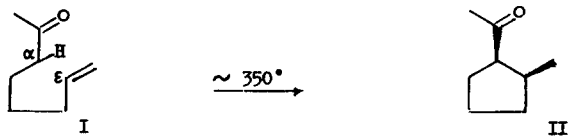


LE COMPORTEMENT THERMIQUE DES CETONES ETHYLENIQUES ALIPHATIQUES
EN FONCTION DU NOMBRE DE CARBONES SEPARANT LES DEUX CENTRES INSATURES,
ET CELUI DES *cis*-ALCOYL-2 ACYLCYCLANES EN FONCTION DE LA TAILLE DU CYCLE.

J.M. Conia, F. Leyendecker et C. Dubois-Faget
Laboratoire de Chimie Organique II - Faculté des Sciences - Caen.

(Received 16 November 1965)

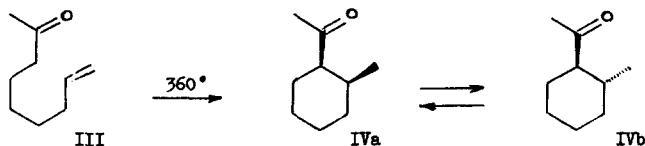
Il a été montré récemment que, tout comme les cétones $\alpha\beta,\epsilon\zeta$ -diéthyléniques (1), les cétones $\epsilon\zeta$ -monoéthyléniques comportant un H en α (I) sont cyclisées, par chauffage vers 350° , en donnant le plus souvent quantitativement, les *cis*-alcoyl-2 acylcyclopentanes (II) correspondants, qui subissent ensuite l'isomérisation *cis*-*trans* si la cétone de départ n'est pas substituée en α (2). Cette dernière cyclisation a été montrée aisément applicable aux cétones déjà cycliques, c'est à dire à la synthèse de cétones polycycliques à systèmes condensés, pontés ou spiraniques (3).



Dans ce type de cyclisation thermique, qui met en jeu un processus circulaire concerté à six centres avec transfert de l'hydrogène d'énol sur le carbone ζ , trois carbones séparent les deux carbones (α et ϵ) qui, en se liant, donnent lieu à la formation d'un cycle en C_5 .

Il a d'abord été constaté qu'une telle cyclisation thermique a encore lieu lorsqu'un chaînon de plus de trois carbones sépare le carbone α et la double liaison. Deux exemples sont donnés ci-après avec un tel chaînon de quatre et sept carbones respectivement : celui de la nonène-8 one-2 ^{III}(III), dont le chauffage donne lieu à la formation d'un cycle en C₆ (IV) et celui de la dodécène-11 one-2 (V) qui conduit à un cycle en C₉ (VI). Les caractéristiques spectrales (IR et RMN) de III et V, notamment les bandes $\nu_{C=C}$ et $\delta_{(C-H)}$ de $-CH=CH_2$ (à 1640 cm⁻¹ et 995 et 915 cm⁻¹) et le massif des protons oléfiniques correspondants (entre 4,7 et 6 ppm) disparaissent par chauffage ; par contre dans IV et VI, en RMN, apparaît le pic (doublet) de méthyle lié à un carbone tétragonal. Les rendements en produits cycliques sont moins élevés que dans la thermocyclisation des cétones du type I.

La nonène-8 one-2 (III), préparée par addition-1,4 du magnésien du bromo-5 pentène-1 sur la méthylvinylcétone (DNP F : 50°) donne par chauffage en tube scellé, à 360° pendant 30 mn, sur des quantités de l'ordre d'un gramme, le mélange des deux cétones saturées isomères : les méthyl-2 acétylcyclohexanes IV en proportions voisines (équilibre thermique) avec un rendement global d'environ 80% .



Ces deux cétones isomères sont séparables par chromatographie de vapeur ; la cis (IVa) a δ_{CH_3} (CH₃-CO) : 2,03 ppm (s) ; $\delta_{CH_2\beta}$: 0,81 ppm (d) (J : 6,5 cps) ; semicarbazone F : 182° ; la trans (IVb) a δ_{CH_3} (CH₃-CO) : 2,05 ppm (s) ; $\delta_{CH_2\beta}$: 0,93 ppm (d)(J : 6,5 cps) ; semicarbazone F : 175° (la littérature donne pour les points de fusion des semicarbazones de IVa et IVb respectivement : F : 182-184° et F : 175-176°).

La dodécène-11 one-2 (V) préparée par action de CH_3CdI sur le chlorure de l'acide undécénoïque, DNP F : 45° , donne par chauffage à 390° pendant 30 mn, à côté de quelques produits de dégradation et de deux autres cétones de transposition en plus faible quantité (la composition du produit réactionnel semblant sensible à la présence possible d'impuretés dans la cétone de départ et à la nature du verre utilisé) une cétone de cyclisation : le méthyl-2 acétylcyclononane (VI).



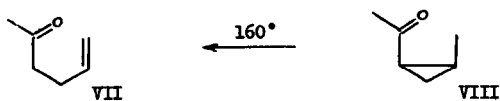
Cette cétone VI se présente vraisemblablement sous les deux formes cis et trans, d'après le chromatogramme de vapeur (la CPV n'ayant cependant permis que l'isolement du mélange de ces deux formes). Le spectre de RMN accuse bien les deux signaux des méthyles attendus : δ_{CH_3} ($\text{CH}_3\text{-CO}$) 2,05 ppm (s) et $\delta_{\text{CH}_2\beta}$: 0,95 ppm (d) ($J \sim 5$ cps) DNP F : 69° .

La cétone VI, traitée par l'acétate d'isopropényle, et l'acétate d'énol obtenu étant soumis à l'ozonisation, on est bien conduit à une nouvelle cétone dont la semicarbazone fond à 143° (la littérature (5) donne F : $144\text{-}145^\circ$ pour la semicarbazone de la méthyl-2 cyclononanone).

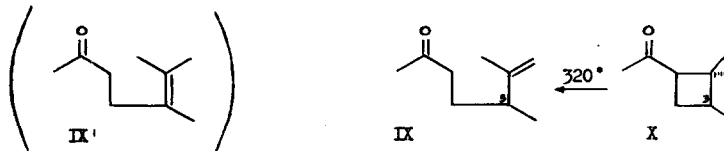
Lorsque moins de trois carbones séparent le carbone α et la double liaison d'une cétone éthylénique, on peut attendre de celle-ci un comportement thermique très différent.

En ce qui concerne les cétones $\gamma\delta$ -éthyléniques, l'examen de la littérature récente (6)(7) montre qu'elles sont en réalité formées par ouverture thermique des cis-alcyl-2 acylcyclopropanes correspondants.

Ainsi, contrairement au *trans*, le *cis*-méthyl-2 acétylcyclopropane (VIII), s'ouvre à 160° en donnant 1'hexène-5 one-2 (VII)



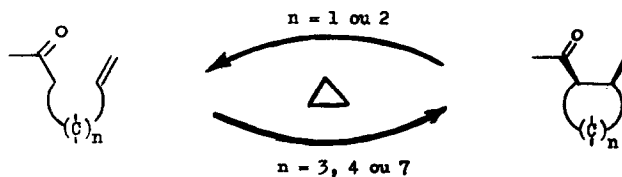
On a constaté que la même ouverture thermique apparaît lorsqu'on chauffe un acétylcyclobutane comportant un méthyle adjacent en position *cis*. C'est en effet le cas de la pinonone (X), obtenue par décarbonylation thermique (220°) de l'aldéhyde pinonique en présence de palladium (8).



Il a été signalé que la pinonone (X) ainsi obtenue est en réalité accompagnée de diverses cétones, dont la diméthyl-5,6 heptène-5 one-2 (IX') (9)(10).

Un réexamen de cette question a montré que lorsqu'on chauffe sans catalyseur de la pinonone (X), en tube scellé à 320° pendant 1 heure, on la transforme entièrement en la diméthyl-5,6 heptène-6 one-2, laquelle s'isomérise alors, plus ou moins selon les cas, en la cétone IX'. Séparée de IX' (laquelle a déjà été décrite (10)), la cétone $\delta\epsilon$ -éthylénique (IX) donne bien en IR les bandes attendues à 1710, 1640 et 882 cm^{-1} , et en RMN : δ_{CH_2} : 1,00 ppm (d)(J : 6,5 cps)(CH₂-CH) ; 1,62 ppm (s)(CH₂-C=) ; 2,03 ppm (s) (CH₂-CO) et δ_{CH_3} : 4,64 ppm. Son spectre de masse donne M⁺ 140 ; il se différencie de celui de IX' par l'importance des pics m/e 82 et 58 nés du réarrangement de Mc Lafferty, du à la présence de l'hydrogène très mobile en 5. La cétone IX de configuration absolue 5R, conserve son activité optique : $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 2,374^\circ$; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} - 5,555^\circ$ (dans le cyclohexane).

Il apparait donc que le chauffage d'un *cis*-alcoyl-2 acylcyclopropane et d'un *cis*-alcoyl-2 acylcyclobutane conduit à l'ouverture du cycle avec formation d'une cétone éthylénique dont un ou deux carbones respectivement séparent le carbone α et la double liaison.



Par contre, une cétone éthylénique, dont trois carbones au moins séparent le carbone α et la double liaison, subit par chauffage la cyclisation en *cis*-alcoyl-2 acylcycloalkane correspondant.

REFERENCES

- 1 - J.M. CONIA et P. LE PERCHEC, *Tetrahedron Letters*, 3305 (1965) et *Bull. Soc. Chim. Fr.* (sous presse)
- 2 - F. ROUESSAC et J. M. CONIA, *Tetrahedron Letters*, 3313 (1965)
- 3 - F. ROUESSAC, P. BESLIN et J.M. CONIA, *Tetrahedron Letters*, 3319 (1965)
- 4 - I.N. NAZAROV, A.A. AKHREM et KAMERNITSKII, *Zhur. Obshchei Khim.*, 28, 1805 (1958).
- 5 - S.J. RROADS, J.C. GILBERT et A.W. DEORA, *Tetrahedron*, 19, 1625 (1963)
- 6 - R.M. ROBERTS et R.G. LANDOLT, *J. amer. chem. Soc.*, 87, 2281 (1965)
- 7 - G. OHLOFF, *Tetrahedron Letters*, 3795 (1965)
- 8 - H.E. ESCHINAZI, *J. amer. chem. Soc.*, 81, 2905 (1959)
- 9 - C. FAGET, J.M. CONIA et H.E. ESCHINAZI, *C.R. Acad. Sci.*, 258, 600 (1964)
- 10 - J.M. CONIA et C. FAGET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963 (1964)

* Les analyses des produits nouveaux ici décrits ont donné des chiffres satisfaisants. Discussions et chiffres de mesures spectrales se rapportent à des produits chromatographiquement purs (CPV). Les spectres de RMN ont été pris dans CCl_4 avec un Varian A-60, les signaux sont donnés en δ (ppm) avec Me_4Si comme référence interne ($\delta = 0$); (s, singulet)(d, doublet).