

NOUVEAUX TYPES DE THERMOCYCLISATION DE DIENONES :
CÉTONES γ -, δ - ET ϵ -ÉTHYLÉNIQUES COMPORTANT UNE AUTRE DOUBLE
LIAISON, TAUTOMÉRISABLE, EN α' .

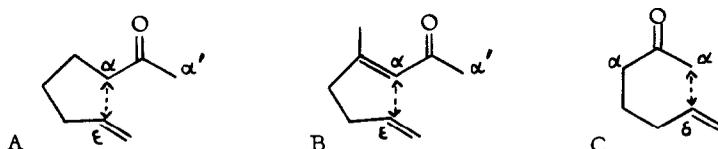
M. Bortolussi, R. Bloch et J.M. Conia

Laboratoire des Carbocycles[‡], Université de Paris-Sud, Bâtiment 490
91405 - ORSAY, France

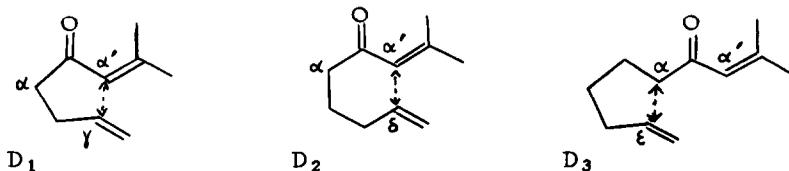
(Received in France 18 May 1973; received in UK for publication 24 May 1973)

On sait que le chauffage des composés carbonylés non saturés de géométrie convenable, dont quatre carbones au moins séparent le carbonyle du centre insaturé, celui d'une cétone ϵ -éthylénique (A) par exemple, la cyclise en cyclopentylcétone par formation d'une liaison entre les carbones α et ϵ , dans une "ene reaction" où l'hydrogène transféré est celui de l'énol α . Une cétone α - et ϵ -diéthylénique β -alkylée (B) subit le même type de thermocyclisation, en cyclopentenylcétone, mettant en jeu également une énolisation vers le carbone α . Dans les deux cas le carbonyle est nécessairement à l'extérieur du cycle formé. Pour une revue récente, voir (1) et concernant l'énolisation préalable, voir (2).

Par contre, il vient d'être montré que les cétones δ -éthyléniques (C) subissent par chauffage, via l'énol α' cette fois, la cyclisation $\delta - \alpha'$ (une cyclisation $\delta - \alpha$ — via l'énol α — conduirait à un cycle en C_4) ; le carbonyle est alors trouvé à l'intérieur du cycle. C'est une nouvelle méthode de préparation des cyclohexanones (3).



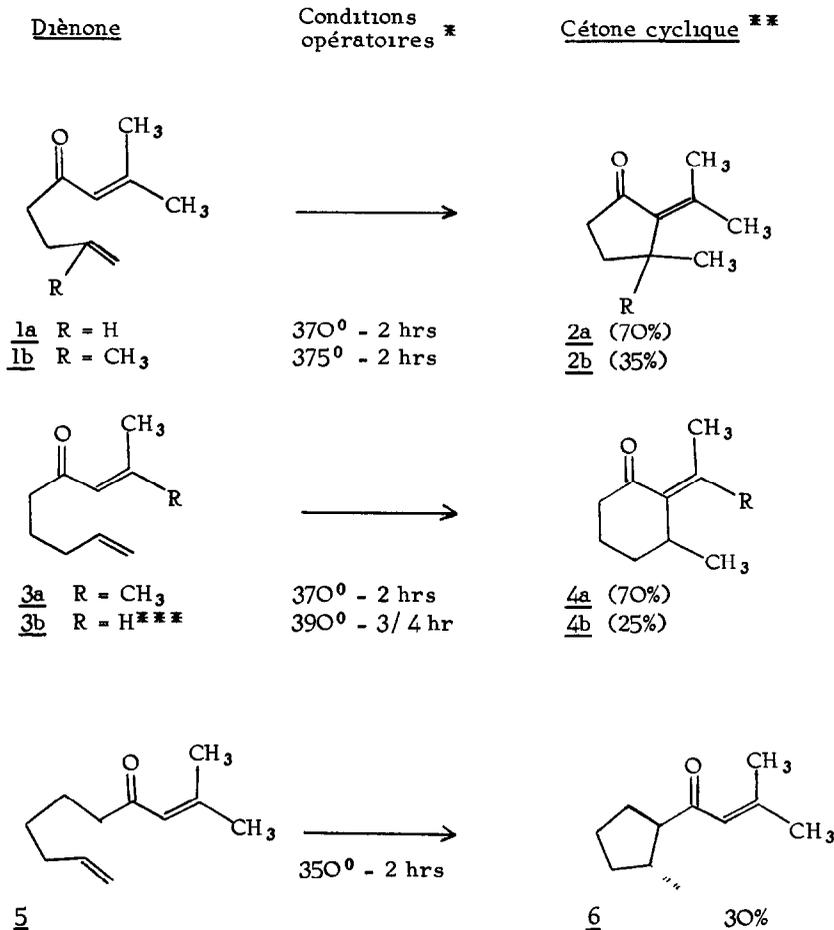
La présente communication traite du comportement thermique de cétones γ -, δ - et ϵ -éthyléniques (D) comportant une deuxième double liaison — conjuguée et tautomérisable — en α' . On va voir que les cétones γ -éthyléniques (D₁) et δ -éthyléniques (D₂) subissent la cyclisation $\gamma - \alpha'$ et $\delta - \alpha'$ en cyclopentanones et cyclohexanones respectivement.



[‡] Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S.

Mais les cétones ξ -éthyléniques (D_3), tout comme les cétones A, sont converties en les cyclopentylcétones correspondantes par la cyclisation $\xi - \alpha$.

Tableau - Thermocyclisation de cétones γ -, δ - et ξ -éthyléniques comportant une autre double liaison en α'



* Chauffage d'échantillons purs, de 0.2 à 1 g., en phase vapeur (pour l'appareillage, voir (4)), sauf pour la réaction $5 \rightarrow 6$ qui nécessite la technique du tube scellé (voir texte).

** Elle comporte 5 à 10% de la cétone β -éthylénique correspondante, celle qui est effectivement formée, sauf dans la réaction $5 \rightarrow 6$, dans le processus même de la cyclisation. La faiblesse de certains rendements est due à des dégradations et des résinifications importantes.

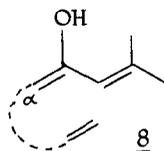
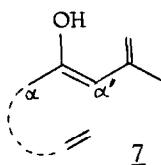
*** C'est la cétone isomère trans qui est, en fait, soumise au chauffage, l'isomérisation trans \rightarrow cis (3b) préalable permettant la cyclisation. La cétone 4b formée est recueillie pratiquement sous la seule forme trans.

Le tableau rassemble quelques exemples de thermocyclisation de cétones des types D. Les cinq diénones linéaires, dont les spectres et les analyses centésimales sont conformes à la structure, ont été préparées soit par action du chlorure d'acide α -éthylénique approprié sur le cadmien dérivé du bromo-1 alcène convenable, soit par ethoxycarbonylation de la méthyl- ω -alcényl-cétone, cétalisation, réaction avec IMgCH_3 et déshydratation-décétalisation.

Il apparaît que les cétones δ -éthyléniques 3 comportant une autre double liaison en α' , tout comme celles qui n'en comportent pas (³), se cyclisent par chauffage en phase vapeur en cyclohexanones ; subissent la même cyclisation (en cyclopentanones), les cétones γ -éthyléniques 1, différant donc des cétones correspondantes ne comportant pas de double liaison en α' (³). A partir des cétones ϵ -éthyléniques, qu'elles comportent (comme 5) ou non une autre double liaison en α' , on est conduit à la cyclisation $\epsilon-\alpha$, c'est à dire à une cyclopentylcétone, mais seulement dans le cas présent si l'on opère en tube scellé.

Ces thermocyclisations ne procèdent pas d'un transfert d'hydrogène allylique (de méthyle) sur le carbone terminal dans une "ene reaction" intramoléculaire, tel qu'il apparaît dans le chauffage des méthyl-7 heptadiène-1,6 par exemple (⁵) et qui aurait lieu ici indépendamment de la présence du carbonyle. Il s'agit au contraire d'une "ene reaction"

dans laquelle l'hydrogène transféré est celui d'un énol :



— énol α' (7) à partir des cétones 1a et b, 2a et b, engendré thermiquement par transfert d'hydrogène-1,5, d'où sa formation aisée dans la technique en phase vapeur ; la technique du tube scellé, parce que favorisant vraisemblablement l'énolisation en α , d'origine catalytique, conduit rapidement à la résinification ;

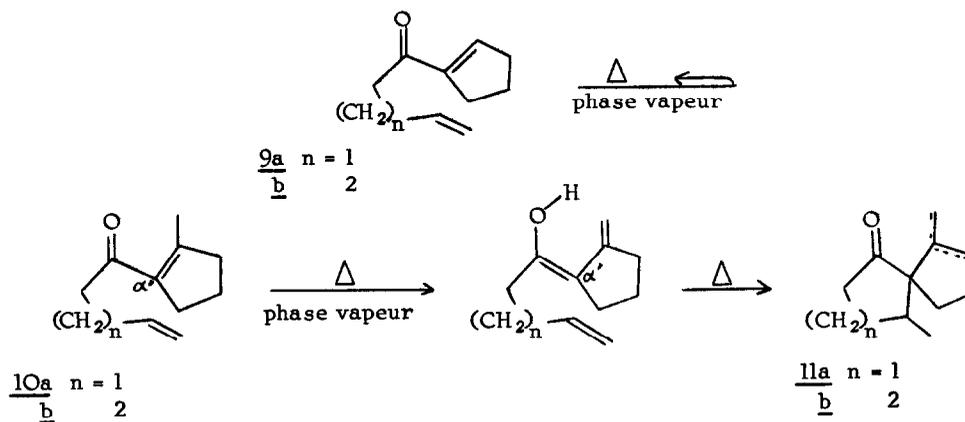
— énol α (8) à partir de 5, engendré catalytiquement (la technique du tube scellé est effectivement impérative ici) indépendamment de la présence du groupe isopropylidène et de l'énolisation thermique.

La justesse de ces considérations est confirmée par les faits ci-après :

1) La cyclisation de la cétone 3b est celle qui donne le moins bon résultat et nécessite une plus haute température. C'est en réalité l'isomère trans, dont la configuration est bien connue comme de beaucoup la plus stable pour ce type de cétones, qui a été obtenu dans la préparation et qui a été soumis au chauffage ; et sa cyclisation par transfert d'hydrogène d'énol implique sa conversion préalable en 3b (cis). Par contre, une cyclisation de cet isomère trans, qui aurait lieu par transfert d'hydrogène de méthyle, devrait être aussi facile que les autres. Quant au produit de cyclisation final, sa géométrie trans n'a rien d'inattendu.

2) On a préparé les ω -alcényl-cyclopentenyl-cétones 9a et 9b dont l'énolisation est interdite thermiquement et les cétones méthylées correspondantes 10a et 10b énolisables thermiquement — en α' — par transfert d'hydrogène-1,5. Alors que le chauffage des deux premières n'a pas conduit à la cyclisation, les deux autres 10a et 10b

ont donné les cétones cyclisées attendues 11a et 11b (Rdt \sim 30%) sous les deux formes à double liaison restée exo et rentrée (endo).



La structure des cétones cyclisées ici obtenues, toutes non encore décrites, a été déterminée sans ambiguïté par leurs spectres IR, UV et de RMN et leurs spectres de masse. Malgré les faibles rendements de certaines de ces cyclisations, elles constituent une voie d'accès intéressante aux cyclanones encombrées stériquement (voir, par exemple 2b) inaccessibles par les méthodes classiques.

REFERENCES

- (1) J.M.Conia, XXIIIrd International Congress of Pure and Applied Chemistry, Vol. 1, Boston (1971).
- (2) J.M.Conia et M.Bortolussi, Bull. Soc. chim. Fr., 3402 (1972).
- (3) G.Momet, J.Brocard et J.M.Conia, Tetrahedron Letters, 4461 (1972) ; J.Brocard, G.Momet et J.M.Conia, Bull. Soc. chim. Fr., sous presse.
- (4) F.Leyendecker, G.Mandville et J.M.Conia, Bull. Soc. chim. Fr., 549 (1970).
- (5) W.D.Huntsman, V.C.Solomon et D.Eros, J. amer. chem. Soc., 80, 2252 (1958).