

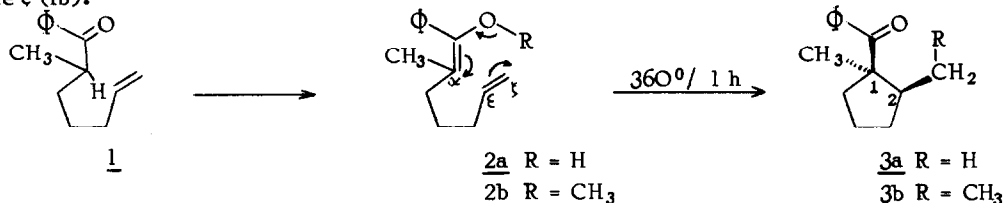
SUR LE TRANSFERT DE METHYLE DANS LA THERMOCYCLISATION
D'ETHERS D'ENOLS METHYLIQUES DE CETONES ETHYLENIQUES.

U. Schirmer et J.M. Conia

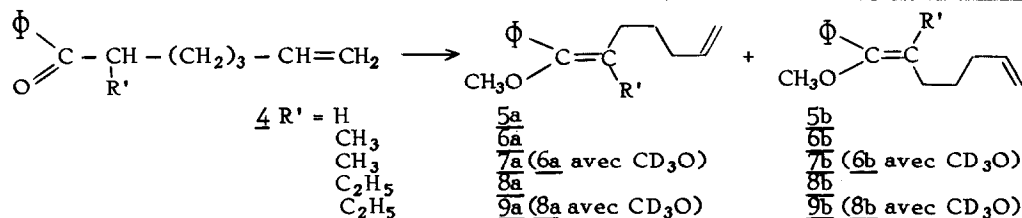
Laboratoire des Carbocycles^{*}, Université de Paris-Sud, Bâtiment 490
91405 ORSAY, France

(Received in France 3 July 1974; received in UK for publication 12 July 1974)

On sait que le chauffage d'un composé carbonylé non saturé de géométrie convenable, d'une cétone ξ ζ -éthylénique du type 1 par exemple, la transforme en cétone cyclique β -méthylée 3a par une "ene reaction" intramoléculaire ici stéréospécifique dans laquelle il y a transfert, sur le carbone ζ , de l'H d'énol intermédiaire 2a (1a). D'autre part le chauffage de l'éther d'énol méthylique correspondant 2b conduit surtout à la cétone cyclique homologue β -éthylée 3b, apparemment par transfert cyclique également concerté du méthyle sur le carbone ζ (1b).



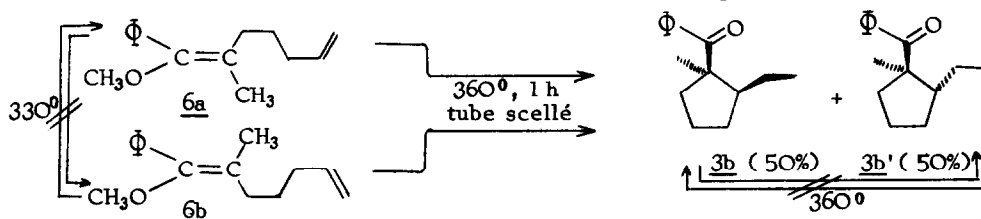
Le réexamen de ce type de réaction et du mécanisme d'un tel transfert de méthyle fait l'objet de la présente communication : on a déterminé la structure des cétones de thermocyclisation d'éthers d'énols méthyliques 5 ... 9 dérivés d' ω -hexényl-phényl-cétones 4 ; on a ainsi constaté que le transfert de méthyle est en fait intermoléculaire et du type radicalaire.



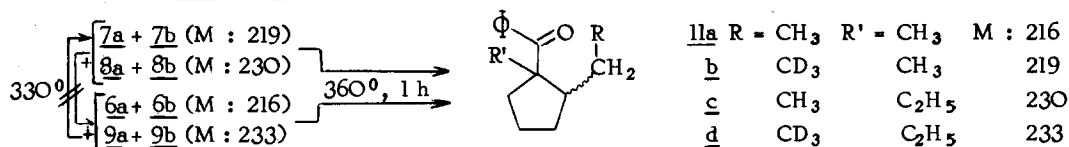
En effet : 1⁰) Contrairement à celle de l'énol d'une cétone ξ ζ -éthylénique 2a \rightarrow 3a par exemple, la thermocyclisation d'un éther d'énol méthylique n'est pas stéréospécifique. Ainsi, les éthers 6a et 6b chauffés ensemble ou séparément sont convertis entièrement en produits variés, dont la cyclopentylcétone de cyclisation (\sim 30%) sous ses deux formes épimères (\sim 50/50) qu'on a pu séparer et identifier par synthèse univoque de l'une et de l'autre : les méthyl-1 éthyl-2 benzoylcyclopentanes 3b et 3b' ; on a vérifié aussi que 6a et 6b ne sont pas interconvertibles aux températures proches de la cyclisation et que 3b et 3b' ne sont pas non plus épimérisables. De même le chauffage des éthers d'énols 5a + b, 7a + b, 8a + b et

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

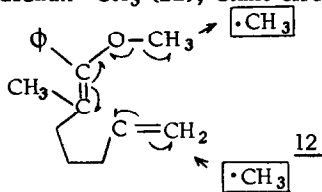
9a + 9b a conduit aux quatre couples de benzoylcyclopentanes épimères attendus.



2^o) Le transfert de méthyle est intermoléculaire et du type radicalaire. Ainsi, on a chauffé dans les mêmes conditions que ci-dessus le mélange constitué pour moitié des éthers d'énols deutérométhyliques 7a + 7b ($\approx 50/50$) dérivés de 4 ($R' = \text{CH}_3$) et pour moitié des éthers d'énols méthyliques 8a + 8b ($\approx 50/50$) dérivés de 4 ($R' = \text{C}_2\text{H}_5$). Les spectres de masse des produits de cyclisation séparés par CPV révèlent effectivement la formation de quatre cétones 10a ... d par les pics M^+ : 233 - 230 - 219 et 216. Le même résultat a été



obtenu par chauffage du mélange "inverse", celui des éthers 6a + 6b et 9a + 9b et la non-existence d'un équilibre $\underline{7} + \underline{8} \rightleftharpoons \underline{6} + \underline{9}$ a été vérifiée. De plus, les rapports des masses 219/216 et 233/230, à savoir 56,5/43,5 ($\pm 1,5$) montrent un effet isotopique seulement interprétable dans l'hypothèse d'un mécanisme radicalaire, les radicaux $\cdot\text{CD}_3$, plus stables que les radicaux $\cdot\text{CH}_3$ (2a), étant effectivement plus sélectifs vis à vis des doubles liaisons.



Un tel mécanisme 12 est analogue à celui proposé pour le réarrangement des éthers d'énols de l'acétophénone en ω -alkylacétophénones (2b) et il est en accord avec la cyclisation connue de radicaux semblables en dérivés cyclopentaniques (2c). Il est d'ailleurs confirmé par d'autres observations, notamment la mise

en évidence dans le thermolysat de cétones provenant de la perte de méthane (leur masse est réduite de 16 par rapport à celle de l'éther d'énol), l'abaissement de la température nécessaire à la réaction quand on opère en présence d'initiateurs de radicaux libres comme le peroxyde de t-butyle, et son échec quand le chauffage est conduit en phase vapeur.

REFERENCES

- 1) a) J.M. Conia, J. Pure and Applied Chemistry (IUPAC Meeting, Boston 1971), London 1971, 219 et J.M. Conia et P. Le Perchec, Synthesis, (1974), sous presse ; b) F. Rouessac, P. Le Perchec et J.M. Conia, Bull. Soc. chim., 826 (1967).
- 2) a) L.A. Wall et W.J. Moure, J. amer. chem. Soc., 73, 2840 (1951) ; b) P.S. Landis, in Mecanism of Molecular Migrations - B.S. THYAGARAJAN, Ed. Interscience, 1969, New-York - Vol. 2, 46 ; c) M. Julia, Accounts of Chem. Research, 4, 386 (1971).

Nota. L'un de nous (U.S.) remercie la Deutscher Akademischer Austauschdienst pour une bourse de recherche.