conjuguées



stéréoisomères intermédiaires étant difficile. (VI)(n=3) a  $E_{\text{b}, \text{O}, \text{s}}$  95°;  $\nu_{\text{C=O}}$  1700  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{C=C}}$  1650  $\text{cm}^{-1}$  et bandes à 3075, 3040, 1000, 910 et 800  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\lambda_{\text{max}}$  300  $\text{m}\mu$  (21); en RMN le massif de 4 protons oléfiniques culmine à 5,02. (VI) donne une oxime F 110°. - (VII)(n=3) a  $E_{\text{b}, \text{O}, \text{s}}$  78°;  $\nu_{\text{C=O}}$  1695  $\text{cm}^{-1}$ , toutes les bandes de double liaison C=C et  $\nu_{\text{C-H}}$  ont disparu en IR mais le spectre Raman donne une bande forte  $\nu_{\text{C=C}}$  1660  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\lambda_{\text{max}}$  206  $\text{m}\mu$  (61); le spectre de RMN indique à la fois l'absence de tout proton oléfinique et la naissance d'un doublet méthyle à  $\tau$ 9,20 (J 7 cps); (VII) donne une oxime F 128-129°.

Le produit d'allylation (VI)(n=2) de la cyclopentylidène-cyclopentano- ne subit les deux mêmes réarrangements successifs, les deux cétones conjuguées stéréoisomères intermédiaires étant cette fois décelables, car la température de 300° est ici nécessaire pour réaliser le deuxième et arriver à (VII)(n=2).

L'isomérisation de valence que constitue la première transposition (B)→(C) apparaît favorisée par la naissance de la conjugaison C=C-C=O. Quant à la deuxième transposition (C)→(D), elle est vraisemblablement due à une cycloaddition croisée, suivie de la rupture du cycle en C<sub>4</sub> du système bicyclo[2,1,1]hexane formé. C'est peut être un processus du même type qui, par irradiation du citral, conduit aux photocitrals A et B récemment signalés<sup>9</sup>.

On aperçoit l'intérêt de ces réarrangements en synthèse organique. L'étude de transpositions des mêmes types (B)→(C)→(D), à partir de systèmes diénoniques (B) très divers, est en bonne voie.

## REFERENCES

1. J.M. Conia et A. Sandré-Le Craz, Tetrahedron Letters, 12, 505 (1962).
2. J.M. Conia, Rec. Chem. Progr., 24, 55 (1963).
3. J.M. Conia et F. Rouessac, Bull. Soc. Chim., 1963 p 1925.
4. J.M. Conia, Bull. Soc. Chim., 1954 p. 943.
5. Les analyses de tous les produits nouveaux décrits dans ce texte ont donné des chiffres satisfaisants.
6. Les spectres UV des cétones dans l'isooctane ; ils accusent tous une structure fine dont seul le maximum principal est donné ; les spectres des DNPH en solution dans CHCl<sub>3</sub>.
7. Les spectres de RMN, dus à F. Hemmert (Strasbourg), ont été pris avec un Varian A-60 en solution dans CCl<sub>4</sub> avec le tétraméthylsilane comme référence interne, les signaux étant donnés dans l'échelle τ.
8. Les chromatogrammes ont été obtenus avec des Aerograph A 90 P et A 700, l'hydrogène étant utilisé comme gaz porteur.
9. R.C. Cookson, J. Hudec, S.A. Knight et B.R.D. Whitear, Tetrahedron, 1963, 19, p. 1995.