

LA THERMOCYCLISATION DES ESTERS ETHYLENIQUES D'ALLYLE ET DE
 PROPARGYLE ET DES N-ALLYL- ET N-PROPARGYL-AMIDES ETHYLENIQUES.
 SYNTHÈSE DES ALKYLIDÈNE- γ -LACTONES ET - γ -LACTAMES.

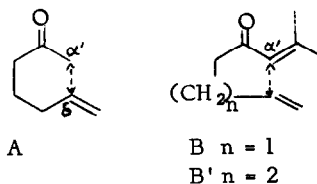
par M. Bortolussi, R. Bloch et J.M. Conia

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

(Received in France 4 September 1973; received in UK for publication 10 September 1973)

On connaît la thermocyclisation des composés carbonylés non saturés, par exemple celle des cétones ϵ -éthyléniques et des cétones α et ϵ -diéthyléniques en cyclopentyl-cétones et cyclopentenylcétones respectivement. "Ene reaction" intramoléculaire, elle procède par transfert d'hydrogène d'énol α sur le carbone γ , avec formation d'une liaison σ entre les carbones α et ϵ . Pour une revue récente voir (1); sur l'"ene reaction", voir (2).

Il vient d'être montré que : a) le chauffage de cétones δ -éthyléniques (A) les cyclise également, via l'énol α' , en cyclohexanones, par formation d'une liaison σ entre les carbones δ et α' (3); b) les cétones γ - et δ -éthyléniques comportant une autre double liaison en α' (B et B') subissent, via l'énol α' de tautomérisation, le même type de cyclisation, en alkylidène-2 cyclopentanones et -cyclohexanones (4).



La présente communication rassemble quelques résultats obtenus dans la thermocyclisation d'esters et d'amides analogues à B, à savoir d'esters éthyléniques d'allyle et de propargyle et d'amides éthyléniques N-allylés et N-propargylés. (Voir Table). Les amides 3 et 4, comme l'ester 2, sont cyclisés dans des conditions analogues à celles de la diénone correspondante 1, en alkenyl- γ -lactames (3', 4') et - γ -lactones (2') qui se reconjuguent ensuite plus ou moins rapidement en dérivés alkylidéniques 3'' et 4'', et 2''. C'est une méthode de synthèse intéressante de ces derniers, vu la préparation facile des amides et esters originaux. Les cyclisations de 6 et 7 montrent que la réaction concerne aussi les composés acétyléniques et qu'elle nécessite une température moins élevée. On notera que le chauffage des composés homologues supérieurs, par exemple des esters éthyléniques de butène-3 yle et de butyne-3 yle, conduit seulement à la rupture de la chaîne avec régénération de l'acide original.

Quant au mécanisme de ces thermocyclisations (y a-t-il transfert d'H allylique (C), directement sur le carbone terminal comme dans le cas des méthyl-7 heptadiènes-1,6 (5), le groupe ester ou amide n'intervenant que pour en accentuer la mobilité ? ou bien y a-t-il

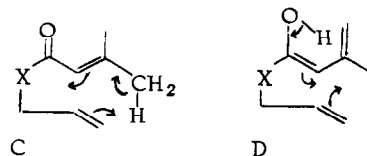
* Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S.

Table - Thermocyclisation d'une diénone 1 et d'esters et amides analogues (2 - 7)

| | | | | | | | |
|---------------------|----------|-------------------------|------------------|-----------|------|------------|------|
| R = CH ₃ | <u>1</u> | X = -CH ₂ - | 370° - 2 h - 70% | <u>1'</u> | 10% | <u>1''</u> | 90% |
| | <u>2</u> | -O- | 370° - 1 h - 65% | <u>2'</u> | 90% | <u>2''</u> | 10% |
| | <u>3</u> | -NH- | 350° - 3 h - 80% | <u>3'</u> | 30% | <u>3''</u> | 70% |
| | <u>4</u> | -N(CH ₃)- | 370° - 1 h - 80% | <u>3'</u> | 5% | <u>3''</u> | 95% |
| | <u>4</u> | -N(CH ₃)- | 350° - 3 h - 88% | <u>4'</u> | 50% | <u>4''</u> | 50% |
| R = H | <u>5</u> | -O- | 380° - 1 h - 20% | <u>5'</u> | 85% | <u>5''</u> | 15% |
| | <u>6</u> | X = -O- | 290° - 3 h - 75% | <u>6'</u> | 45% | <u>6''</u> | 55% |
| | | | 320° - 3 h - 60% | <u>6'</u> | 0% | <u>6''</u> | 100% |
| | <u>7</u> | X = -NCH ₃ - | 220° - 2 h - 80% | <u>7'</u> | 100% | <u>7''</u> | 0% |

Chauffage d'échantillons de 0,2 à 1 g en phase vapeur statique. Les rendements sont donnés en produits isolés ; en fait, sauf pour 5, les rendements réels sont voisins de 100%. Les proportions en 1' 5' (produits cinétiques, en grande majorité *cis*) et en 1'' 5'' (produits thermodynamiques) varient selon les conditions utilisées ; par CPV sur colonne polaire ou rechauffage en tube scellé des thermolysats, on obtient les seuls produits reconjugués 1'' 7''.

transfert d'H d' "énol" intermédiaire (D) comme dans le cas des cétones 1 (4) ?) les résultats obtenus jusqu'ici sont peu concluants ; on sait par exemple, que la formation d'un énoil d'amide ou d'ester (D) est beaucoup moins facile que celui d'une cétone (voir, par exemple (6)); un transfert direct (C) est donc plus vraisemblable ; mais la différence des comportements thermiques des esters 2 et 5 va à l'encontre d'une telle hypothèse.



REFERENCES

- 1) J.M.Conia, *J.Pure and Applied Chemistry*, Boston, 1971, Vol. I, p. 219.
- 2) H.M.R.Hoffman, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **8**, 556 (1969).
- 3) G.Moinet, J.Brocard et J.M.Conia, *Tetrahedron Letters*, 4461 (1972).
J.Brocard, G.Moinet et J.M.Conia, *Bull. Soc. chim.*, 1711 (1973).
- 4) M.Bortolussi, R.Bloch et J.M.Conia, *Tetrahedron Letters*, 2499 (1973).
- 5) W.D.Huntsman, V.C.Salomon et D.Enos, *J. amer. chem.Soc.*, **80**, 2252 (1958).
- 6) G.Ohloff, *Tetrahedron Letters*, 3795 (1965).