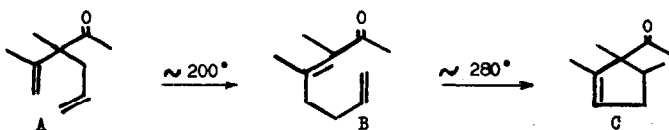


LA CYCLISATION THERMIQUE
DES CÉTONES $\alpha\beta, \epsilon\zeta$ -DIÉTHYLENIQUES

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

(Received 28 July 1965)

Il a été montré récemment (1) que la transposition, du type transposition de Cope, que subissent vers 200-220° les cétones $\beta\gamma$ -éthyléniques comportant en α un groupe alcoyle quelconque et un groupe allylique (A)(2), peut être suivie, vers 280°, d'une cyclisation des cétones $\alpha\beta, \epsilon\zeta$ -diéthyléniques (B) ainsi formées, en cyclopenténylcétones (C).



Cette communication relate l'étude de la cyclisation thermique de cétones diverses du type B, qui a permis d'en déterminer les conditions structurales, d'en préciser la stéréochimie et par là même d'en élucider le mécanisme ; les limites dans les applications de cette cyclisation thermique $B \rightarrow C$ aux voies de synthèse en découlent.

La plupart des cétones B ont été préparées à partir des cétones A correspondantes, par chauffage vers 200° ; la transposition $A \rightarrow B$ apparaît en effet très générale et, à partir d'une quinzaine de cétones A jusqu'ici étudiées, on a obtenu chaque fois les cétones B correspondantes avec un rendement pratiquement quantitatif.

Quant à la cyclisation thermique des cétones $\alpha\beta$, α,β -diéthyléniques B en cyclopentéylcétones correspondantes C, on va voir qu'elle apparaît liée à une double condition : l'énolisation du système énone : —CH—C=C—CO en énol vinylique —C=C—C—OH , dont la géométrie est telle qu'elle permet l'approche et le parallélisme des deux doubles liaisons $\alpha\text{C=C—OH}$ et $\beta\text{C=C}$, donc une géométrie cis pour la double liaison intermédiaire $\gamma\text{C=C}$ de cet énol. D'autre part, on va constater que la cyclisation est stéréospécifique, la liaison $\alpha\text{C—CO}$ de la cétone C et le méthyle apparu —CH—CH , assumant la configuration cis.

Ces constatations résultent d'une série de tentatives de cyclisation thermique de cétones B très diverses, dont les lignes ci-après relatent quelques résultats.

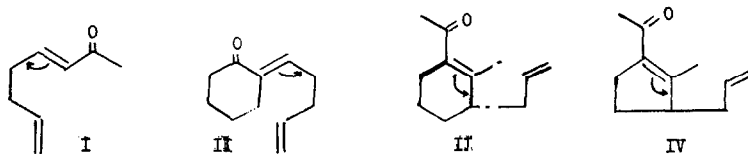
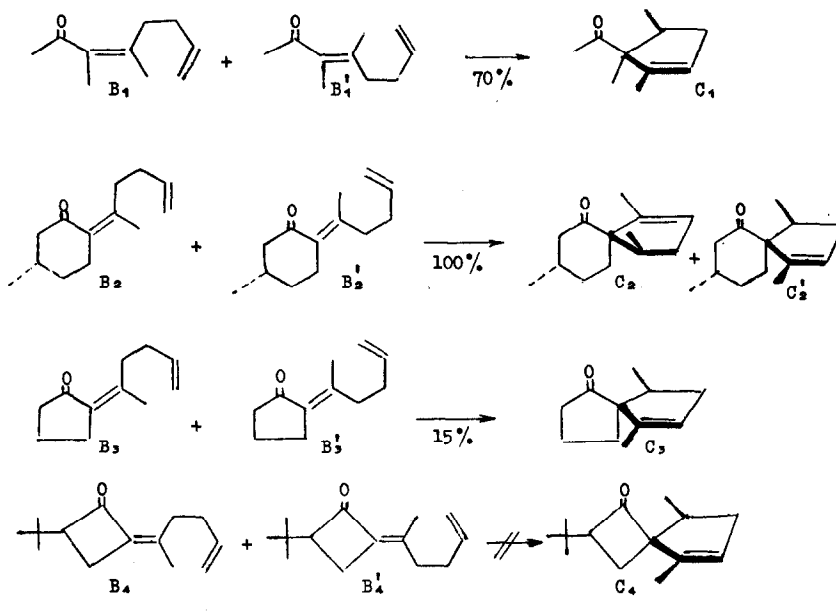
La Table ci-après montre, par exemple, les transpositions subies par une cétone $\alpha\beta$, α,β -diéthylénique aliphatique et trois cétones cycliques de structure similaire dont les cycles sont respectivement de six, cinq et quatre carbonnes.

Les cétones B de la Table, (en réalité le mélange B + B', des deux stéréoisomères au niveau de la double liaison $\alpha\beta$), ont été obtenues par transposition, vers 200–220°, du type transposition de Cope, des cétones A convenables :

- les deux diméthyl-3,4 octadiène-3,7 ones-2, B₁ et B'₁, par chauffage du produit de méthylation et d'allylation de l'oxyde de mésityle.
- les deux (méthyl-1' pentène-4' ylidène)-2 méthyl-5 cyclohexanones, B₂ et B'₂, par chauffage de l'une ou l'autre des deux cétones épimères, indifféremment, nées de l'allylation de la d-pulégone.
- les deux (méthyl-1' pentène-4' ylidène)-2 cyclopentanones, B₃ et B'₃, par chauffage du produit d'allylation de l'isopropylidèncyclopentanone (voir (1))
- les deux (méthyl-1' pentène-4' ylidène)-2 t-butyl-4 cyclobutanones, B₄ et B'₄, par chauffage du produit d'allylation de t-butyl-4 isopropylidène-2 cyclobutanone (voir (3)).

T A B L E

Cyclisation thermique de cétones $\alpha\beta,\epsilon\zeta$ -diéthyléniques par chauffage à 250-300° en tubes Pyrex scellés, pendant le temps convenable (20-60 mn) (les rendements indiqués impliquent la disparition totale de la (ou les) cétone de départ).



Les conditions optimales de chauffage (en tube scellé - verre Pyrex) : température, durée et importance de l'échantillon, ont été grossièrement déterminées dans chaque cas pour obtenir le maximum de produit cyclisé. (4),(5),(6).

Les cétones B_1 (DNP F = 108° ; $\lambda_{\text{max}}^{\text{HCl}}$: 371 μ (20 800)) et B_2 (DNP F = 77° ; $\lambda_{\text{max}}^{\text{HCl}}$: 382 μ (22 400)) sont cyclisées, par chauffage à 300° pendant 50 minutes, via la cétone de déconjugaison (DNP F = 77° , $\lambda_{\text{max}}^{\text{HCl}}$: 365 μ (15 000)), en une cétone unique : le triméthyl-1,2,3 acétyl-2 cyclopentène-3 (C_4), avec un rendement de 70% : $\nu_{(\text{C-H})(=\text{C-H})}$ 3040 cm^{-1} , $\nu_{(\text{C=O})}$ 1700 cm^{-1} , $\nu_{(\text{C=C})}$ 1650 cm^{-1} (bande très faible) et $\delta_{(\text{C-H})(\text{C-C-H})}$ 800 cm^{-1} ; λ_{max} 294 μ (84) et 301 μ (80) ; δ_{CH_3} : 0,98 ppm (d)(J 7 cps) ; 1,14 ppm (s) ; 1,67 ppm (s) ; 2,0 ppm (s) ; et un proton oléfinique à δ 5,8 ppm. Oxime F : 82°.

Par hydrogénation catalytique, C_4 donne une cétone saturée unique dont le spectre de RMN montre que le méthyle en 3, né de la réduction de la double liaison, donne un doublet, mal résolu, mais plus ou moins confondu avec celui du méthyle en 1 préexistant, et ce à δ 0,88 ppm, ce qui implique la stéréochimie cis pour ces deux méthyles par rapport à l'acétyle (voir publication suivante), donc la stéréochimie cis du méthyle CH_3 -CH- de C_4 par rapport à son groupe acétyle.

Les cétones B_3 et B_4 indifféremment, donnent quantitativement par chauffage à 300° pendant 20 minutes, les deux cétones stéréoisomères de cyclisation, séparables par CPV ; les triméthyl-1,4,8 spiro[4.5]décène-1 ones-6 (C_2 et C_3) ;
 - la 1ère (60%) : $\nu_{(\text{C=O})}$ 1695 cm^{-1} , $\nu_{(\text{C=C})}$ très faible à 1650 cm^{-1} , $\nu_{(\text{C-H})(=\text{C-H})}$ 3040 cm^{-1} , $\delta_{(\text{C-H})(\text{C-C-H})}$ 790 cm^{-1} ; λ_{max} 289 μ (47) ; δ_{CH_3} : 0,99 ppm (d)(J 3,5 cps) ; 0,74 ppm (d)(J 7,5 cps) ; 1,64 ppm (s), et $\delta_{(\text{C-H})}$ (un proton) à 5,22 ppm ; Oxime F = 146°.

- la 2ème (40%) ; bandes caractéristiques IR comme pour la lère ;
 λ_{\max} 299 m μ (49) ; δ_{CH_2} : 0,97 ppm (d)(J 7 cps) ; 0,80 ppm (d)(J 7 cps) ;
 1,70 ppm (s) ; et $\delta_{\text{(=C-H)}}$ (un proton) à 5,27 ppm ; Oxime F = 84°.

L'hydrogénation catalytique du mélange des deux cétones C₂ et C₂¹
 conduit à une cétone saturée unique, la triméthylspirodécane correspondante :
 Oxime F = 111°5.

Les cétones B₂ et B₂¹ donnent par chauffage à 300° pendant 50 mn
 une seule cétone C₂, déjà décrite (4), avec un rendement de 15% seulement.
 Par hydrogénation catalytique C₂ donne une seule cétone saturée dont les
 méthyles (deux doublets confondus à δ 0,91 ppm (J 6 cps)) sont vraisemblable-
 ment en cis l'un par rapport à l'autre.

Quant aux cétones B₄ et B₄¹, elles n'ont pu être cyclisées, les
 différents essais de thermolyse ayant nécessité des températures atteignant
 300° mais n'ayant conduit qu'à des produits de dégradation.

On voit que les rendements en produit de cyclisation thermique
 sont fonction de la taille du cycle ; qu'ils décroissent lorsqu'on passe
 de C₆ à C₅ ; qu'ils deviennent nuls avec C₄, sans que cela soit dû à une
 fragilité particulière du cycle C₄ ; qu'ils sont, pour les cétones diéthy-
 léniques aliphatiques, intermédiaires de ceux obtenus avec C₆ et C₅.

D'autre part, on peut remarquer que les cétones du type B examinées
 ci-dessus, ont toutes un substituant en β et une structure telle qu'apparais-
 sent faciles l'approche et le parallélisme des doubles liaisons $\epsilon\zeta$ et $\epsilon\eta$
~~C_{\alpha}-C_{\beta}~~. D'où l'intérêt de soumettre à la cyclisation thermique des cétones ne
 comportant pas ces particularités.

Ont donc été préparées des cétones $\alpha\beta$, $\epsilon\zeta$ -diéthyléniques non
 substituées en β , telles que l'octadiène-3,7 one-2 (I) Eb₁₂ : 93-95° ;
 DNP F = 101°, par action de CH₂=CH-CH₂-CH₂MgBr sur la N-diéthylamino-4
 butène-3 one-2 et la pentène-4' ylidène-2 cyclohexanone (II) Eb₁₂ : 72-74°,
 DNP F = 100°, par action du même magnésien sur la pyrrolidinométhylène-2
 cyclohexanone.

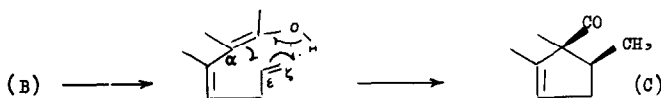
De même ont été préparées des cétones $\alpha\beta,\epsilon\zeta$ -diéthyléniques dont la géométrie au niveau de la double liaison centrale, empêche toute approche du carbonyle par la double liaison terminale, telles que les méthyl-2 allyl-3 acétyl-1 cyclohexène-1 (III) et -cyclopentène-1 (IV). La cétone (III), DNP F = 78° et l'homologue inférieur (IV), DNP F = 106° ont été obtenus, plus ou moins accompagnés de la cétone déconjugée, par chauffage des acétyl-1 méthyl-2 allyl-1 cyclènes-2 vers 200° (transposition de Cope).

Par chauffage à 300° et au-dessus, aucune de ces cétones (I), (II) (III) et (IV) ne donne lieu à la cyclisation ; en dehors de la naissance de produits de dégradation, on constate seulement la déconjugaison de ces cétones.

La double liaison $\beta\gamma$ née de la déconjugaison de (I) et (II) est vraisemblablement de géométrie *trans* ; l'absence de substituant en β est probablement responsable de la difficulté de son passage à la géométrie *cis* nécessaire pour que la cyclisation ait lieu. Quant à la double liaison $\beta\gamma$ née de la déconjugaison de (III) et (IV), elle reste endocyclique (RMN), et la structure du produit formé interdit aussi la cyclisation.

Il apparaît donc que la cyclisation thermique des cétones $\alpha\beta,\epsilon\zeta$ -diéthyléniques du type B en cyclopenténylcétones du type C : 1°) s'opère par une déconjugaison préalable $\alpha\beta \rightarrow \beta\gamma$, 2°) nécessite pour la cétone déconjugée une géométrie permettant l'approche et le parallélisme de la double liaison terminale et de la double liaison énole $\text{---}\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{---OH}$, 3°) est stéréospécifique.

Tous ces résultats sont en accord avec un mécanisme cyclique concerté à six centres avec transfert d'un hydrogène d'énole sur le carbone ϵ et naissance d'une liaison entre les carbones α et ϵ .



REFERENCES

- (1) J.M. CONIA et P. LE PERCHEC , Tetrahedron Letters, 39 , 2791-2795 (1964)
- (2) J.M. CONIA et A. SANDRE LE CRAZ, Tetrahedron Letters, 12 , 505 (1962)
- (3) J.M. CONIA et J. SALAUN, Bull. Soc. chim., sous presse
- (4) Les analyses de tous les produits nouveaux décrits ici ont donné des chiffres satisfaisants.
- (5) Discussions et chiffres de mesures spectrales de ce texte se rapportent à des produits chromatographiquement purs (CPV).
- (6) Les spectres de RMN ont été pris avec un Varian A-60, en solution 7% dans CCl₄ ; les déplacements chimiques sont donnés en δ (ppm) avec Me₄Si ($\delta=0$) comme référence interne (s. singulet)(d. doublet). Les spectres IR ont été pris sur des échantillons purs, sans solvant, les spectres UV en solution dans l'isooctane, sauf cas particulier, auquel cas le solvant est mentionné dans le texte.