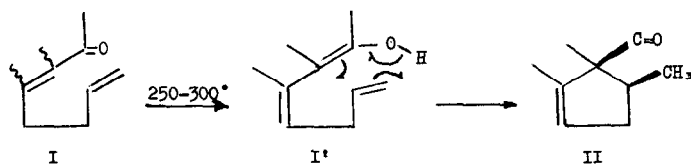


LA CYCLISATION THERMIQUE
DES CETONES α - ζ -ETHYLENIQUES

Francis ROUESSAC et Jean-Marie CONIA
Laboratoire de Chimie Organique II
Faculté des Sciences de Caen.

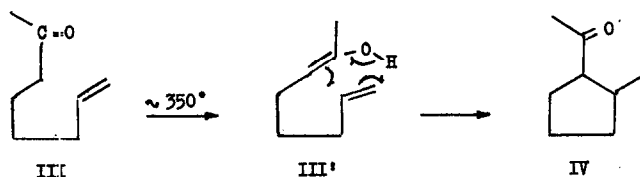
(Received 28 July 1965)

Dans la précédente communication, ont été rapportés quelques exemples de transpositions thermiques (250° - 300°) de cétones α - ζ -di-éthyléniques (I) en cyclopenténylcétones (II). La détermination des conditions structurales nécessaires ou favorables et la mise en évidence de la stéréochimie *cis* de cette cyclisation ont permis de formuler un mécanisme (I') mettant en jeu un transfert d'hydrogène de l'énol vinylique sur le carbone ζ , concerté avec la fermeture d'un cycle cyclopentène.

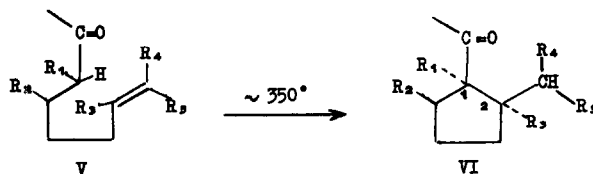


Une confirmation de ce processus et l'intérêt d'un tel type de cyclisation thermique apparaissent dans son extension aux cétones α - ζ -éthyléniques du type III.

Comme prévu, ces cétones monoséthyléniques (III) sont cyclisées en cyclopentylcétones (IV), à une température légèrement supérieure ($\sim 350^\circ$), et ce avec des rendements pratiquement quantitatifs ; un mécanisme analogue (III') préside à cette transposition qui apparaît également stéréospécifique.



Dans la présente communication sont rapportés cinq exemples particulièrement significatifs de cyclisation thermique de cétones α -éthyléniques aliphatiques V, différemment substituées tant au niveau des carbones α et β , qu'au niveau de la double liaison. Les chauffages ont été effectués en tubes de verre Pyrex scellés et les produits formés, analysés et séparés par chromatographie de vapeur.



- Va tous radicaux - H
 b " " - H sauf R₁ = CH₃
 c " " - H " R₁ = COOEt
 d " " - H " R₃ = CH₃
 e " " - H " R₂, R₄, R₃ = CH₃

Dans tous les cas, les spectres de RMN et les spectres IR des cétones transposées impliquant la structure acétyl-1 alcoyl-2 cyclopentane (VI) ; en effet, il y a disparition de tous les protons oléfiniques de (V) et apparition des signaux attendus des protons de l'acétyl-2 maintenant présent; en infrarouge, les bandes de double liaison disparaissent également. D'autre part, la stéréochimie cis des cétones VI (sauf VIa, qui subit l'isomérisation thermique, et probablement aussi VIe) a été établie par des preuves chimiques et par l'examen des déplacements chimiques δ des protons considérés²

L'octène-7 one-2 (Va) $E_{b_{700}} = 176^\circ$, $\delta_{CH_3} : 2,02$ ppm (s), DNP F : 64° , est préparée par action du bromo-1 pentène-4 sur l'acétylacétate d'éthyle en présence d'éthylate de sodium, suivie de la décarbéthoxylation de la carbéthoxy-3 octène-7 one-2 (Vc) ainsi obtenue : $E_{b_{20}} : 120-122^\circ$, $\nu_{C=O} : 1735$ et 1710 cm^{-1} . La méthylation de Vc donne la carbéthoxy-3 méthyl-3 octène-7 one-2 (VII) $E_{b_{20}} : 130^\circ$, $\nu_{C=O} : 1730$ et 1710 cm^{-1} , $\delta_{CH_3} : 2,03$ ppm (s)(acétyle) et $1,24$ ppm (s)(méthyle tertiaire). Par décarbéthoxylation alcaline de VII, on obtient la méthyl-3 octène-7 one-2 (Vb) $E_{b_{700}} : 182^\circ$, $\delta_{CH_3} : 1,04$ ppm (d) (J 6 cps) ; DNP F : 42° . Va, Vb, Vc et VII présentent en RMN le même massif caractéristique des protons oléfiniques de groupes allyles entre $4,70$ et $6,10$ ppm, massifs qui vont disparaître dans les spectres des produits cyclisés (VI).

La méthyl-7 octène-7 one-2 (Vd), $\delta_{CH_3} : 1,69$ ppm (s) et $\delta_{=CH_2} : 4,64$ ppm, DNP F : 58° , est obtenue par la réaction de Wittig entre l'octanedione-2,7 (1) et le bromure de triphénylméthylphosphonium.

La diméthyl-4,8 nonène-7 one-2 (Ve) $E_{b_{700}} : 102^\circ$, $\delta_{CH_3\beta} : 0,92$ ppm (d) (J 6 cps), $\delta_{=CH} : 5,27$ ppm (m). DNP F : 61° , est préparée par oxydation chromique dans la pyridine du diméthyl-4,8 hydroxy-2 nonène-7 (lui-même obtenu par réaction de $IMgCH_3$ sur le citronellal)

Par chauffage à 330° pendant 2 heures, ou à 370° pendant 30 minutes, l'octène-7 one-2 (Va) donne quantitativement le mélange de méthyl-2 acétyl-1 cyclopentane cis (5 à 7%) (VIa) $\delta_{\text{CH}_2\beta}$: 0,81 ppm (d)(J 6,0 cps); DNP F : 117° et de méthyl-2 acétyl-1 cyclopentane trans (93 - 95%) $\delta_{\text{CH}_2\beta}$: 1,01 ppm (d)(J 6,5 cps); DNP F : 109°, toutes deux cétones déjà décrites (3,4,5): Le produit effectivement formé dans la cyclisation est vraisemblablement l'isomère cis (VIa) qui est ensuite isomérisé; le chauffage, dans les mêmes conditions, de l'un ou de l'autre des isomères, conduit au même mélange que ci-dessus; les proportions à l'équilibre thermique apparaissent identiques à celles données par isomérisation alcaline (4).

Par chauffage à 370°, pendant 30 minutes, la méthyl-3 octène-7 one-2 (Vb) donne quantitativement une seule cétone: le trans diméthyl-1,2 acétyl-1 cyclopentane (VIb), δ_{CH_2} : 0,86 ppm (d)(J 6 cps)(CH₂β); 1,20 ppm (s)(CH₂α); 2,03 ppm (s)(CH₂CO); DNP F : 116°. Traitée par BrONa, VIb donne un acide dont l'amide fond à 98°, (GRANGER (6) donne F : 98° pour la trans diméthyl-1,2 cyclopentanecarboxamide). On notera que la méthylation de VIa, par ICH₃ et le t-amylate de Na, conduit à la cétone VIb et à un peu de la cétone stéréoisomère qui a, elle : $\delta_{\text{CH}_2\beta}$: 1,06 ppm (d)(J 6cps).

Quand l'éthoxycarbonyl-3 octène-7 one-2 (Vc) est chauffée à 250° pendant 20 heures, ou à 300° pendant 60 mn, on obtient quantitativement le carbéthoxy-1 méthyl-2 acétyl-1 cyclopentane (VIc), $\nu_{\text{C=O}}$ 1735 et 1705 cm⁻¹; $\delta_{\text{CH}_2\beta}$: 0,90 ppm (s)(CH₂ et CO-CH₂, en cis). Par décarbéthoxylation alcaline, VIc conduit au même mélange que celui obtenu par cyclisation thermique de Va.

Lorsque Vc est préalablement deutérée en position 3 (D₂O + CO₂Na₂ pendant quelques minutes), avant chauffage, le deutérium est retrouvé sur le méthyle β (RMN) apparu dans la cyclisation et un peu sur le méthyle du groupe acétyle.

D'autre part, le chauffage à 345° pendant 2 heures du composé totalement substitué en 3, la carbéthoxy-3 méthyl-3 octène-7 one-2 (VII) conduit aussi à VIb, via la cétone de décarbéthoxylation thermique Vb.

Dans les mêmes conditions que pour le chauffage de Vb, la méthyl-7 octène-7 one-2 (Vd) conduit au diméthyl-2,2 acétyl-1 cyclopentane (VIId) : $\delta_{\text{CH}_2, \text{cis}}$: 0,86 ppm (s) ; $\delta_{\text{CH}_2, \text{trans}}$: 1,19 ppm (s) ; $\delta_{\text{CH}_3, (\text{acétyl})}$: 2,05 ppm (s). VIId donne une semicarbazone F : 173°, résultat en accord avec la littérature (2).

Enfin, la diméthyl-4,8 nonène-7 one-2 (Ve), chauffée dans des conditions identiques à celles des cétones V précédentes, donne plusieurs cétones de cyclisation. Le rendement global n'atteint ici que 60%, car la formation d'un composé aromatique est invariablement constatée : le diméthyl-2,4 cumène identifié d'après son spectre infrarouge, déjà publié (7) et par son spectre de RMN. Les cétones de cyclisation apparaissent constituées en majeure partie des isopropyl-2 méthyl-5 acétyl-1 cyclopentanes (VIe) stéréoisomères, qu'on n'a pu séparer par CPV, mais dont l'examen en infrarouge et en résonance magnétique nucléaire confirme nettement la structure. Le mélange des stéréoisomères donne bien un signal CH_3 (acétyle) à δ 2,07 ppm et trois doublets CH_2 à 1,01 ppm (J 6 cps), 0,80 ppm (J 6 cps) et 0,87 ppm (J 6 cps) attribuables au méthyle en 5 - configuration trans et configuration cis par rapport à l'acétyle - et aux méthyles de l'isopropyle.

Cette cyclisation thermique des cétones E_2 -éthyléniques, est à rapprocher de celle que subissent, à plus haute température (400-500°) certaines diènes-1,6 par un mécanisme analogue, mais dans lequel l'hydrogène transféré est celui d'un méthyle lié à une double liaison (8).

REFERENCES

- 1 - P.F. Casals - Bull. Soc. Chim. Fr., 253, 1963
- 2 - P.G. Stevens et S.C. Spalding - J. Amer. Chem. Soc., 1647, 71, 1949
- 3 - W. Huntsmann, V. Salomon et D. Eros - J. Amer. Chem. Soc., 5455, 80, 1958
- 4 - R.B. Turner - J. Amer. Chem. Soc., 878, 72, 1950.
- 5 - J. Kessanyi - Bull. Soc. Chim. Fr., 722, 1965
- 6 - R. Granger - C.R. Acad. Sci., 1282, 250, 1960.
- 7 - R. Royer, E. Bisagni, A. Cheutia - Bull. Soc. Chim. Fr., 278, 1960
- 8 - W. Huntsman, P. Lang, N. Madison, W. D. Uhrick - J. Org. Chem., 1983, 27, 1962.

■ Les analyses de tous les produits nouveaux décrits dans cette communication ont donné des chiffres satisfaisants.

Discussions et chiffres de mesures spectrales de ce texte se rapportent à des produits chromatographiquement purs (CPV).

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 comme référence interne ($\delta = 0$) - (s, singulet)(d, doublet).

Les spectres IR ont été pris sur des échantillons purs, sans solvant.