

LA REACTION DE SIMMONS  
ET LES CETONES  $\alpha,\beta$ -ETHYLENIQUES.

Jean-Marie CONIA et Jean-Claude LIMASSET  
Laboratoire de Chimie Organique II,  
Faculté des Sciences de CAEN.

(Received 15 July 1965)

La réaction de l'iodure de méthylène et du couple zinc-cuivre, sur les composés à doubles liaisons éthyléniques, connue sous le nom de réaction de SIMMONS, est une élégante méthode de synthèse des cyclopropanes (1). Elle a conduit à de nombreuses applications (2)(3)(voir les revues récentes de KIRKSE (4)) et à des tentatives d'interprétation faisant intervenir un mécanisme par "transfert de méthylène" (5) ou par addition de  $\text{ICH}_2\text{ZnI}$  à l'oléfine, suivie de l'élimination de  $\text{I}_2\text{Zn}$  (6).

Si la formation du cycle cyclopropanique a pu être obtenue à partir de composés éthyléniques, comportant des groupements fonctionnels tels que  $-\text{OH}$ ,  $-\text{Ac}$ ,  $-\text{COOR}$ , il n'a pas été signalé, à notre connaissance, d'applications heureuses aux cétones  $\alpha,\beta$ -éthyléniques.

Le but de cette communication est le simple exposé de quelques tentatives de préparation des cyclopropylcétones à partir des cétones  $\alpha,\beta$ -éthyléniques ; tentatives heureuses pour certains composés, négatives pour d'autres.

Nous avons constaté que la réaction de SIMMONS est applicable à certaines cétones  $\alpha,\beta$ -éthyléniques telles que la méthylvinylcétone, la benzylidène-acétone, qu'elle l'est aussi à la phorone où elle peut être répétée si le complexe obtenu dans le premier stade est hydrolysé et le produit réactionnel soumis à une deuxième réaction. Par contre, la réaction n'a pas eu lieu avec l'oxyde de mésityle, la pulégone, l'isophorone.

Cas de la méthylvinylcétone (I) :

Cette réaction constitue une bonne méthode de préparation de la méthylcyclopropylcétone :

Dans la suspension de couple zinc-cuivre, obtenue selon LE GOFF (7) à partir de 4 g de  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{-COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et 70 g de zinc (1 at. g) dans 200 ml d'éther anhydre, vigoureusement agitée, on introduit quelques gouttes de  $\text{I}_2\text{CH}_2$ , puis lorsque la réaction a démarré, on ajoute goutte à goutte, le mélange de 35 g de méthylvinylcétone (0,5 mole) et 161 g de  $\text{I}_2\text{CH}_2$  (0,6 mole) ; la réaction produit un léger reflux que l'on maintient, après addition, par chauffage pendant 48 heures au moins. Un complexe solide se dépose sur les parois dès les premières heures et va croissant. Après refroidissement, on reprend par de la glace et, si nécessaire, on chauffe un peu le mélange en agitant pour faciliter l'hydrolyse du complexe. Le mélange est filtré, la couche étherée est décantée, lavée à l'eau, séchée et distillée.

On isole environ 20 g (Rdt  $\sim$  50%) de méthylcyclopropylcétone (II)  $\text{Eb}_{760}$  : 110-112° identifiée par ses spectres IR et de RMN (12) semblables à ceux d'un échantillon authentique, et par sa DNP F : 152-153°C (littérature (8) : F : 154°C).

Cas de la benzylidène-acétone (III) :

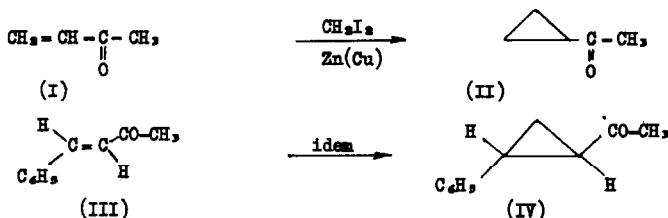
La même réaction, reproduite avec les proportions ci-dessus, donne ici la méthyl(phényl-2 cyclopropyl)cétone (IV) :  $\text{Eb}_4$  : 116°C (Rdt  $\sim$  40%).

$\nu_{\text{C=O}}^{\text{film}}$  : 1690  $\text{cm}^{-1}$  (disparition de la bande  $\nu_{\text{C=C}}$  de (III)) ;  $\lambda_{\text{max}}^{\text{isooctane}}$  : 274  $\mu$  (295) ; 267  $\mu$  (372) ; 260  $\mu$  (370).

Le spectre de RMN révèle la disparition des protons oléfiniques de (III) et l'apparition de multiplets : entre  $\delta$  : 2,70 et 1,85 culminant à 2,14, et entre  $\delta$  : 1,75 et 1,00 culminant à 1,60 et 1,23.

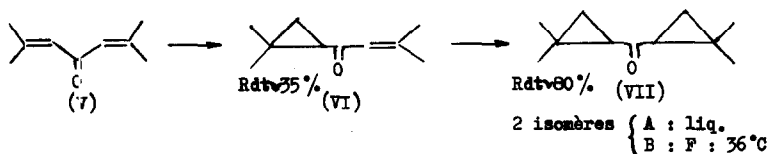
Semi-carbazone F : 140°C (la littérature (9) donne F : 140°C pour la semi-carbazone d'une cétone (IV) dont la stéréochimie n'est pas précisée).

La coupure à l'hypobromite du produit obtenu (IV) conduit au seul acide phényl-2 cyclopropane carboxylique trans F : 91°C (la littérature (10) donne F : 106-107°C pour le cis et F : 92-93°C pour le trans). L'obtention de la seule cyclopropylcétone trans montre ici la stéréospécificité de la réaction.



#### Cas de la phorone :

La même réaction conduite sur la phorone (V), même en utilisant un gros excès de réactif par rapport à la cétone, donne seulement la (diméthyl-2',2' cyclopropyl)-1 méthyl-3 butène-2 one-1 (VI) DNP F : 131-133°C. Mais en recommençant la réaction sur le produit réactionnel après hydrolyse, filtration, décantation, séchage et concentration, on aboutit aux deux bis(diméthyl-2,2 cyclopropyl)cétones (VII) isomères attendues (dl et méso), séparables par CPV, l'une liquide, l'autre solide (F : 36°C).



L'étude UV, IR et de RMN des cétones (V), (VI) et (VII<sub>A</sub>) et (VII<sub>B</sub>) ne laisse aucune ambiguïté sur leurs structures, sauf quant à la différenciation de (VII<sub>A</sub>) et (VII<sub>B</sub>) car leurs spectres de RMN sont pratiquement superposables et leurs spectres IR ne diffèrent que dans la région 1100-700 cm<sup>-1</sup>.

Cétones	$\lambda_{max}$ et $\nu_{C=O}$ et $\nu_{C=C}$ (film) isooctane	Signaux RMN en $\delta$ (ppm) (dans CCl <sub>4</sub> )
(V)	372 m $\mu$ ( $\epsilon$ : 71) 260 " ( $\epsilon$ : 25 500) 1664 cm <sup>-1</sup> (f) 1620 cm <sup>-1</sup> (F)	deux CH <sub>3</sub> à 1,86 deux CH <sub>2</sub> à 2,12 deux H oléfiniques à 5,92
(VI)	370 m $\mu$ ( $\epsilon$ : 74) 235 " ( $\epsilon$ : 23 500) 1667 cm <sup>-1</sup> (F) 1615 cm <sup>-1</sup> (F)	quatre CH <sub>2</sub> distincts à : 1,07 et 1,18 1,88 et 2,10 trois quadruplets d'aires 1,1,1 à 0,68, 1,15 et 1,72 un H oléfinique à 6,10
(VII <sub>A</sub> ) et (VII <sub>B</sub> )	291,5 m $\mu$ ( $\epsilon$ : 1,54) 1672 cm <sup>-1</sup> (F)	deux CH <sub>3</sub> à 1,05 deux CH <sub>2</sub> à 1,19 trois quadruplets d'aires 2,2,2 à 0,71, 1,14 et 1,88

L'interprétation des succès et des échecs dans les différents cas et l'élucidation du mécanisme nécessitent des travaux complémentaires actuellement en bonne voie ; différents facteurs semblent ici intervenir tels que l'activité du couple Zn-Cu et, pour la cétone éthylénique considérée, la tendance ou la difficulté (ou l'impossibilité) de la déconjugaison, la densité électronique au niveau de la double liaison et l'effet stérique en général.

REFERENCES

- (1) H.E. Simmons et R.D. Smith : J. Amer. Chem. Soc., 80, 5323 (1958)  
" " " " " 81, 4256 (1959) et  
U.S. Patent : 3074984, Janv. 22 (1963)
- (2) G. Wittig et K. Schwarzenbach : Liebigs Ann. Chem., 650, 1 (1961)  
G. Wittig et F. Winkler : Chem. Ber., 97, 2146 (1964)  
G. Wittig et F. Winkler : Liebigs Ann. Chem., 656, 18 (1962)
- (3) L. Vo Quang et P. Cadiot, Bull. Soc. Chim. Fr., 1965, 1525
- (4) W. Kirmse : "Carbene Chemistry" Academic Press, New-York et Londres (1964)  
W. Kirmse : Angew. Chem., 1, 1 (1965)
- (5) E.P. Blanchard et H.E. Simmons : J. Amer. Chem. Soc., 86, 1377 (1964)  
H.E. Simmons, E.P. Blanchard et R.D. Smith : J. Amer. Chem. Soc., 86  
1347 (1964)
- (6) H. Hoberg, Liebigs Ann. Chem., 656, 1 et 15 (1962)
- (7) E. Le Goff : J. Org. Chem., 29, 2048 (1964)
- (8) G.W. Cannon, R.C. Ellis et J. R. Leal : Org. Syntheses, 51, 74  
J. Wiley, Londres (1951)
- (9) H. Normant et G. Sturtz : Compt. Rend., 256, 1800 (1963)
- (10) A. Burger et W.L. Yost : J. Amer. Chem. Soc., 70, 2198 (1948)
- (11) Les analyses des produits nouveaux décrits dans ce texte ont donné des chiffres satisfaisants.
- (12) Les chiffres de mesures spectrales se rapportent à des produits chromatographiquement purs (CPV).

Les spectres IR ont été pris sur des échantillons purs, sans solvant ((F) bande forte, (f) bande faible). Les spectres UV sont donnés en solution dans l'isooctane. Les spectres de RMN ont été pris en solution 10% dans CCl<sub>4</sub>, avec un Varian A-60, les déplacements chimiques étant donnés en  $\delta$  (ppm) avec (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Si ( $\delta$  = 0) comme référence interne.