

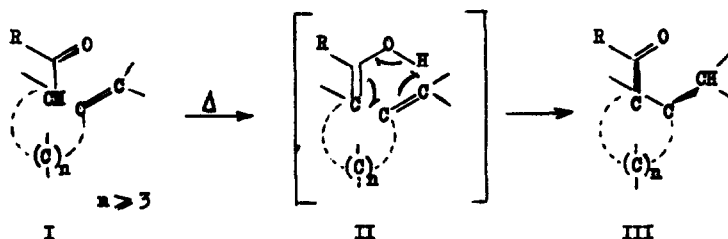
LA CYCLISATION THERMIQUE DES ALDÉHYDES  $\alpha,\gamma$ -ÉTHYLÉNIQUES

Robert Bloch et Jean-Marie Cenia

"Laboratoire d'Etude des Carbocycles"  
 Faculté des Sciences de Caen  
 Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S.

(Received in Belgium 24 May 1967)

Il a été montré récemment que le simple chauffage en tube scellé, à des températures voisines de 350°, des cétones  $\alpha,\gamma$ -éthyléniques (I) ( $n \geq 3$ ) ( $R \neq H$ ), les transpose, selon un mécanisme II, en cyclopentylcétones III. Les rendements sont souvent presque quantitatifs ; la stéréospécificité *cis* du réarrangement est invariablement constatée et est conservée si la cétone III formée n'est pas épimérisable thermiquement (par énolisation)(1, 3).



Cette thermocyclisation avait d'abord été constatée, avec des succès variés, chez les cétones  $\alpha\beta,\alpha\gamma$ -diéthyléniques susceptibles de donner lieu à la formation d'un énol intermédiaire du type II (4).

Une telle cyclisation est surtout intéressante pour les cétones  $\alpha,\gamma$ -éthyléniques (I) ( $n \geq 3$ ) (qu'elles soient aliphatiques, arylaliphatiques ou déjà cycliques, qu'elles soient substituées ou non) et elle conduit à la formation d'un cycle en  $C_5$  (1, 2, 3, 5). Diverses applications ont été obtenues (5, 6). Pour l'obtention, dans les cas difficiles, de bons rendements en produit de cyclisation, on a également constaté l'intérêt de la présence d'un substituant en  $\alpha$  dans I, donc l'énolisation vers le cycle impossible dans III.

La thermocyclisation I  $\rightarrow$  III se produit encore pour les cétones du type I avec  $n = 4, \dots, 7$ , conduisant alors à des cycles en  $C_6, \dots, C_7$ , mais avec des rendements moindres (7). Par contre, c'est la réaction inverse qui a lieu pour les cétones I avec  $n = 1$  ou 2, puisqu'elles sont formées par chauffage des cyclopropyl- et cyclobutyl-cétones correspondantes III (7) (à ce sujet voir aussi (8)).

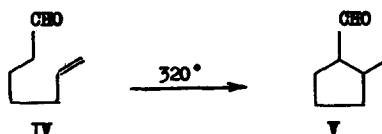
Dans le cadre de la généralisation de ce réarrangement, cette communication relate l'étude des tentatives de cyclisation thermique d'aldéhydes éthyléniques du type I ( $R = H$ ).

On va constater que le réarrangement s'opère encore, mais que ses limitations sont plus étroites ; en fait, par suite de la sensibilité des aldéhydes aux températures atteignant 350°, seule la formation des cycles en C<sub>5</sub>, donc à partir des aldéhydes  $\alpha$ -éthyléniques, apparaît facile ; la présence d'un substituant préétabli en  $\alpha$  est très utile pour conférer à l'aldéhyde de cyclisation une stabilité thermique suffisante ; la présence d'insaturés, même à l'état de traces, peut, dans les cas difficiles, conduire à des produits très divers.

#### Thermocyclisation de l'heptène-6 al (IV)<sup>18</sup>

L'heptène-6 al a été préparé par action de la diméthylformamide sur le magnésien du bromo-6 hexène-1 : Eb<sub>ac</sub> = 89-90° ;  $\nu_{\text{CH}}(\text{CHO})$  2715 cm<sup>-1</sup> ;  $\nu_{\text{CO}}$  1720 cm<sup>-1</sup> ;  $\nu_{\text{C=C}}$  1635 cm<sup>-1</sup> ;  $\delta_{\text{CH}}(-\text{HC}-\text{CH}_2)$  995 et 905 cm<sup>-1</sup>. En RMN, le signal du proton aldéhydique apparaît à 9,73 ppm, sous forme d'un triplet (J = 1,5 cps) ; les trois protons éthyléniques donnent le multiplet habituel.

Par chauffage à 320° pendant 1 heure, l'aldéhyde IV subit la cyclisation attendue en méthyl-2 cyclopentanecarboxaldéhyde (V) :



Le composé de cyclisation V est plus ou moins dégradé aux températures élevées nécessaires et les rendements dépassent difficilement 25% . Isolé par CPV (un pic unique est constaté), il donne :  $\nu_{\text{CO}}$  1720 cm<sup>-1</sup> ;  $\nu_{\text{CH}}(\text{CHO})$  2710 cm<sup>-1</sup>. Son spectre de RMN montre l'absence de protons oléfiniques et le signal du proton aldéhydique apparaît maintenant sous forme d'un doublet à 9,55 ppm (J = 2 cps) ; les signaux des protons du méthyle se présentent sous la forme de deux doublets mal résolus entre 0,97 et 1,13 ppm, qui indiquent la présence probable des deux isomères cis et trans.

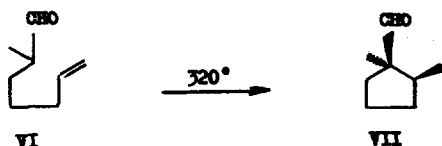
L'aldéhyde V donne une semicarbazone, F : 119-121°. La littérature (9) indique F : 122° pour la semicarbazone d'un méthyl-2 cyclopentanecarboxaldéhyde de stéréochimie non définie.

Comme on l'a constaté pour la méthylcétone correspondante (2,3), la thermocyclisation est suivie d'une épimérisation thermique partielle.

#### Thermocyclisation du méthyl-2 heptène-6 al (VI).

L'aldéhyde VI a été obtenu à partir de l'heptène-6 one-2 selon la méthode générale de conversion d'une cétone en l'aldéhyde homologue supérieur (10). Par action du magnésien de l'éther chlorométhyléthyle, on obtient l'éthoxyméthyl-2 hydroxy-2 heptène-6, qui par déshydratation par l'acide formique au reflux, suivie d'une hydrolyse par l'eau, conduit au méthyl-2 heptène-6 al. Eb<sub>ac</sub> : 64-66° ;  $\nu_{\text{CH}}(\text{CHO})$  2700 cm<sup>-1</sup> ;  $\nu_{\text{CO}}$  1720 cm<sup>-1</sup> ;  $\nu_{\text{C=C}}$  1635 cm<sup>-1</sup> ;  $\delta_{\text{CH}}(-\text{HC}-\text{CH}_2)$  990 et 905 cm<sup>-1</sup>. En RMN, les pics caractéristiques sont surtout ceux du méthyle, à  $\delta$  1,09 ppm (d) (J = 6,5 cps), et du proton aldéhydique (doublet) à  $\delta$  9,60 ppm (J = 2 cps). IMP, F : 80°.

Chauffé à 320°, en tube scellé, pendant 1 heure, VI conduit à côté de quelques produits de dégradation à un aldéhyde de configuration unique : le trans-diméthyl-1,2 cyclopentane-carboxaldéhyde VII avec, cette fois, un rendement voisin de 80% (CPV)

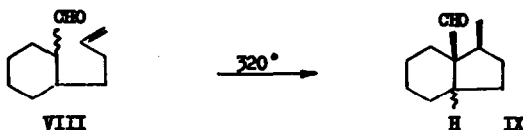


Un échantillon pur de VII donne :  $\nu_{\text{CH}}(\text{CHO})$  2700  $\text{cm}^{-1}$  ;  $\nu_{\text{CO}}$  1717  $\text{cm}^{-1}$ . RMN :  $\delta_{\text{CH}_2\beta}$  0,99 ppm (d)(J=6 cps) ;  $\delta_{\text{CH}_2\alpha}$  1,10 ppm (s) ;  $\delta_{\text{CH}}(\text{CHO})$  9,57 ppm (s). Il donne une DMP présentant deux points de fusion, F : 110° et 131° (due vraisemblablement à deux formes cristallines différentes). Traité par  $\text{NO}_2/\text{Ag}$  en milieu basique, VII donne l'acide trans-diméthyl-1,2 cyclopentane-carboxylique, F : 45° (en accord avec (11)).

#### Thermocyclisation du (butène-3'yl)-2 cyclohexanecarboxaldéhyde (VIII).

Le (butène-3'yl)-2 cyclohexanecarboxaldéhyde a été préparé par action du magnésien de l'éther chlorométhyléthylique sur la (butène-3'yl)-2 cyclohexanone (même procédé que pour la préparation de VI). En CPV, VIII donne un pic unique.  $\nu_{\text{CH}}(\text{CHO})$  2700  $\text{cm}^{-1}$  ;  $\nu_{\text{CO}}$  1720  $\text{cm}^{-1}$  ;  $\nu_{\text{C-C}}$  1630  $\text{cm}^{-1}$  ;  $\delta_{\text{CH}}(-\text{HC}-\text{CH}_2)$  990 et 900  $\text{cm}^{-1}$ . En RMN, le proton aldéhydique donne un doublet à  $\delta$  9,47 ppm (J=3 cps). DMP, F : 123-124°.

Par chauffage à 320° pendant 40 minutes, l'aldéhyde VIII conduit, à côté de quelques produits de dégradation, à un composé bicyclique unique (70%)(CPV) : le méthyl-1 formyl-8 hydrindane (IX).



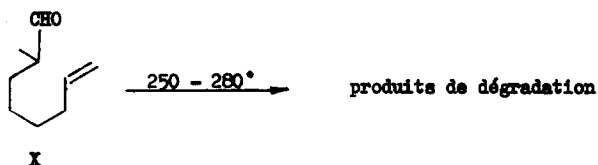
Un échantillon pur CPV donne :  $\nu_{\text{CH}}(\text{CHO})$  2690  $\text{cm}^{-1}$  ;  $\nu_{\text{CO}}$  1710  $\text{cm}^{-1}$ . En RMN, les pics caractéristiques apparaissent à  $\delta$  0,90 ppm (d)(J=6,5 cps)( $\text{CH}_3$ ) et  $\delta$  9,54 ppm (s)(proton aldéhydique). DMP, F : 143°.

Connaissant la stéréospécificité de cette thermocyclisation (voir par exemple (3)), on peut admettre la géométrie cis des groupements méthyle et formyle, mais la configuration du carbone de jonction porteur de l'hydrogène n'est pas encore connue.

#### Essais de thermocyclisation du méthyl-2 octène-7 al (X).

Le méthyl-2 octène-7 al a été préparé de manière analogue au méthyl-2 heptène-6 al, en partant cette fois d'octène-7 one-2. Eh.: 84-85° -  $\nu_{\text{CH}}(\text{CHO})$  2695  $\text{cm}^{-1}$  ;  $\nu_{\text{CO}}$  1715  $\text{cm}^{-1}$  ;  $\nu_{\text{C-C}}$  1630  $\text{cm}^{-1}$  ;  $\delta_{\text{CH}}(-\text{HC}-\text{CH}_2)$  980 et 900  $\text{cm}^{-1}$ . On constate en RMN la présence d'un doublet à  $\delta$  1,06 ppm (J=7 cps)( $\text{CH}_3$ ) et d'un doublet à  $\delta$  9,52 ppm (J=1,5 cps)(proton aldéhydique). Elle donne une DMP, F : 90°.

Par chauffage de X, même rigoureusement pur, en tube scellé, on observe dès 250° une dégradation (une décarbonylation notamment) qui devient pratiquement totale à 280°. Aucun produit de cyclisation n'a pu être obtenu.




---

REFERENCES

1. F. Rouessac et J. M. Conia, Tetrahedron Letters, 3313 (1965)
2. F. Rouessac, P. Le Perchec et J. M. Conia, Bull. Soc. Chim. France, 818 (1967)
3. P. Le Perchec, F. Rouessac et J. M. Conia, Bull. Soc. Chim. France, 825 (1967)
4. J. M. Conia et P. Le Perchec, Bull. Soc. Chim. France, 273, 278, 281, 287 (1966)
5. F. Rouessac, P. Bealin et J. M. Conia, Tetrahedron Letters, 3319 (1965)
6. J. M. Conia, P. Bealin, G. Moinet, F. Leyendecker, J. L. Bouket - publication à paraître.
7. J. M. Conia et F. Leyendecker, Bull. Soc. Chim. France, 830 (1967)
8. R. M. Roberts, R. G. Landolt, R. N. Greene, E. W. Heger, J. Amer. Chem. Soc., 89, 1404 (1967)
9. M. Mousseron et R. Granger, Bull. Soc. Chim. France, 462 (1947)
10. H. Normant et C. Crisan, Bull. Soc. Chim. France, 459 (1959)  
M. de Botton, Bull. Soc. Chim. France, 2212 (1966)
11. R. Granger et H. Techner, C.R. Acad. Sci., 250, 1282 (1960)

---

■ Les analyses des produits nouveaux décrits dans cette communication, ont donné des résultats satisfaisants.

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

Les spectres de RMN ont été pris avec un Varian A 60, sur des échantillons en solution à 7% dans CCl<sub>4</sub>. Les déplacements chimiques sont donnés en  $\delta$ (ppm) avec le TMS comme référence interne ( $\delta = 0$ ) ; (s, singulet)(d, doublet).

Les spectres IR ont été pris sur des échantillons purs, c'est à dire sans solvant.