

TRANSPOSITION THERMIQUE DE CYCLOALKYLIDÈNECYCLOBUTANONES CONJUGUÉES ET DE METHYLENE-1 SPIRO [3.n]ALCANONES-2. UNE NOUVELLE METHODE D'EXPANSION DE CYCLE.

M. BERTRAND, G. GIL et A. JUNINO

Laboratoire associé au C.N.R.S. n° 109 - Faculté des Sciences et Techniques - Rue Henri Poincaré - 13397 MARSEILLE CEDEX 4.

R. MAURIN

Laboratoire de Chimie Organique de Synthèse - Université de PROVENCE.

(Received in France 21 February 1977; received in UK for publication 12 April 1977)

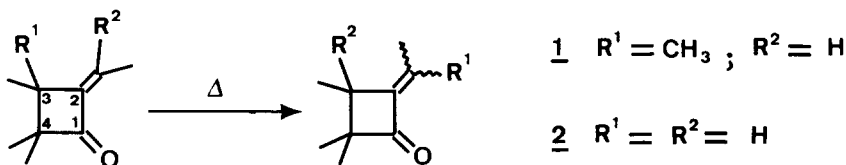
Des travaux récents ont permis de mettre en évidence l'isomérisation thermique des dérivés du méthylène et du diméthylènegcyclobutane avec rétention de la taille du cycle (1,2,3).

Les résultats rapportés ici concernent la thermolyse de composés comportant le motif méthylène ou alkylidènegcyclobutane conjuguée avec expansion du cycle à 4 membres en cycle à 6 membres.

A - Cas des cycloalkylidènegcyclobutanones conjuguées.

Alors que les alkylidènegcyclobutanones à substituant alkyle en 3 telles que 1 et 2 se comportent thermiquement comme les hydrocarbures correspondants (4) (Schéma 1),

SCHEMA 1



les alkylidène et les cycloalkylidènegcyclobutanones conjuguées non substituées en 3 comme 3, 4, 5, 6, 7 et 8 se transposent par chauffage en phase vapeur aux environs de 300°C en cyclohexènonnes ou en bicyclo [4.n.0] alcènonnes (Tableau 1). L'isomérisation observée pourrait s'interpréter en admettant l'intervention de deux processus successifs prévus par les règles de sélection (5) et figurés dans le Schéma 2 sur l'exemple de la cétone 6.

SCHEMA 2

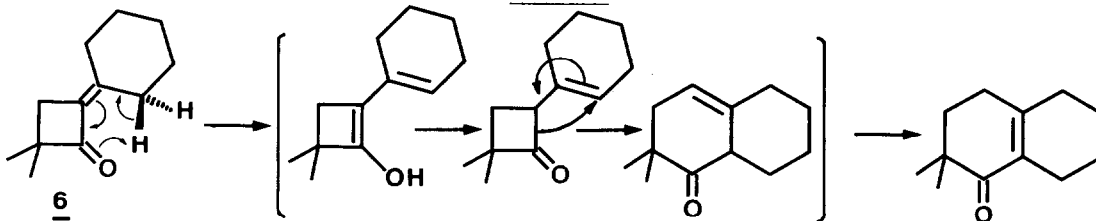
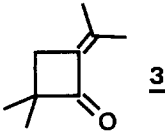
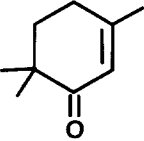
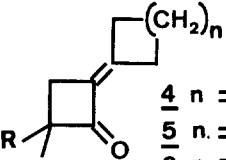
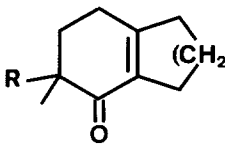
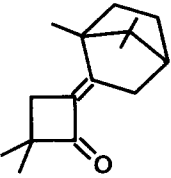
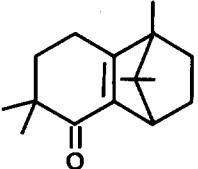


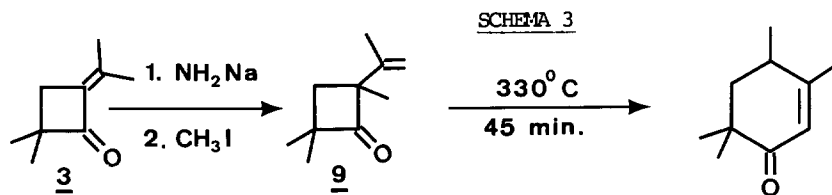
TABLEAU I

Substrat traité	Conditions (Phase vapeur)	Produit	Rendement %
	5 h 360°C		30
	1/2 h 300°C		n = 1 50
5 n = 3 R = H			n = 2 40
6 n = 3 R = CH <sub>3</sub>			n = 4 45
7 n = 5 R = CH <sub>3</sub>			
			55

- Une migration (1.5) d'hydrogène donnant l'isomère déconjugué par l'intermédiaire d'un énol.

- Une migration (1.3) du carbone cétonique, l'énone déconjugée obtenue transitoirement s'isomérisant en cétone conjuguée dans les conditions de la réaction.

Le fait que la cétone 9 synthétisée à partir de 3 se transpose à peu près intégralement en cyclohexénone par chauffage à 330°C pourrait étayer cette interprétation (schéma 3).



#### B - Cas des méthylène-1 spiro [3.n] alcanones-2

On observe aussi que les méthylèncyclobutanones conjuguées telles que 10 et les méthylène-1 spiro [3.n] alcanones 11, 12 et 13, substrats isomères des précédents, se transposent également par chauffage à des températures sensiblement plus basses en donnant les mêmes produits. (Tableau II)

Deux processus pourraient rendre compte de ces résultats (schéma 4).

a) Soit une transposition méthylèncyclobutanone → alkylidèncyclobutanone (voie a) déjà observée dans certains cas (4) qui précéderait l'expansion de cycle, la réaction se poursuivant ensuite comme dans le schéma 1. Toutefois, bien que la température de thermolyse soit inférieure de 20°C environ à celle qu'exige l'isomérisation des alkylidène et cycloalkylidèncyclobutanones, il n'a jamais été possible de détecter ces intermédiaires quel que soit le degré d'avancement de la réaction.

b) Soit la formation directe d'un intermédiaire déconjugué dans un processus  $(\sigma^2 + \pi^2 + \sigma^2)$  "formel" impliquant la rupture  $C_3-C_4$  et la migration (1.3) du carbone 4 (voie b) ; ce même intermédiaire a été invoqué dans l'isomérisation des cycloalkylidène-cyclobutanones.

SCHEMA 4

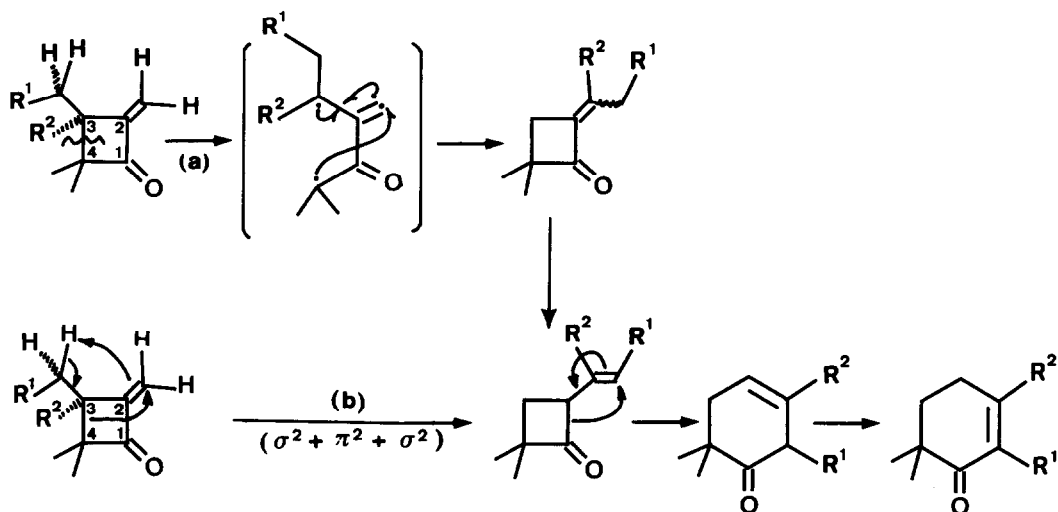
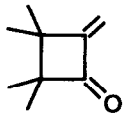
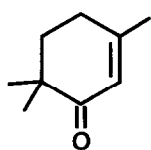
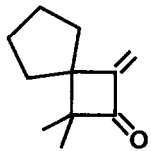
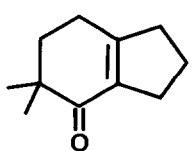
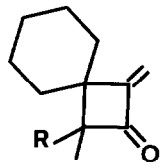
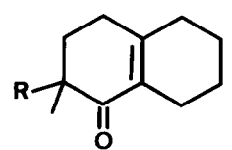


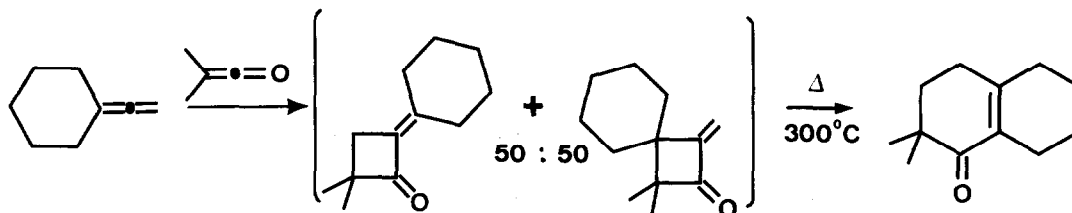
TABLEAU II

SUBSTRAT TRAITÉ	CONDITIONS (Phase vapeur)	PRODUIT	RENDEMENT %
 <u>10</u>	$\frac{1}{2}$ h 280°C		35
 <u>11</u>	$\frac{1}{2}$ h 280°C		40
 <u>12</u> R = H <u>13</u> R = CH <sub>3</sub>	$\frac{1}{2}$ h 280°C		R = H 35 R = CH <sub>3</sub> 40

Tous les produits mentionnés ont été identifiés sur la base de leurs données spectroscopiques (IR, UV, RMN). Les masses moléculaires déterminées par spectrométrie de masse et les analyses sont conformes aux structures proposées.

Il faut souligner que les méthylèncyclobutanones et les méthylènespiroalcanones 10, 11, 12, 13 et les alkylidène ou cycloalkylidèncyclobutanones conjuguées isomères 3, 4, 5 et 6 sont obtenues simultanément par addition thermique des cétènes aux allènes (6). Le fait que les deux types de substrats donnent le même produit évite une séparation délicate et confère un surcroît d'intérêt à la réaction de thermolyse qui vient d'être décrite. Celle-ci permet de convertir en deux étapes un vinylidèncyclane en bicyclo [4.n.0] alcénone comme le montre l'exemple du schéma 5.

SCHEMA 5



Sur le plan stratégique, elle peut être comparée à la thermolyse des vinylcyclobutanes qui permet d'intégrer, en une étape, deux nouveaux carbones primitivement exocycliques dans un cycle agrandi (7,8). Elle présente toutefois l'avantage de conduire à des cétones bicycliques conjuguées insaturées au niveau de la jonction, dérivés d'un incontestable intérêt dans les synthèses de cycles moyens basées sur des réactions de fragmentation (9).

#### B I B L I O G R A P H I E

- 1 - J.J. GAJEWSKI et CHUNG NAN SHIH, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 5900, (1969).
- 2 - J.E. BALDWIN et R.H. FLEMING, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 2140, (1972) ; et **95**, 5256 et 5261, (1973).
- 3 - W. von E. DOERING et W.R. DOLBIER, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 4534, (1967).
- 4 - M. BERTRAND, J.L. GRAS et G. GIL, *Tetrahedron Letters*, **37**, (1974).
- 5 - R. B. WOODWARD et R. HOFFMANN, *The conservation of orbital symmetry*, Academic Press, 1970, p. 120-132.
- 6 - M. BERTRAND, R. MAURIN, J.L. GRAS et G. GIL, *Tetrahedron*, **31**, 849, (1975).
- 7 - G.G. OVERBERGER et A.E. BORCHET, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 1007, (1960).
- 8 - R.J. ELLIS et H.M. FREY, *Trans Faraday Soc.*, **59**, 2076, (1963).
- 9 - D. FELIX, J. SCHREIBER, G. OHLOFF et A. ESCHENMOSER, *Helv. Chim. Acta.*, **54**, 2892, (1971).