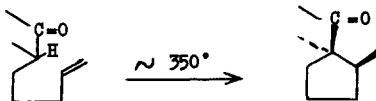


LA CYCLISATION THERMIQUE  
DES CETONES CYCLIQUES  $\epsilon\zeta$ -ETHYLENIQUES.  
VOIE D'ACCES AUX CETONES POLYCYCLIQUES

Francis ROUESSAC, Pierre BESLIN et Jean-Marie CONIA  
Laboratoire de Chimie Organique II,  
Faculté des Sciences de CAEN.

(Received 28 July 1965)

On a rapporté dans la précédente communication quelques exemples de transpositions thermiques ( $\sim 350^\circ$ ) de cétones aliphatiques  $\epsilon\zeta$ -éthyléniques, qui conduisent souvent avec des rendements pratiquement quantitatifs, aux cyclopentylcétones de stéréochimie cis.



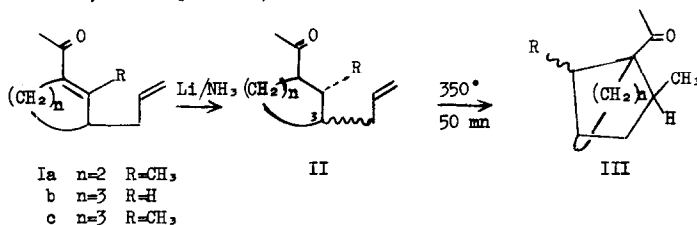
On a vu que le mécanisme d'une telle cyclisation met en jeu un transfert circulaire concerté ou intervient l'hydrogène énolique ; il laisse prévoir que toute cétone cyclique énolisable vers le carbone  $\alpha$  et comportant une double liaison  $\epsilon\zeta$  pouvant s'approcher de la double liaison énolique, donnera lieu par chauffage, à la formation d'un nouveau cycle.

Les lignes ci-après relatent quelques exemples de transpositions de ce type qui conduisent comme prévu aux différents systèmes polycycliques : pontés, condensés ou spiranniques, selon la structure de la cétone de départ.

Préparation d'acyl-1 bicyclo[n.2.1]alcanes (III) par chauffage d'allyl-3 acylcycloalcanes (II)\*

On a vu (communication précédente de J.M. CONIA et P. LE PERCEC) que des cétones  $\alpha\beta,\epsilon\zeta$ -diéthyléniques telles que I, ne donnent pas lieu à la cyclisation thermique par suite de l'impossibilité pour la double liaison  $\epsilon\zeta$  de venir s'approcher parallèlement de la double liaison énole  $C=C$  de l'énol vinylique. Voir aussi (1).

Lorsqu'on sature la double liaison  $\alpha\beta$ , par une réduction de BIRCH, on obtient les cétones  $\epsilon\zeta$ -éthyléniques II, dont les spectres IR et de RMN confirment les structures et montrent aussi qu'elles sont constituées de plusieurs isomères (la chromatographie de vapeur permettant, dans certains cas, leur séparation).

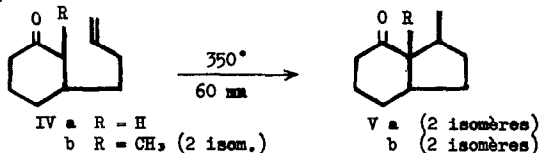


Ainsi dans l'acétyl-1 allyl-3 méthyl-2 cyclopentane (IIa), l'acétyle et le méthyle sont en trans ( $\delta_{CH_3}$  : 1,01 ppm (J 6 cps) (voir à ce sujet la précédente communication de F. ROUESSAC et J.M. CONIA), mais les deux épimères au niveau de C<sub>3</sub> sont présents. Dans l'acétyl-1 allyl-3 cyclohexane (IIb), les deux isomères cis et trans sont présents (la DNP fond sur plus de 50°, après plusieurs recristallisations, en donnant des analyses correctes). Dans l'acétyl-1 allyl-3 méthyl-2 cyclohexane (IIc), sont présents les deux isomères correspondants de IIa.

Ces cétones II peuvent engendrer un énel, cette fois non vinylique, dont la géométrie permet la cyclisation en III. Par chauffage de IIa, IIb et IIc, à 350°, pendant une heure, on obtient comme prévu, les cétones cyclisées, respectivement :

- 1'acétyl-1 diméthyl-2,7 bicyclo[2,2,1]heptane (IIIa) donnant en RMN un massif non résolu (deux méthyles) entre 0,70 et 0,95 ppm : deux isomères dus aux deux configurations possibles du méthyle du pont - DNP F : 135° (point de fusion fixe après 4 recristallisations).
- 1'acétyl-1 méthyl-7 bicyclo[3,2,1]octane (IIIb).  $\delta_{\text{CH}_3}$  : 0,79 ppm (d) (J 6,5 cps) : un seul isomère dans lequel le CH<sub>3</sub> a la configuration exo. DNP F : 133°.
- 1'acétyl-1 diméthyl-7,8 bicyclo[3,2,1]octane (IIIc) : deux isomères, comme pour (IIIa). DNP F : 159° (point de fusion fixe après 3 recristallisations).

Préparation d'hydrindanones-4 par chauffage de (butén-3'yl)-3 cyclohexanones.



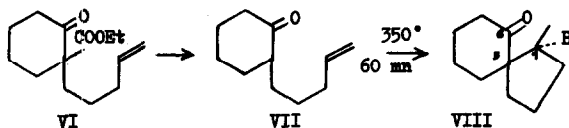
La (butén-3'yl)-3 cyclohexanone (IVa)  $\nu_{\text{C=O}}$  1710  $\text{cm}^{-1}$  ; DNP F:114° est préparée, à partir de la cyclohexène-2 one-1 correspondante, par réduction de BIRCH. Chauffée à 350° pendant 60 minutes, IVa conduit à deux méthyl-3 hydrindanones-4 (Va) (Rdt : 90%) : la première (70% du produit transposé) a  $\nu_{\text{C=O}}$  1709  $\text{cm}^{-1}$  ;  $\delta_{\text{CH}_3}$  : 1,00 ppm (d)(J 6 cps) et donne une DNP F : 198° ; la deuxième (30%) a  $\nu_{\text{C=O}}$  1710  $\text{cm}^{-1}$  et  $\delta_{\text{CH}_3}$  : 1,00 ppm (d)(J 6 cps) et donne une DNP F : 152°.

La méthyl-2 (butèn-3' yl)-3 cyclohexanone (IVb) est préparée comme IVa, la réduction de BIRCH étant cette fois suivie d'une méthylation in situ selon STORK (2). Elle se présente sous deux formes stéréoisomères séparables par CPV ; la première (70%) a  $\nu_{C=O}$  1705  $\text{cm}^{-1}$  ;  $\delta_{CH_2}$  : 1,02 ppm (d)(J 6,5 cps) et donne une DNP F : 79° ; la deuxième (30%) a  $\nu_{C=O}$  1705  $\text{cm}^{-1}$  ;  $\delta_{CH_2}$  : 0,97 ppm (d)(J 6,5 cps) et donne une DNP F : 104°.

Chauffée à 340° pendant 50 minutes, l'une ou (et) l'autre des deux cétones IVb conduit au même mélange (Rdt ~ 70%) de deux diméthyl-3,9 hydrindanones-4 (Vb), séparables par CPV. La première a  $\nu_{C=O}$  1695  $\text{cm}^{-1}$  ;  $\delta_{CH_2\alpha}$  : 1,13 ppm (s) et  $\delta_{CH_2\beta}$  : 1,08 ppm (d)(J 6,5 cps) ; elle donne une DNP F : 123°. La deuxième a  $\nu_{C=O}$  1695  $\text{cm}^{-1}$  ;  $\delta_{CH_2\alpha}$  : 0,93 ppm (s) et  $\delta_{CH_2\beta}$  : 0,83 ppm (d)(J 6,5 cps) ; elle donne une DNP F : 129°.

L'étude de la stéréochimie des quatre hydrindanones-4 (V) ainsi obtenues est en cours.

Préparation d'une Spiro[5,4]décanone à partir de la (pentèn-4' yl)-2 cyclohexanone.



La (pentèn-4' yl)-2 cyclohexanone (VII) DNP F : 85,5° est préparée par action du bromo-5 pentène sur la cyclohexanone en présence de t-amylate de sodium. L'action du même réactif alcoylant sur la carbéthoxy-2 cyclohexanone (xylène + HNa) a donné la carbéthoxy-2 (pentèn-4' yl)-2 cyclohexanone (VI)  $E_b_{22}$  : 160° ,  $n_D^{24}$  : 1,4618. VI donne VII par décarbéthoxylation acide ou basique.

Le chauffage de VII conduit presque quantitativement à une seule cétone la méthyl-1 spiro[5,4]décane-6 (VIII).  $\delta_{\text{CH}_3}$  : 0,81 ppm (d) (J 6,5 cps), la position de ce signal s'accordant avec un CH<sub>3</sub> et une liaison C, C<sub>6</sub> en cis. (voir communication précédente).

DNP F : 146°.

Le chauffage de VI dans les mêmes conditions conduit à la même cétone VIII par décarboxylation thermique suivie de la cyclisation de VII ainsi formée.

#### REFERENCES

■ 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 CCl<sub>4</sub>) et les déplacements chimiques sont donnés en  $\delta$  (ppm) avec Me<sub>4</sub>Si comme référence interne ( $\delta = 0$ ) - (s, singulet)(d, doublet).

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

- 1 - J.M. CONIA et P. LE PERCHEC, Bull. Soc. Chim. Fr., (sous presse)
- 2 - G. STORK, P. ROSEN, N. GLODMAN, R.V. COOMBS et J. TSUJI, J. Amer. Chem. Soc., 275, 87 (1955)