

SYNTHESES EN SERIE CYCLOPENTENYLIQUE \*

PREPARATION D'ALCOYLIDENECYCLOPENTENONES DIVERSEMENT SUBSTITUEES

par G.J. MARTIN, Cl. RABILLER et G. MABON  
Laboratoire de Chimie Organique Physique

Université de NANTES

(Received in France 26 June 1970; received in UK for publication 1 July 1970)

Nous avons montré (1,2) que l'action des chlorures d'acides  $\alpha$ -éthyléniques  $R^2-CH=C(R^1)COCl$  sur l'acétylène en présence de  $AlCl_3$  conduit, avec de bons rendements, aux  $\alpha$ -chlorocyclopentène-2 ones alcoylées. L'extension de cette réaction aux acétyléniques vrais  $R^3CH_2C\equiv C-H$  nous a permis d'obtenir, dans des conditions satisfaisantes, une série nouvelle de composés, les alcoylidène-4 cyclopentène-2 ones, susceptibles d'exister sous les configurations cis et trans.

Ainsi, l'action du pentyne-1 sur le chlorure de l'acide méthyl-2 butène-2 oïque (cis et trans) conduit à 97 % de propylidène-4 diméthyl-2,3 cyclopentène-2 one 1 et 3 % d' $\alpha$ -chlorocyclopentène-2 one 2. Par contre, les acétyléniques bisubstitués tels que le butyne-2, conduisent principalement aux  $\alpha$ -chlorocyclopenténones 2 bis et les rendements en cétone biéthylénique 1 bis sont faibles. Si l'acétylénique n'est pas symétrique ( $R^3CH_2C\equiv C-CH_2R^4$ ), les composés du type 1 bis et 2 bis sont constitués par un mélange d'isomères de position correspondant à une interversion de  $R^3$  et  $R^4$ .

Dans ces réactions, il se forme de plus des quantités variables de  $\beta$ -chlorovinylcétones vinyliques linéaires 3  $CH_3-CH=C(CH_3)CO-CH=C(C_3H_7)Cl$  ou 4  $CH_3-CH=C(CH_3)-CO-C(CH_3)=C(CH_3)Cl$ . La proportion de 3 ou 4 devient notable avec les chlorures d'acide du type  $R-CH=CH-COCl$  mais reste faible dans les autres cas. Avec les alcynes  $R^3-CH_2-C\equiv C-CH_2R^4$ , 4 peut posséder les deux structures  $CH_3CH=C(CH_3)CO-C(CH_2R^3)=C(CH_2R^4)Cl$ ,  $CH_3CH=C(CH_3)CO-C(CH_2R^4)=C(CH_2R^3)Cl$ . Les produits chlorés peuvent en général être éliminés par transformation en diéthylamines correspondantes et les alcoylidénecyclopenténones sont obtenues à un degré de pureté convenable (> 95 %). La structure des différents produits de la réaction, et en particulier, celle des alcoylidénecyclopenténones a été établie par les méthodes spectrographiques habituelles et les analyses élémentaires de ces composés sont correctes. 1 possède les caractéristiques physiques suivantes :

R.M.N. :  $\delta_a = 1,72$  ppm,  $\delta_b = 2,03$  ppm,  $\delta_c = 5,70$  ppm,  $\delta_d = 2,18$  ppm,  $\delta_e = 1,05$  ppm,  $\delta_f = 2,77$  ppm

$J_{ab} = 0,8$  Hz,  $J_{ac} = 0,65$  Hz,  $J_{bf} = 0,6$  Hz,  $J_{cd} = 7,2$  Hz,  $J_{cf} = 1,6$  Hz ( $CCl_4$ -TMS int.)

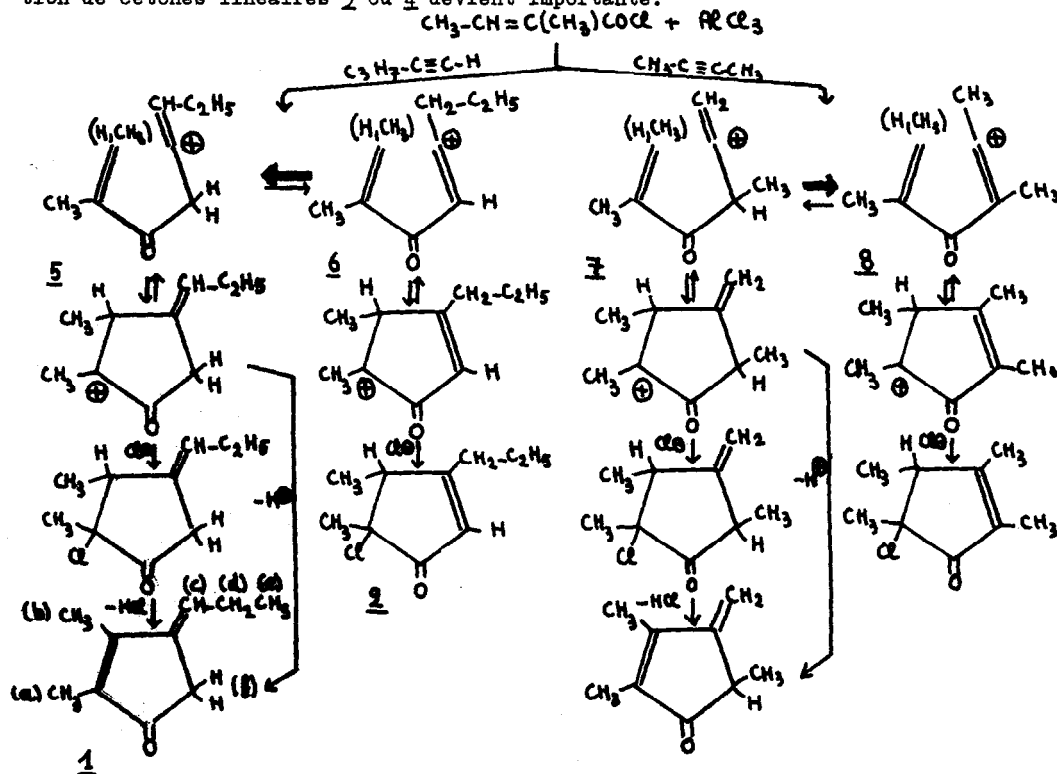
U.V.: heptane  $\lambda_{max} = 277$  nm,  $\epsilon_{max} \times 10^{-4} = 1,415$  - UV 2.4 DNPH, éthanol,  $\lambda_{max} = 399$  nm,  $\epsilon_{max} \times 10^{-4} = 2,76$

I.R.:  $\nu_{C=O} = 1695$   $cm^{-1}$ ;  $\nu_{C=C(exo)} = 1653$   $cm^{-1}$ ;  $\nu_{C=C(endo)} = 1610$   $cm^{-1}$

Ebmm:  $71^\circ C(0,1) - n_D^{20} = 1,527 - d_{20}^4 = 1,011$  - microanalyse %C : calc. 79,75, tr. = 79,22 ;

% H : calc. 9,37, tr. 9,03.

La formation de 2 peut s'expliquer en supposant l'existence d'une prototropie au stade du carbocation d'addition. Avec les acétyléniques vrais, 5 se formerait préférentiellement tandis que dans le cas de  $R^3CH_2-C\equiv C-CH_2R^4$ , la prototropie serait déplacée dans le sens  $7 \rightarrow 8$ . Dans les deux cas, la conformation s-trans des deux doubles liaisons C=C par rapport à C=O (5, 6, 7, 8) serait conditionnée par des facteurs stériques. En effet, avec des chlorures d'acides du type  $R-CH=CH-COCl$ , la cyclisation est défavorisée et la proportion de cétones linéaires 3 ou 4 devient importante.



Les acétyléniques vrais étant commerciaux ou facilement accessibles (4)(5)(6)(7), cette synthèse constitue une voie d'accès relativement aisée à une classe de produits nouveaux et a pu être généralisée à différents chlorures d'acides. C'est ainsi que les alcoylidène-cyclopenténones correspondant à  $R^2CH=C(R^1)COCl$  [ $R^1 = H, CH_3, C_2H_5$  et  $R^2 = H, CH_3, C_3H_7$ ] et aux alcynes  $R^3-CH_2-C\equiv C-H$  ( $R^3 = H, CH_3, C_2H_5, C_3H_7$ ) ont été préparées.

Par ailleurs, l'action du pentyne ou du butyne sur le chlorure de benzoyle ou de furoyle conduit aux alcoylidène-3 indanone-2 ou aux alcoylidène-3 alcoylidène-3 cyclopentanone-2 b furanne.

#### BIBLIOGRAPHIE

- (1) G.J. MARTIN, H. DURAND, G. DAVIAUD, M.L. MARTIN - C.R. Acad. Sci. 1968, 266, 478 -
- (2) G.J. MARTIN et G. DAVIAUD - Bull. Soc. Chim. 1970 - sous presse -
- (3) G.J. MARTIN, G. HAJDUKOVIC, J.C. ROZE et M.L. MARTIN - à paraître -
- (4) S.D. THORN, G.F. HENNION, J.A. NIEUWLAND - J. amer. Chem. Soc. 1936, 58, 796 -
- (5) J.F. NORMANT - Bull. Soc. Chim. 1965, 859 -
- (6) Bien que réputée donner des mélanges d'alcynes-1 et 2, cette méthode nous a permis d'obtenir des alcynes-1 purs avec des rendements de 40 %.
- (7) J. KLEIN and E. GURFINKEL - Tetrahedron 1970, 26, 2127 -