

TRANSPOSITION THERMIQUE DE L'ACÉTYL-3 METHYL-3 CYCLOPROPÈNE,
VOIE D'ACCES A L'ACÉTYL-3 METHYL-1 CYCLOPROPÈNE.

par H. Monti et M. Bertrand

Laboratoire associé au C.N.R.S. N°109

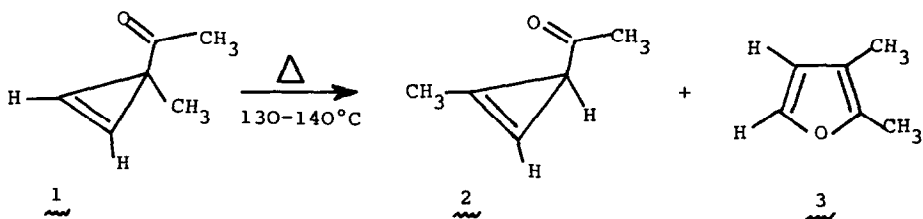
Faculté des Sciences, Place Victor Hugo,

13 - Marseille (3°) - France.

(Received in France 11 February 1969; received in UK for publication 3 March 1969)

La structure anormale des adduits de Diels-Alder obtenus par cycloaddition de l'acétyl-3 méthyl-3 cyclopropène 1 (1) sur le cyclopentadiène ou le diméthyl-2,3 butadiène (2) nous a conduits à envisager la possibilité d'une isomérisation thermique rapide du diénophile précédant la réaction de condensation qui exige un chauffage prolongé (12h) à 130°-140°C.

De fait, le dérivé 1 chauffé en solution dans le benzène dans les conditions utilisées pour la cycloaddition s'isomérisise partiellement en deux produits nouveaux l'acétyl-3 méthyl-1 cyclopropène (produit majeur) 2 et le diméthyl-2,3 furanne (produit mineur) 3.



L'isomérisation peut également être obtenue en phase vapeur par passage à travers un four chauffé à 230°C, ou mieux dans un chromatographe équipé d'une colonne de 5 m (chromosorb P, 20% de Silicon oil DC 200) portée à 100-110°C. Dans ce cas, l'isomérisation est pratiquement totale et le dérivé 2 est obtenu à l'état pur.

L'identification des produits de transposition repose sur leurs

propriétés spectrales résumées dans le tableau suivant.

	IR (en cm^{-1})	Hexane UV λ_{max} (m μ)	RMN (CCl_4), δ en ppm
<p>1</p>	3120 ($\nu=\text{C}-\text{H}$) 1658 ($\nu\text{C}=\text{C}$) 1695 ($\nu\text{C}=\text{O}$)	200 $\epsilon \sim 1450$ 218 $\epsilon \sim 1500$ 290 $\epsilon \sim 120$	CH_3 a $\delta = 1,76$ (s) CH_3 b $\delta = 1,22$ (s) H_c $\delta = 7,43$ (s)
<p>2</p>	3145 ($\nu=\text{C}-\text{H}$) 1808 ($\nu\text{C}=\text{C}$) 1690 ($\nu\text{C}=\text{O}$)	206 $\epsilon \sim 3000$ 288 $\epsilon \sim 82$	CH_3 a $\delta = 1,81$ (s) CH_3 c $\delta = 2,18$ (d) * H_b noyé sous le précédent * H_d $\delta = 6,47$ (m)
<p>3</p>	** 1560 et 1508 (vibrations du squelette) 725 (déformations =C-H)	218 $\epsilon \sim 8600$	CH_3 a $\delta = 1,88$ (s) CH_3 b $\delta = 2,13$ (s) H_c $\delta = 5,94$ (d) H_d $\delta = 7,0$ (d)

* Dans D_2O , les signaux H_b et CH_3 c sont séparés. Le signal de H_b apparaît à 2,3 ppm, celui de CH_3 c à 2,12 ppm.

** Ces nombres d'onde sont en accord avec ceux donnés pour les vibrations caractéristiques des furannes polysubstitués (3).

Le spectre IR du composé 2 est compatible avec celui d'un cyclopropène à groupement oléfinique monosubstitué (4).

Les constantes de couplage entre les divers types de protons du composé 3 sont identiques à celles publiées dans la littérature pour le diméthyl-2,3 furanne (5).

Quelques remarques résultant d'expériences complémentaires s'imposent :

a - Le dérivé 3 est stable dans les conditions de l'isomérisation.

b - La cétone 2 soumise à une nouvelle isomérisation thermique ne donne qu'une faible proportion de dérivé 3. On peut donc présumer que l'isomérisation de 1 donne simultanément 2 et 3.

c - La cétone transposée 2 réagit à froid avec le cyclopentadiène pour donner un adduit identique à celui obtenu en chauffant la cétone 1 et le cyclopentadiène à 140-150°C, ce qui confirme bien l'hypothèse suivant laquelle l'isomérisation précède la cycloaddition.

d - Si la formation du dérivé furannique 3 est plus difficile à expliquer, bien qu'elle ait été observée dans quelques cas (6), (7), l'isomérisation $\text{1} \longrightarrow \text{2}$ peut s'interpréter comme une transposition sigmatropique [1,3] du groupement acétyle dont la migration préférentielle peut être justifiée par la théorie (8).

Nous poursuivons actuellement l'étude de cette réaction thermique qui paraît constituer une voie d'accès commode aux acétyl-3 alcoyl-1 cyclopropènes.

Bibliographie

1 - M. Bertrand et H. Monti, C.R. Acad. Sci., 264, 998 (1967)

Le rendement en cyclopropénylcétone 1 est nettement amélioré si on hydrolyse le diméthylcétal plutôt que l'éthylènecétal.

2 - H. Monti et M. Bertrand, à paraître.

3 - N.B. Colthup, L.H. Daly et S.E. Wiberley, Introduction to infrared and Raman Spectroscopy, p.237, Academic Press, New-York and London (1964)

4 - G.L. Closs, Advances in alicyclic chemistry, p.72-75, Academic Press, New-York and London (1966)

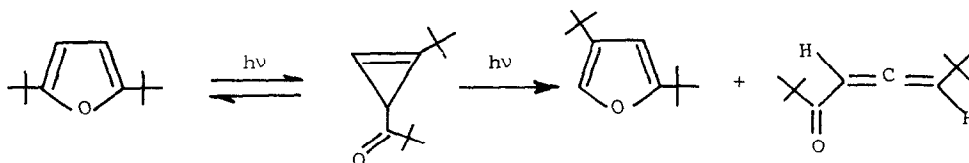
5 - S. Rodmar, B. Rodmar, Ashfaq Ali Khan, S. Gronowitz et V. Pavulans, Acta Chem. Scand., 20, 2515 (1966)

6 - G.L. Closs signale un cas d'isomérisation thermique analogue :



G.L. Closs, Advances in alicyclic chemistry, p.69, Academic Press, New-York and London (1966)

7 - E.E. van Tamelen et al. ont montré récemment que l'isomérisation photochimique du ditert.butyl-2,5 furanne en ditert.butyl-2,4 furanne évoluait par l'intermédiaire d'une cyclopropénylcétone isolable suivant le schéma :



E.E. van Tamelen et T.H. Whitesides, J. Am. Chem. Soc., 90, 3894 (1968)

8 - J.D. Bérard, M. Bertrand, M. Fétizon, H. Monti et Nguyen Trong Anh, à paraître