

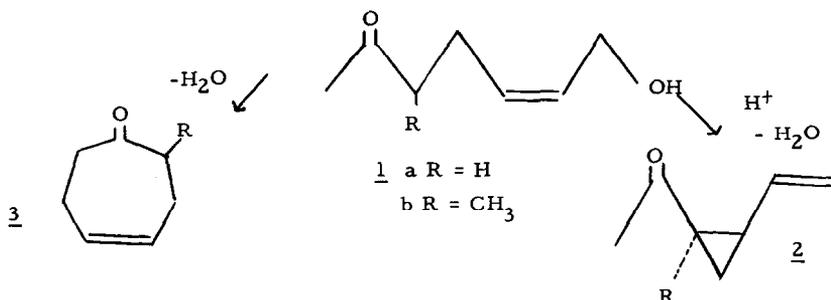
CYCLODESHYDRATATION D' ξ -CETOLS INSATURES

Gérard DESCOTES, Albert MENET et Pierre ROBBE

(Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon,
43, Boulevard du 11 Novembre 1918 - 69 - VILLEURBANNE)

(Received in France 15 January 1968; accepted for publication 6 February 1968)

Les cétoles insaturés de type 1 sont aisément préparés par action du chlorobuténol cis sur les esters β -cétoniques substitués selon (1). L'étude de leur cyclodeshydratation par traitements acide et thermique fait l'objet de cette note.



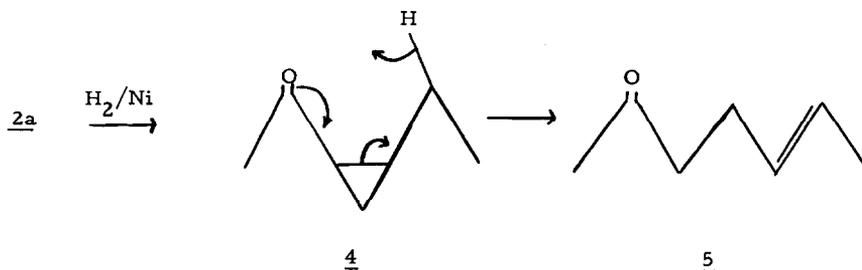
A - CYCLODESHYDRATATION EN MILIEU ACIDE

Soumis à un traitement acide, les composés 1 pouvaient subir une hétérocyclisation sur le carbonyle et former un hétérocycle insaturé d'ordre 7. En fait, la distillation sur acide orthophosphorique de 1 conduit aux acétylvinylcyclopropanes cis 2 (Rdt = 40 %). Les structures de 2 sont précisées :

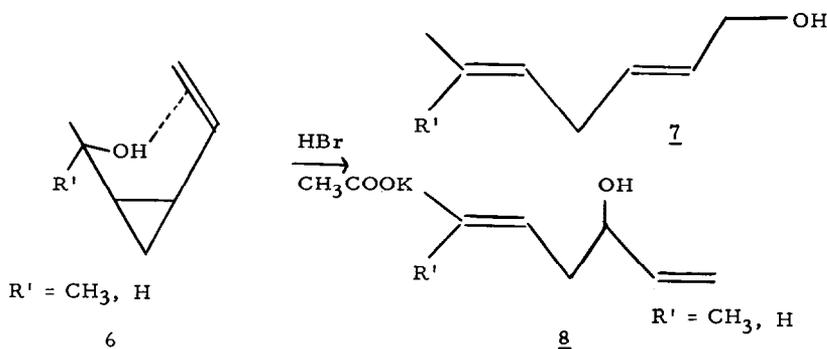
- par des méthodes spectrales : les spectres infrarouges indiquent la présence du groupe vinyle (910 cm⁻¹), du cycle cyclopropanique (1050 - 1020 cm⁻¹) et la conjugaison carbonyle-cyclopropane (1690 cm⁻¹). La R.M.N. confirme la structure de l'enchaînement vinylique de 4,80 à 5,92 ppm et le groupe acétyle vers 2,12 ppm.

- par des réductions chimiques :

a - L'hydrogénation catalytique de 2a conduit bien à l'acétyl éthyl-2 cyclopropane cis 4 puisque celui-ci subit thermiquement une isomérisation quantitative à 160° en cétone éthylénique trans 5. Cette isomérisation n'est possible, d'après les travaux de R. M. ROBERTS (2) que pour la seule configuration cis des groupes alcoyle et carbonyle.

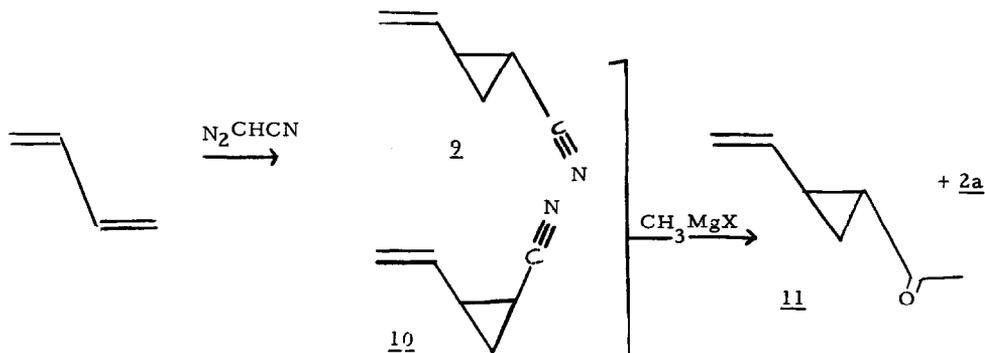


b - La réduction de 2a par les organométalliques et les hydrures conduit aux alcools 6 qui présentent une forte interaction OH - π décelée par infrarouge (3).

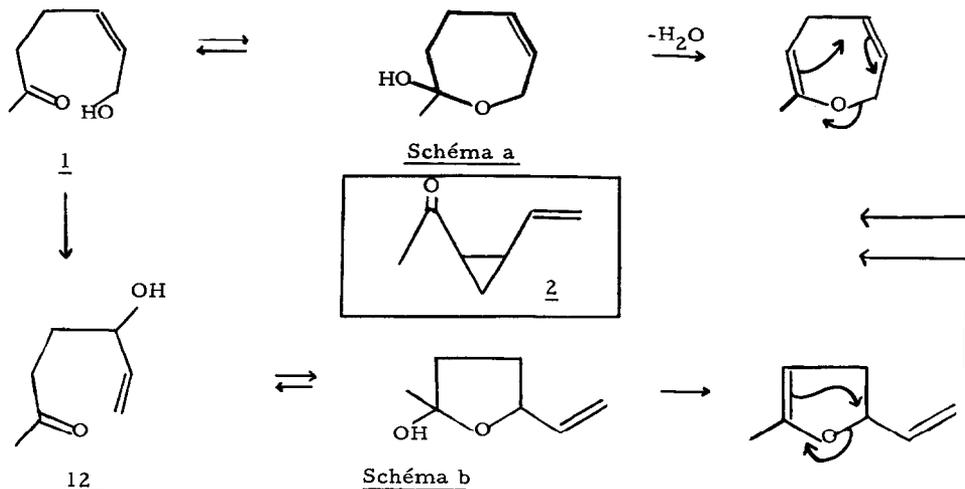


Ces alcools 6 peuvent servir à la synthèse d'alcools diéthyléniques 7 et 8 résultant de la transposition homoallylique selon les modes opératoires déjà décrits par (4). La structure trans de l'alcool 7 ($R' = CH_3$) est confirmée par la synthèse de l'isomère cis en réalisant l'addition de l'iodure de méthylmagnésium sur 1a puis la déshydratation du glycol primaire tertiaire obtenu.

- par synthèse chimique : Le cyanocarbène obtenu par la décomposition thermique du diazoacétonitrile, s'additionne sur le butadiène pour donner les nitriles 9 et 10 séparables par chromatographie préparative en phase vapeur. L'iodure de méthylmagnésium réagit sur le mélange de ces nitriles et donne le mélange des cétones vinylcyclopropaniques cis 2 et trans 11



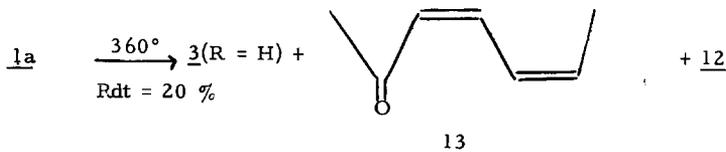
A priori, la formation de 2 par traitement acide de 1 peut mettre en jeu des processus réactionnels impliquant des intermédiaires d'ordre 7 ou d'ordre 5.



Le passage par l'intermédiaire rétroallylique 12 (schéma b), effectivement isolé dans le milieu réactionnel, se rattacherait ensuite à l'isomérisation des vinylidihydrofurannes en composés carbonylés (5). Ce schéma réactionnel ne devrait pas être affecté par la stéréochimie cis ou trans du cétole de départ. Or, l'isomère trans de 1a, synthétisé par action du bromo-1 acétoxy-4 butène-2 trans sur l'ester acétylacétique sodé, soumis au même traitement acide que 1a ne conduit qu'à 12 et à des cétones diéthyléniques isomères. Par contre, la structure cis de 1 devrait favoriser la cyclisation en hétérocycle d'ordre 7 (schéma a).

B - CYCLODESHYDRATATION THERMIQUE

Le chauffage à 360° sous un vide de 0,5 mm de Hg du cétole 1a conduit essentiellement (65 % du mélange) à la cyclohepténone 3a caractérisée par ses spectres (H₃ - H₆ à 2,40 ppm, H₂ - H₇ à 2,60 ppm et H₄ - H₅ vers 5,86 ppm à 100 mégacycles) et par son hydrogénation catalytique en cycloheptanone. Le mélange obtenu contient également l'alcool 12 et l'heptadiène-3,5 one-2 cis-cis-13. Des traces d'acétyl cyclopentène-3 ont été également décelées.



Cette méthode de synthèse des cyclohepténone est actuellement généralisée ; elle vient s'ajouter aux réactions de thermocyclisation récemment signalées (6).

La cyclodéshydratation d' ξ -cétoles insaturés permet donc de réaliser la synthèse de cétones insaturées de petits et moyens cycles.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) J. COLONGE, G. DESCOTES et G. POILANE, Bull. Soc. Chim., 408, (1959).
- (2) R. M. ROBERTS, R. G. LANDOLT, R. N. GREENE et E. W. HEYER, J. A. C. S., 89 1404 (1967).
- (3) P. ARNAUD, Y. ARMAND, C. R. Acad. Sci., 256, 4450, (1963).
- (4) M. JULIA, S. JULIA, B. STALLA-BOURDILLON, C. DESCOINS, Bull. Soc. Chim., 2533, (1964).
- (5) J. WIEMANN, N. THOAI et Mme F. WEISBUCH, Bull. Soc. Chim., 2187, (1964).
- (6) J. M. CONIA et P. Le PERCHEC, Bull. Soc. Chim., 287, (1966).