

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 α -éthyléniques $R^2-CH=C(R^1)COCl$ sur l'acétylène en présence de $AlCl_3$ conduit, avec de bons rendements, aux α -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' α -chlorocyclopentène-2 one 2. Par contre, les acétyléniques bisubstitués tels que le butyne-2, conduisent principalement aux α -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 β -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.)

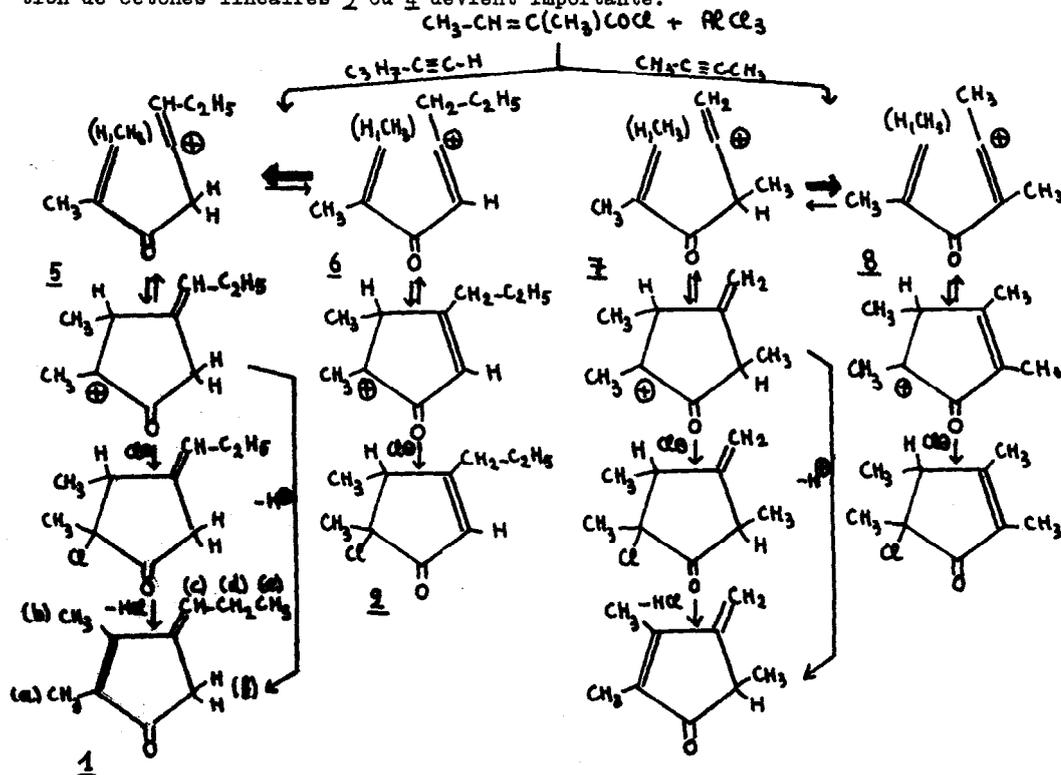
U.V.: heptane $\lambda_{max} = 277$ nm, $\epsilon_{max} \times 10^{-4} = 1,415$ - UV 2.4 DNPH, éthanol, $\lambda_{max} = 399$ nm, $\epsilon_{max} \times 10^{-4} = 2,76$

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

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

$\% H : \text{calc. } 9,37, \text{tr. } 9,03.$

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 fucoyle 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 -