

SUR LA THERMOCYCLISATION DE CÉTONES δ -ÉTHYLÉNIQUES
EN CYCLOHEXANONES

G.Moinet, J.Brocard et J.M.Conia

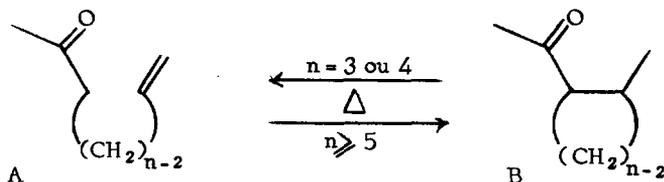
Laboratoire des Carbocycles ^{*}, Université de Paris-Sud, Bâtiment 490
91405 - ORSA Y, France

(Received in France 19 September 1972; received in UK for publication 25 September 1972)

On sait que le chauffage des composés carbonylés non saturés dont quatre carbones au moins séparent le carbonyle du centre insaturé (A) ($n \geq 5$) conduit à leur cyclisation (A \rightarrow B) par formation d'une liaison C—C entre le carbone en α du carbonyle et le premier du centre insaturé, à savoir δ dans le cas d'une cétone δ -éthylénique.

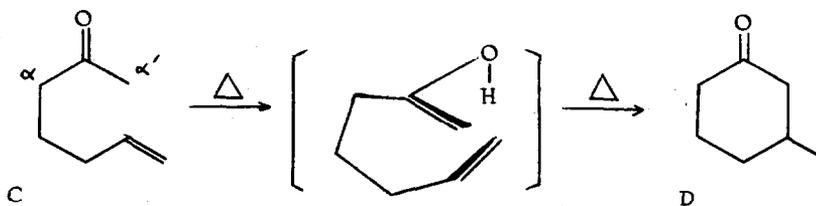
Il s'agit d'une "ene reaction" intramoléculaire, permise thermiquement, l'hydrogène transféré étant celui de l'énol, né d'un transfert 1,3 d'hydrogène d'origine catalytique. Pour des revues récentes : sur ce type de thermocyclisation, voir (1) ; sur l'"ene reaction" voir (2).

La réaction thermique inverse B \rightarrow A a lieu lorsque moins de quatre carbones séparent le carbonyle de la double liaison ; la cétone éthylénique A ($n = 3$ ou 4) est ainsi formée par ouverture du cycle de l'acyl-cyclopropane ou -cyclobutane correspondant B.



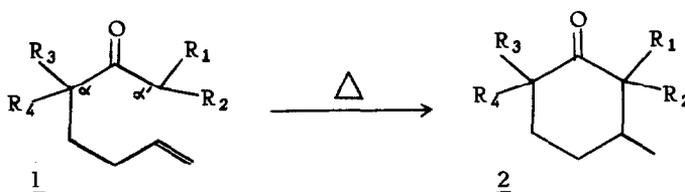
L'objet de cette communication est l'exposé des résultats obtenus par chauffage des cétones δ -éthyléniques du type heptène-6 one-2 C. Leur cyclisation ne peut être attendue par la naissance d'une liaison entre les carbones α et δ . Mais, de l'examen du modèle moléculaire de l'énol concerné et la simple considération des ΔH et ΔG intervenant dans une telle réaction, la cyclisation apparait possible au niveau des carbones α' et δ pour donner une cyclohexanone du type D.

^{*} Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S.



La table ci-après rassemble quelques tentatives de thermocyclisation de cétones δ -éthyléniques simples différemment substituées en α et α' du carbonyle.

Table - Thermocyclisation de quelques cétones δ -éthyléniques



Cétones 1

		température et durée	technique [‡]	Rdt ^{‡‡} (%) en cétones <u>2</u>
<u>1a</u>	$R_1, R_2, R_3, R_4 = H$	380° 16h	p.v.	35
<u>b</u>	id. sauf $R_1 = CH_3$	350° 8h	t.s.	60
<u>c</u>	id. " $R_1 = R_2 = CH_3$	350° 4h	t.s.	80
<u>d</u>	id. " $R_1 R_2 = -(CH_2)_5-$	350° 5h	t.s.	60
<u>e</u>	id. " $R_1 = C_6H_5$	300° 2h	t.s.	90
<u>f</u>	id. " $R_3 = CH_3$	400° 16h	p.v.	20
<u>g</u>	id. " $R_3 = R_4 = CH_3$	370° 6h	p.v.	0
<u>h</u>	$R_1, R_2, R_3, R_4 = CH_3$	420° 4h	p.v.	0

[‡] La réaction est conduite en tube scellé (t.s.) dans les cas favorables, en phase vapeur (p.v.) dans les autres cas.

^{‡‡} Les produits accompagnant la cyclohexanone de cyclisation sont des composés de dégradation ou (et) de résinification. La cyclisation n'est pas obtenue à partir des cétones 1g et 1h ; il y a rupture de chaîne conduisant essentiellement à la méthylisopropylcétone et à la diisopropylcétone respectivement.

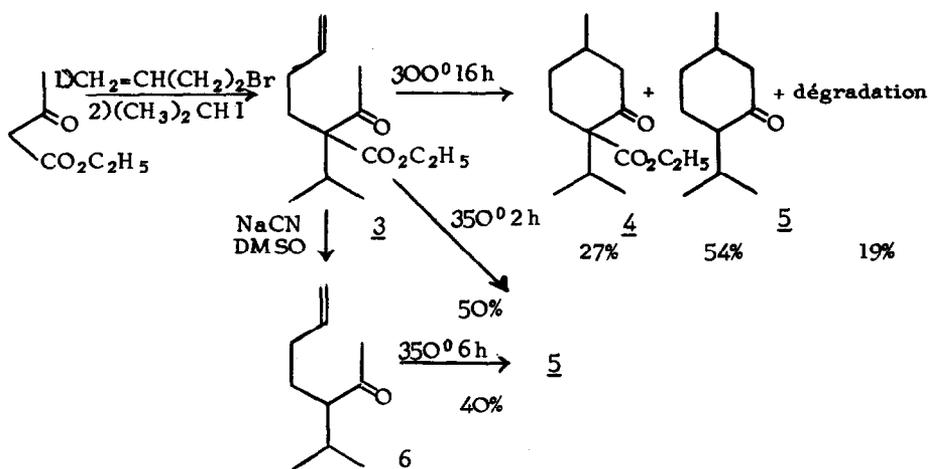
La cétone 1a a été obtenue par transposition de Cope à partir de l'allylméthylvinyl-carbinol selon (3). Les cétones 1b, 1d, 1e ont été préparées par action de l'organomagnésien correspondant sur le cyano-5 pentène-1. L'action de l'organolithien dérivé du bromo-5 pentène-1 sur l'isobutyrate de lithium, selon la méthode générale (3), a donné la cétone 1c.

La cétone 1f a été préparée à partir de la carbéthoxy-3 heptène-6 one-2, par méthylation puis décarbéthoxylation. La méthylation de la cétone 1f a conduit à la cétone 1g. Enfin l'alcoylation de la diisopropylcétone par le bromo-5 butène-1 a permis d'accéder à la cétone 1h.

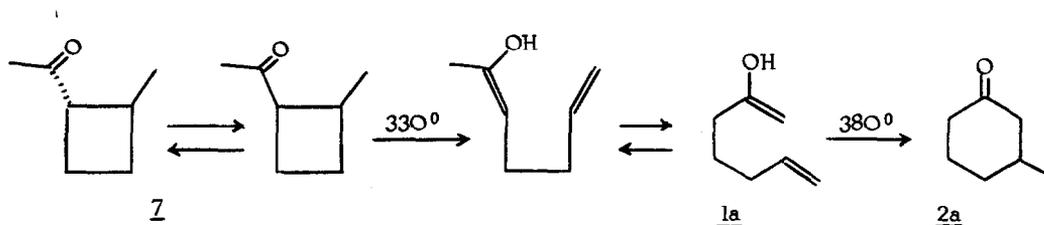
La structure des composés de départ 1 et des produits de thermocyclisation 2 a été déterminée sans ambiguïté par leurs spectres et par comparaison avec des échantillons authentiques.

L'examen de la table montre que la substitution au niveau du carbone α' de 1 favorise la thermocyclisation, vraisemblablement par la stabilisation de la forme énolique correspondante qu'elle entraîne. Cependant la présence de deux substituants méthyles en α , qui interdit l'énolisation de ce côté, favorise par contre un autre type de réaction, à savoir la rupture de la chaîne butényle.

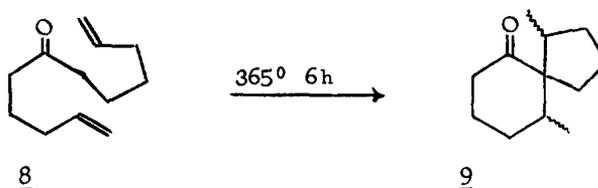
L'intérêt de ce nouveau type de thermocyclisation apparaît par exemple dans la nouvelle synthèse de la (dl)-menthone (le mélange menthone - isomenthone : 70 - 30 à l'équilibre à la température de thermocyclisation) par simple chauffage en tube scellé, soit de l'isopropyl-3 heptène-7 one-2 6 aisément obtenue par alcoylation adéquate de l'acétylacétate d'éthyle, soit du céto-ester intermédiaire 3. Le céto-ester cyclisé 4 est accessible aussi par chauffage de 3 à une température moins élevée.



Les deux exemples ci-après : 7 \rightarrow 2a et 8 \rightarrow 9 montrent que l'on peut rencontrer et aisément différencier, dans le comportement thermique d'une cétone, le réarrangement A \rightarrow B (ou B \rightarrow A) et le réarrangement C \rightarrow D objet de cette communication. Ainsi, chauffé durant 16 heures à 380°, le mélange des isomères cis (1/3) et trans (2/3) du méthyl-2 acétylcyclobutane 7 conduit à la méthyl-3 cyclohexanone 2a (15%). En effectuant des conversions partielles, il est aisé de constater le passage par la cétone δ -éthylénique la née de l'ouverture de la cyclobutylcétone 7 cis, elle-même régénérée au fur et à mesure par l'isomérisation 7 trans \rightarrow 7 cis.



De même, la dodécadiène-1,11 one-6, obtenue par alcoylation – puis décarbéthoxylation – de la carbéthoxy-1 heptène-6 one-2 par le bromo-5 pentène-1, est convertie par chauffage en phase vapeur en diméthyl-1,10 spiro [4.5] décanone-6 9 (35%) (deux stéréoisomères prépondérants sur les quatre possibles).



Il est clair que le cycle en C₅ de 9 est formé par une cyclisation de cétone ε-éthylénique du type A→B, tandis que son cycle en C₆ naît d'une cyclisation de cétone δ-éthylénique du type C→D. On n'a pu isoler la cétone monocyclique intermédiaire, donc déterminer l'ordre dans lequel les deux processus prennent place. On notera que la formation du premier cycle par l'un ou l'autre processus met en jeu le même énol.

REFERENCES

- 1) J.M.Conia, The thermal cyclisation of unsaturated carbonyl compounds, XXIII rd International Congress of pure and applied chemistry, Boston, 1971, Vol. I p. 219.
- 2) H.R.M.Hoffmann, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 556 (1969).
- 3) A.Viola, E.J.Iorio, K.K.Chen, G.M.Glover, U.Nayak et P.J.Kocienski, *J. Amer. Chem Soc.*, 89, 3462 (1967).
- 4) H.F.Bluhm, H.V.Donn et H.D.Zook, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 4406 (1955).