

LA DICYCLOHEXYLCARBODIIMIDE, AGENT DE DESHYDRATATION INTRAMOLECULAIRE DES CETOLS

Christian Alexandre et Francis Rouessac

Laboratoire de Synthèse Organique - Centre Universitaire du Mans
route de Laval - 72 - Le Mans - FRANCE

(Received in France 25 January 1969; received in UK for publication 13 February 1970)

Récemment, Corey et Coll. (1) au cours de la synthèse de prostaglandines, indiquent avoir utilisé la dicyclohexylcarbodiimide (D.C.C.) pour deshydrater en milieu neutre un β -cétoï intermédiaire. Ce seul exemple décrit actuellement dans la littérature nous incite à indiquer brièvement nos propres résultats sur les possibilités de ce réactif comme agent de deshydratation général des cétoï, dont les β -cétoï.

I - Cas des β -cétoï

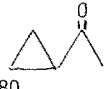

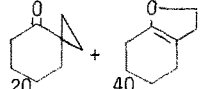
La deshydratation des β -cétoï, bien connue par ailleurs et généralement facile, a été tentée avec la D.C.C. sur la méthyl-4 hydroxy-4 pentanone-2 (I), l'hydroxyméthyl-2 cyclohexanone (II) et l'hydroxyméthyl-2 cycloheptanone (III) en utilisant le mode opératoire suivant : un mélange équimoléculaire de D.C.C. et de l'un quelconque des cétoï précédents est porté à reflux quelques heures dans l'éther anhydre comme solvant, en présence de traces (0,5 %) de chlorure cuivreux (2). I conduit à l'oxyde de mésityle (IV, Rdt : 75 %), II à la méthylène-2 cyclohexanone (V, Rdt : 60 %) et III à la méthylène-2 cycloheptanone (VI, Rdt : 70 %). On note dans tous les cas, la présence d'un précipité abondant de dicyclohexylurée (VII). (En l'absence de D.C.C., toutes autres conditions opératoires restant identiques, ces cétoï demeurent inchangés).

Le déroulement de cette réaction laisse supposer que le composé d'addition qui se forme entre la D.C.C. et la fonction alcool (carbamidate) est donc instable thermiquement par suite de la présence d'un hydrogène mobile en α du carbonyle et que VII est formée par une réaction d'élimination intramoléculaire.

II - Cas des γ -cétoï

Le comportement thermique des trois γ -cétoï suivants : l'hydroxy-5 pentanone-2 (VIII) (3), l'hydroxyméthyl-3 cyclohexanone (IX) (4) et l'(hydroxy-2 éthyl)-2 cyclohexanone (X) (5) a également été étudié en présence de D.C.C.

On observe encore une réaction de deshydratation mais qui s'effectue cette fois à des températures plus élevées que dans le cas des β -cétoï et qui conduit à la formation d'un cycle cyclopropanique.

Produits de départ	VIII	IX	X
Produits formés (6)			
(Rdt %)	80 XI	60 XII	20 XIII 40 XIV

Ces rendements ont été obtenus en chauffant, sans solvant vers 150° au bain métallique, dans un appareil à distiller, le composé d'addition cétol + D.C.C. préalablement préparé. (Les produits de cyclisation XI à XIV sont éliminés du milieu réactionnel, sous pression réduite, dès leur formation.)

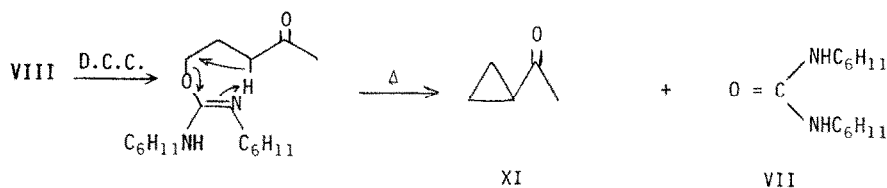
Le résidu de cette réaction est constitué uniquement de dicyclohexylurée VII.

III - Cas d'un γ -cétol

Le produit (XVI) d'addition de la D.C.C. avec l'(hydroxy-4 butyl)-3 cyclohexanone (XV) (7) devait conduire, par une élimination du même type, à un mélange des cis et trans-décalone-1 (XVII). Cependant à 150°, quelque soient les conditions opératoires (avec ou sans solvant), la présence de XVII n'a pu être décelé, le produit d'addition de départ (XVI) demeurant inchangé.

IV - Mécanisme

Un mécanisme thermique permettant d'interpréter à la fois la formation des cétones $\alpha\beta$ -éthyléniques IV à VI, des cétones cyclopropaniques XI à XIII et l'apparition quantitative de VII nous semble pouvoir être écrit comme suit : (ici, passage de VIII à XI).



Les premiers résultats ci-dessus exposés, montrent donc que cette réaction d'élimination est générale pour les β - et γ -cétols mais qu'elle ne se produit pas dans le cas du carbamate XVI en raison peut-être de sa conformation.

Néanmoins, cette réaction qui s'effectue par simple chauffage apparait intéressante. Elle se fait en milieu neutre et les rendements obtenus dans les exemples étudiés sont comparables aux autres méthodes de préparation des composés cyclopropylcarbonylés (alcoylation intramoléculaire de γ -chlorocétones ou réaction de Simmons-Smith sur les cétones α , β -éthyléniques (8)). Son extension à d'autres types de composés à hydrogènes mobiles ainsi qu'une étude plus approfondie de son mécanisme et des problèmes conformationnels y afférant sont actuellement à l'étude dans ce laboratoire.

V - Bibliographie

- (1) E.J COREY, N.H ANDERSEN, R.M CARLSON, J. PAUST, E. VEDEJS, I. VLATTAS et R.E WINTER, J. Amer. Chem. Soc., **90**, 3245, (1968).
- (2) E. SCHMIDT, F. MOOSMULLER, Ann., **597**, 235, (1955).
- (3) T. LONDERGAN, N. HAUSE et W. SCHMITZ, J. Amer. Chem. Soc., **75**, 4456, (1953).
- (4) G. STORK et J. FICINI, J. Amer. Chem. Soc., **83**, 4678, (1961).
- (5) A. SEGRE, R. VITERBO et G. PARISI, J. Amer. Chem. Soc., **79**, 3503, (1957).
- (6) Les différents produits formés ont été identifiés par les méthodes spectroscopiques courantes et leur pureté contrôlée par C.P.V. Les essais ont été conduits sur des quantités de l'ordre de 1 à 4 g.
- (7) J.M CONIA et F.P ROUESSAC, Tetrahedron, **16**, 45, (1961).
- (8) J.C LIMASSET, P. AMICE et J.M CONIA, Bull. Soc. Chim. Fr., 3981 (1969).