

SUR UN MODE DE PREPARATION SIMPLE DES CYCLOPENTENONES  
 PAR ACTION DE L'ACIDE POLYPHOSPHORIQUE SUR  
 LES ESTERS D'ACIDES  $\alpha\beta$ -ÉTHYLÉNIQUES.

Jean-Marie Conia et Marie-Louise Leriverend

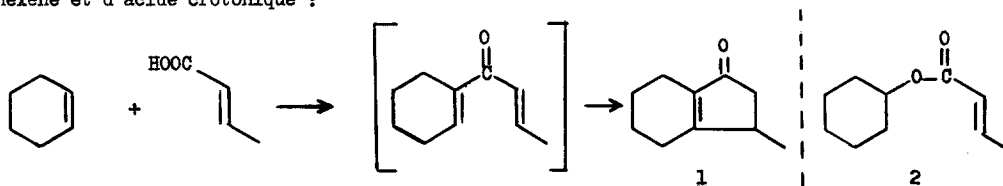
"Laboratoire d'Etude des Carbocycles"  
 Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S.  
 Faculté des Sciences de Caen.

(Received in France 13 December 1967)

L'acide polyphosphorique (APP) est bien connu comme un réactif de choix pour de nombreuses réactions : cyclisations, déshydratations, réarrangements par ion carbonium, etc ... (pour quelques revues, voir (1 - 3)).

Son intérêt a été signalé pour la formation de cyclopenténones : par acylation (et cyclisation) d'oléfines avec les acides  $\alpha\beta$ -éthyléniques (4) et déshydratation de  $\gamma$ -lactones (5); la déshydratation de  $\delta$ -lactones (6) et la cyclodéshydratation d'acides  $\gamma$ -,  $\delta$ -, ou  $\varepsilon$ -éthyléniques (7) conduisent souvent à des mélanges de cyclopenténones et de cyclohexénones et des alcoylidène-cyclanones correspondantes.

L'utilisation de l'APP dans l'acylation des oléfines a fait l'objet de travaux de SUKH DEV d'abord (4), qui a préparé des cyclopenténones, seuls produits formés, et avec des rendements satisfaisants, à partir d'oléfines et d'acides  $\alpha\beta$ -éthyléniques ; par exemple (1) à partir de cyclohexène et d'acide crotonique :



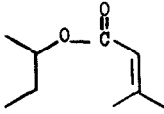
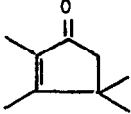
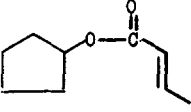
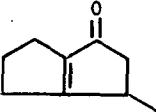
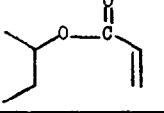
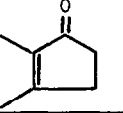
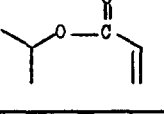

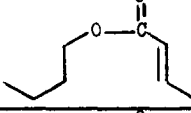
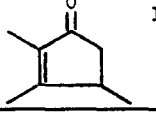
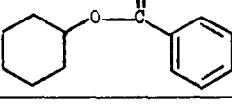
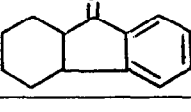
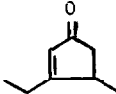
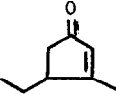
Le mécanisme proposé est celui d'une acylation de l'oléfine donnant naissance à une divinylcétone qui serait ensuite cyclisée.

Récemment, dans une étude de cette acylation des oléfines tant par les acides saturés que non-saturés, RAND et DOLINSKI (8, 9) ont constaté la formation de l'ester correspondant à côté de la cétone, par exemple du crotonate de cyclohexyle (2) à côté de la cyclopenténone (1).

Or, il était concevable que la formation des cyclopenténones pouvait mettre en jeu, au moins en partie, la réaction de l'APP sur l'ester non saturé préalablement formé. En effet, nous avons constaté que la réaction de l'APP sur les esters d'acides  $\alpha\beta$ -éthyléniques, dans les conditions habituelles, c'est à dire 100°, conduit directement et aisément aux cyclopenténones.

Sont rassemblés dans les tables ci-après les résultats obtenus dans la synthèse de cyclopenténones diverses à partir d'esters  $\alpha\beta$ -éthyléniques d'alcools variés, le bilan réactionnel étant celui d'une déshydratation ; on n'a constaté la formation ni de cyclohexénones, ni de lactones, ni de divinylcétones.

Le mode opératoire général consiste à chauffer à 100°, à l'abri de l'humidité, pendant des temps variant, selon les cas, de 15 minutes à quelques heures, le mélange agité mécaniquement de l'ester (0,1 mole) et d'acide polyphosphorique (APP)<sup>®</sup> (100 g). Le produit réactionnel est alors versé sur de la glace ; la solution aqueuse est saturée de sulfate d'ammonium, puis extraite plusieurs fois à l'éther ; les extraits étherés sont rassemblés, lavés avec une solution aqueuse de bicarbonate de sodium, puis à l'eau, enfin séchés sur chlorure de calcium et distillés.

TABLE I - Cyclopenténones obtenues par action de l'acide polyphosphorique sur quelques esters d'acides $\alpha\beta$ -éthyléniques.		
Ester de départ	Cétone obtenue (temps de réaction et rendement.)	DNP : F(Réf.)
<u>2</u> 	<u>9</u>  1 h 75%	194-195°(13)
<u>4</u> 	<u>10</u>  1 h 40%	214°(4)
<u>5</u> 	<u>11</u>  1 h ~ 20%	226-227°(6,10)
<u>6</u> 	<u>12</u>  1 h 20%	180-181°(11)
<u>7</u> 	<u>13</u>  10 h *	174°(6)
<u>8</u> 	<u>14</u>  20 mn 40%	195-197°(4)
<p>* On isole aussi à côté de <u>13</u> un mélange de deux éthylméthylcyclopenténones difficilement séparables dont les structures, d'après leurs spectres de RMN, sont vraisemblablement :</p> <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;">  <span style="margin: 0 10px;">et</span>  </div>		

<sup>®</sup> L'acide polyphosphorique est obtenu en chauffant, avec agitation, de l'anhydride phosphorique (150 g) avec de l'acide phosphorique à 85% (100 g) jusqu'à homogénéisation (~3 heures à 100°).

Dans la cyclopenténone formée, on retrouve inchangé l'enchaînement carboné du reste acide ; mais l'incorporation du reste alcool, plus complexe, conduit à une cétone cyclique en C, surtout  $\beta$  substituée, la double liaison dans le produit final se retrouvant dans la position où elle est la plus substituée.

Les rendements en cyclopenténones, ici donnés en produit distillé, peuvent varier avec l'ester de départ, mais ils sont toujours supérieurs à ceux auxquels conduit la réaction de l'acide polyphosphorique sur le mélange acide + oléfine ; ils ne sont faibles que lorsque l'ester de départ est un acrylate (sensible à la polymérisation) et donne une cyclopenténone peu substituée (donc très soluble dans l'eau).

TABLE II - Cyclopenténones préparées par voie multiple : action de l'acide polyphosphorique sur des esters variés.		
Ester de départ	Cétone obtenue	OMP : F(Réf.)
<p><u>15</u> </p> <p><u>16</u> </p> <p><u>17</u> </p>	<p>12 h 75% <math>\rightarrow</math></p> <p>1 h 45% <math>\rightarrow</math></p> <p>1 h 65% <math>\rightarrow</math></p> <p><u>22</u> </p>	173-174°(13)
<p><u>18</u> </p> <p><u>19</u> </p>	<p>1 h 60% <math>\rightarrow</math></p> <p>1 h 60% <math>\rightarrow</math></p> <p><u>27</u> </p>	262-263°(6)
<p><u>20</u> </p> <p><u>21</u> </p>	<p>1 h 60% <math>\rightarrow</math></p> <p>2 h 60% <math>\rightarrow</math></p> <p><u>26</u> </p>	243-244°(13)

Outre sa simplicité, l'intérêt de la réaction réside dans la possibilité d'obtention d'une cyclopenténone donnée, par des voies multiples. La Table II rassemble quelques exemples de synthèses de cyclopenténones déterminées, à partir d'esters, différents aussi bien par le reste acide que par le reste alcool; seuls diffèrent surtout les temps de réaction nécessaires.

On a préparé : - la triméthyl-3,4,4 cyclopenténone (22) à partir du crotonate d'isobutyle (15), du crotonate de t-butyle (16) ou du  $\beta,\beta$ -diméthylacrylate d'isopropyle (17) ; dans les trois cas, la même et unique cétone 22 est obtenue ;

- la  $\Delta^8$  méthyl-3 tétrahydrindanone-1 (23), à partir du crotonate de cyclohexyle (18) ou du cyclohexènedicarboxylate d'isopropyle (19).

- la  $\Delta^8$  diméthyl-3,3 tétrahydrindanone (24), à partir du  $\beta,\beta$ -diméthylacrylate de cyclohexyle (20) ou du cyclohexènedicarboxylate d'isobutyle (21).

Les spectres IR et UV, et surtout les spectres de RMN, de toutes les cyclopenténones ici préparées, la plupart déjà décrites, sont en accord avec les structures.

#### REFERENCES

- 1 - F.D. Popp et W.E. Mac Ewen - Chem. Rev. 58, 321 (1958).
- 2 - F. Uhlig et H.R. Snyder - Advan. Org. Chem., 1, 35 (1960).
- 3 - J.P. Marthe et S. Munavalli - Bull. Soc. Chim. France, 2679 (1963).
- 4 - Sukh Dev - J. Indian Chem. Soc., 33, 703 (1956), 34, 169 (1957).
- 5 - Sukh Dev et C. Rai - J. Indian Chem. Soc. 34, 226 (1957).
- 6 - A.L. Voitsakhovskaya, N.A. Kosul'nikova, T.A. Rudol'fi, R.I. Sharapova, V.M. Dashumin et V.N. Belov - Zhur. Org. Khim. 3, 18 (1967).
- 7 - a) M.F. Ansell et S.S. Brown - J. Chem. Soc. 2955 (1958),  
b) M.F. Ansell et M.H. Palmer - Quart. Rev., 18, 211 (1964).
- 8 - L. Rand et R.J. Dolinsky - J. Org. Chem., 31, 3063 (1966).
- 9 - L. Rand et R.J. Dolinsky - J. Org. Chem. 31, 4061 (1966).
- 10 - V.F. Kucherov - Izvest. Akad. Nauk SSSR Ser Khim., 6 (1964).
- 11 - R.M. Acheson et R. Robinson - J. Chem. Soc. 1127 (1952).
- 12 - I.N. Nazarov, I.I. Zaretskaya et I.I. Sorikina - Zhur. Obshchei Khim., 30, 746 (1960).
- 13 - Cette communication ; les chiffres donnés par les analyses sont satisfaisants.