

## THERMOLYSE ET PHOTOLYSE DE CÉTONES NON SATURÉES—IX\*

### COMPOSÉS CARBONYLÉS $\alpha,\beta$ -NON SATURÉS: EXTENSION DE LA THERMOCYCLISATION DES CÉTONES ÉTHYLÉNIQUES AUX CÉTONES ACÉTYLÉNIQUES ET AUX ALDÉHYDES ÉTHYLÉNIQUES. LA THERMOCYCLISATION PAR TRANSFERT D'HYDROGÈNE INTRAMOLÉCULAIRE

R. BLOCH, P. LE PERCHEC, F. ROUESSAC et J.-M. CONIA

Laboratoire d'Etude des Carbocycles—Equipe de Recherche Associée au CNRS  
Faculté des Sciences de CAEN

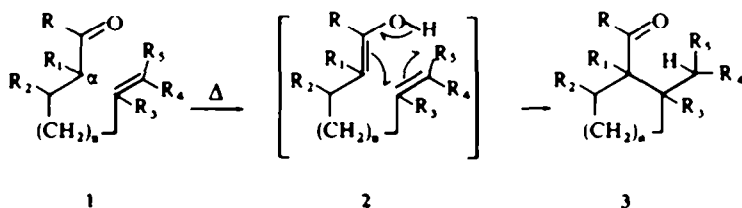
(Received in France 13 March 1968; Received in the UK for publication 25 April 1968)

**Résumé.** Par chauffage, les cétones linéaires  $\alpha,\beta$ -acétyléniques 18, 22 et 25 sont converties, avec d'excellents rendements, en les cétones cycliques 19 et 20, 23 et 26 respectivement. De même, les aldéhydes  $\alpha,\beta$ -éthyléniques 27 et 33 conduisent, mais plus difficilement, aux formylcyclopentanes correspondants: 28 et 29, et 35. Le processus de la thermocyclisation des composés carbonylés insaturés en général et des systèmes apparentés (A), de même que l'ouverture thermique des analogues cycliques (B), tous réarrangements par transfert d'hydrogène intramoléculaire, sont discutés.

**Abstract.** Thermolysis of the linear  $\alpha,\beta$ -acetylenic ketones 18, 22 and 25 gave excellent yields of the cyclic ketones 19 and 20, 23 and 26 respectively. In the same way, the  $\alpha,\beta$ -ethylenic aldehydes 27 and 33 gave the corresponding formylcyclopentanes 28 and 29, and 35, but in this case, the reaction appeared more difficult. The thermocyclization process of ethylenic carbonyl compounds and related systems (A), and the thermal cleavage of cyclic analogs (B) are discussed, all these rearrangements involving an intramolecular hydrogen transfer.

#### PARTIE THÉORIQUE

IL A ÉTÉ MONTRÉ RÉCEMMENT que le simple chauffage, en tube scellé, vers 350°, des cétones  $\alpha,\beta$ -éthyléniques, c'est à dire dont quatre carbones séparent les deux centres insaturés, 1 ( $n = 1$ ), les transforme plus ou moins quantitativement en cyclopentyl-cétones 3.<sup>1</sup>

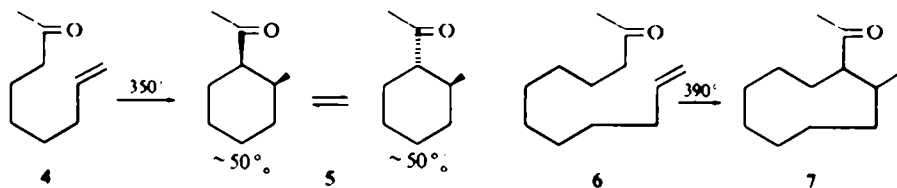


Une telle thermocyclisation a lieu à partir des cétones aliphatiques<sup>1</sup> ou aryl-aliphatiques ( $R = \text{CH}_3$  ou  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), ou alicycliques<sup>2</sup> ( $R, R_1$  ou  $R_2$  d'une part et  $R_3, R_4$  ou  $R_5$  d'autre part, pouvant appartenir à des cycles), comportant des substituants hydrocarbonés ou fonctionnels,<sup>1,2</sup> même sur les carbones directement intéressés dans le processus ( $R_1$  ou  $R_4$  ou  $R_5$  pouvant être, par exemple, des fonctions esters).

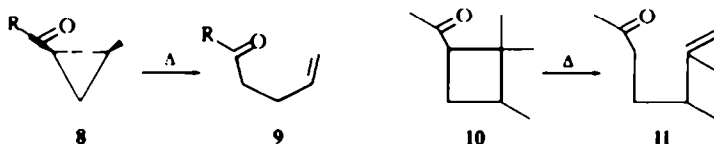
\* Précédent mémoire: voir Réf. 4.

A partir de cétones **1** à chaîne aliphatique, avec  $R_1 \neq H$ , on obtient des cétones de cyclisation **3** non épimérisables par énolisation, et l'on constate alors invariablement un arrangement *cis*: la liaison double  $\epsilon\zeta$  de **1** devenant liaison simple dans **3**, se place en *cis* par rapport au carbonyle.<sup>3</sup> D'autre part, une cétone **1**, préalablement  $\alpha$ -deutérée conduit à une cétone de cyclisation où l'atome D est retrouvé sur le carbone  $\zeta$  de **3** devenu exocyclique, c'est à dire en  $\gamma$  du CO dans **3**. Le réarrangement **1**  $\rightarrow$  **3** procède donc par un transfert d'hydrogène d'énol sur le carbone  $\zeta$  selon un état de transition à six centres (**2**), avec formation d'une liaison entre les carbones  $\alpha$  et  $\epsilon$ .<sup>3</sup>

Lorsque le nombre de carbones séparant les deux centres non saturés dans la cétone éthylénique est supérieur à 4, celle-ci subit encore la thermocyclisation mais avec des rendements qui ne sont plus quantitatifs. Ils sont encore bons si ce nombre est de 5 et un cycle en  $C_6$  est alors formé (**4**  $\rightarrow$  **5**). Ils diminuent avec l'augmentation de la chaîne; à partir de la dodécène-11 one-2(**6**), on obtient le méthyl-2 acétylcyclononane **7** (Rdt  $\approx 30\%$ ).<sup>4</sup>



Lorsque le nombre de carbones séparant les deux centres non saturés dans la cétone éthylénique est inférieur à 4, le chauffage ne conduit plus à la cyclisation; c'est en effet la réaction inverse qui semble avoir lieu: l'ouverture thermique des cyclopropylformaldéhydes et cyclopropylcétones (**8**) comportant un substituant alcoyle voisin en position *cis*, en composé carbonylé correspondant  $\gamma\delta$ -éthylénique (**9**).<sup>5</sup> Il en est de même pour des composés en  $C_4$ ; Ex.: **10**  $\rightarrow$  **11**.<sup>4</sup>

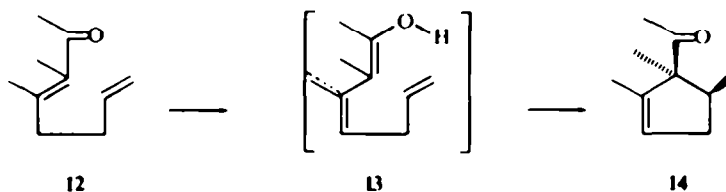


Il n'en reste pas moins que des processus thermiques tels que **8**  $\rightarrow$  **9** sont réversibles,<sup>32,5</sup> tout comme il apparaît clair maintenant que le "réarrangement anormal de Claisen" (pour des références, voir<sup>32,5</sup>) met en jeu dans sa deuxième phase la cyclisation d'un *o*-allylphénol en une cyclopropylcétone du type spiro [2.5] octadiène-5,7 one-4.<sup>48</sup>

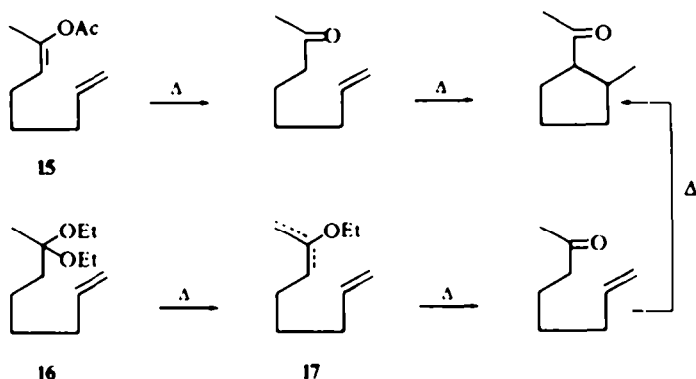
Les meilleurs résultats en matière de cyclisation thermique sont donc obtenus à partir des cétones  $\epsilon\zeta$ -éthyléniques et dans une mesure moindre  $\zeta\eta$ -éthyléniques. L'intérêt d'un tel réarrangement en synthèse organique apparaît clair; des publications préliminaires ont paru à ce sujet, concernant des applications: préparation de systèmes mono- et polycycliques, ou pontés, ou spiraniques.<sup>2</sup>

Il faut noter que cette thermocyclisation a lieu encore à partir des cétones  $\alpha\beta\epsilon\zeta$ -diéthyléniques **12**; elle est précédée d'une déconjugaison et conduit à des cyclo-

penténylcétones **14**; les rendements sont alors variés, et une condition supplémentaire apparaît ici, à savoir une géométrie de la cétone déconjuguée, permettant l'édification du système à six centres **13** qui préside au transfert de l'hydrogène d'énol en  $\zeta$  et à la naissance de la liaison entre les carbones  $\alpha$  et  $\epsilon$ .<sup>6-9</sup>



On sait également qu'un composé carbonylé "potentiel"  $\epsilon\zeta$ -éthylénique, c'est à dire comportant une double liaison et un groupement susceptible d'engendrer, par chauffage, une fonction carbonyle en position adéquate par rapport à cette double liaison, pourra se transformer subseqüemment en cétone de cyclisation.<sup>10</sup> C'est ainsi le cas de l'acétate d'énol **15** d'une cétone  $\epsilon\zeta$ -éthylénique qui, dès 200°, régénère celle-ci. C'est aussi celui du diéthylcétal **16** qui procède, via l'éther éthylé d'énol **17**, lequel se transforme ensuite, vers 300°, en la cétone  $\epsilon\zeta$ -éthylénique. Si le chauffage



de ces composés carbonylés "potentiels" est fait à 350°, c'est à la cétone de cyclisation que l'on aboutit.

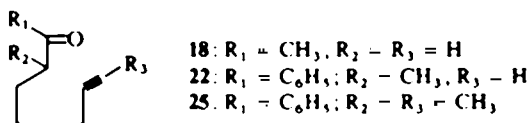
L'objet de ce mémoire est d'abord l'exposé des travaux concernant deux extensions de la thermocyclisation des cétones éthyléniques: aux cétones acétyléniques et aux aldéhydes éthyléniques. Il est ensuite dans l'examen théorique et critique du processus et sa parenté avec des réarrangements connus. Les applications possibles en matière de synthèse organique, notamment l'édification de systèmes variés, et aussi les limitations, apparaîtront clairement.

#### *La thermocyclisation des cétones $\epsilon\zeta$ -acétyléniques*

Il était intéressant d'examiner si un processus de transfert d'hydrogène tel que **2** pouvait encore avoir lieu si la double liaison  $\epsilon\zeta$ -éthylénique de **1** est remplacée par une triple liaison.

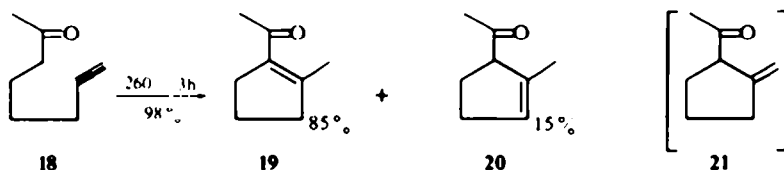
En dehors des problèmes posés par la synthèse des cétones acétyléniques, différentes questions devaient se poser en cas de cyclisation thermique de celles-ci, par exemple la position finale de la double liaison carbone-carbone née du processus.<sup>11</sup>

On a donc préparé d'abord trois cétones dont le comportement thermique apparaissait devoir répondre à la plupart de ces questions: ---une cétone  $\epsilon\zeta$ -acétylénique vraie, non substituée: l'octyne-7 one-2 (**18**), ---une même cétone acétylénique vraie substituée en  $\alpha$  pour interdire éventuellement le déplacement subséquent, vers le carbonyle, de la double liaison C=C créée: la phényl-(méthyl-1 hexyne-5 yl)-cétone (**22**), ---une cétone également substituée en  $\alpha$  mais aussi en  $\zeta$ , c'est à dire sur le carbone acétylénique terminal: la phényl-(méthyl-1 heptyne-5 yl)-cétone (**25**).

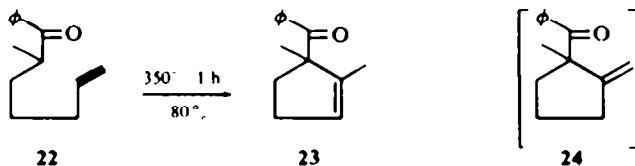


La première, **18**, a été obtenue par action de l'acétylure de sodium sur l'éthylèneacétal de la bromo-6 hexanone-2, suivie d'une hydrolyse acide. Les deux autres, **22** et **25**, ont été préparées par alcoylation de la propiophénone en utilisant le t-amylate de sodium, avec respectivement les tosylates du pentyne-4 ol-1 et de l'hexyne-4 ol-1. Les spectres IR et de RMN sont en parfait accord avec les structures.

Le chauffage de la cétone **18** à 260° pendant 3 heures, ou à 300° pendant 1 heure, conduit avec un rendement pratiquement quantitatif aux deux cétones déjà connues: l'acétyl-1 méthyl-2 cyclopentène (**19**) et l'acétyl-5 méthyl-1 cyclopentène (**20**), identifiées par comparaison (IR, RMN) avec des échantillons authentiques, dans le rapport 85-15 (proportions à l'équilibre). Il est à remarquer qu'on n'a pas isolé de cétone à double liaison exo, **21**, qui est pourtant très vraisemblablement celle qui est formée dans le processus de cyclisation.



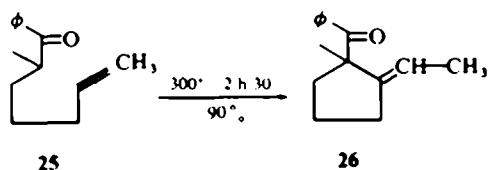
Le chauffage de la cétone  $\alpha$ -substituée **22**, à 350° pendant 1 heure, conduit à une seule cétone de cyclisation (80%): le benzoyl-5 diméthyl-1,5 cyclopentène (**23**).



Ici encore, on ne constate pas la présence de cétone à double liaison exo **24**, qu'on peut pourtant considérer comme la première formée. Mais ceci n'est pas étonnant, car on connaît la facilité avec laquelle la double liaison exo non substituée,

sur un cycle en C<sub>5</sub>, rentre dans le cycle par chauffage (peut être par transfert d'hydrogène 1,3 catalysé) (voir par exemple les quatre premiers mémoires de cette série où toutes les cétones de thermolyse devant comporter un enchaînement méthylcyclopentène ou méthylèncyclopentane sont invariablement trouvées sous la première forme, c'est à dire, à double liaison endo).<sup>6-9</sup>

La cétone **25**, substituée en  $\alpha$  du CO et sur le carbone acétylénique, donne par chauffage à 300° pendant 2 h 30 un seul produit de cyclisation (90%) : le benzoyl-1 méthyl-1 éthylidène-2 cyclopentane **26**.



Le spectre de RMN de **26** est particulièrement net quant à la position exo de la double liaison, notamment par la présence d'un doublet de méthyle (à  $\delta$  1.60 ppm), celle d'un seul proton oléfinique (à  $\delta$  5.15 ppm) et l'absence de tout signal d'éthyle. Mais la stéréochimie de la double liaison n'a pu être déterminée ainsi, le déplacement chimique du proton oléfinique et des protons du méthyle adjacent n'apparaissant pas ici significatifs, car il n'apparaît pas possible de préjuger de la conformation du groupe  $\phi \cdot C=O$  dans la molécule, donc de son effet sur les protons voisins.

À côté de **26**, on n'a constaté la formation d'aucune cétone isomère, à double liaison endo par exemple. La cétone **26** est très vraisemblablement formée directement dans le processus de la thermocyclisation, la présence du substituant méthyle la maintenant exocyclique.

Un mécanisme cyclique, analogue à **2**, peut être avancé pour ces thermocyclisations des cétones  $\epsilon\zeta$ -acétyléniques, dont l'intérêt préparatif, bien que vraisemblablement moindre que celui des cétones éthyléniques, apparaît néanmoins digne d'être souligné.

#### *La thermocyclisation des aldéhydes éthyléniques*

Il était intéressant de voir si la thermocyclisation très facile des cétones éthyléniques du type **1** ( $n = 1$  et  $2$ ), pouvait être étendue aux aldéhydes correspondants **1** ( $R = H$ ,  $n = 1$  et  $2$ ).

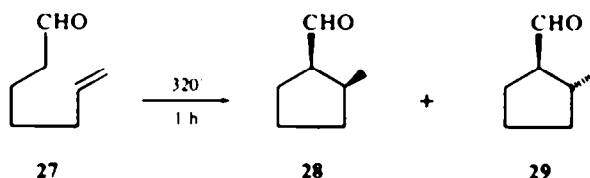
La préparation et l'étude du comportement thermique de trois aldéhydes ont suffi pour établir assez nettement les différences, non inattendues d'ailleurs, entre ces deux catégories, préciser les conditions structurales supplémentaires pour que les résultats soient bons et avoir ainsi une idée exacte des possibilités et des limitations de ce réarrangement en synthèse organique.<sup>12</sup>

Ces aldéhydes sont :

- l'heptène-6 al (**27**), aldéhyde  $\epsilon\zeta$ -éthylénique non ramifié ;
- le méthyl-2 heptène-6 al (**33**), c'est à dire le dérivé  $\alpha$ -méthylé de l'aldéhyde précédent ;
- le méthyl-2 octène-7 al (**36**), comportant un méthylène de plus que **33**.

L'heptène-6 al (**27**) a été préparé par action de la diméthylformamide sur le magnésien du bromo-6 hexène-1, lui-même obtenu par action de l'oxyde d'éthylène sur le magnésien du bromo-4 butène-1, suivie d'une bromuration par PBr<sub>3</sub>.

Par chauffage de **27** rigoureusement pur CPV, à 320° pendant 1 heure, on obtient, à côté d'heptène-6 al non transformé et de quelques produits de dégradation, un mélange de *cis* et *trans*-formyl-1 méthyl-2 cyclopentanes **28** et **29**.



Dans ces conditions, la réaction de transposition n'est pas totale et le rendement en produits de cyclisation **28** et **29** ne dépasse pas 25%. Mais en augmentant la température ou le temps de chauffage, la dégradation devient plus importante et le rendement n'est pas amélioré.

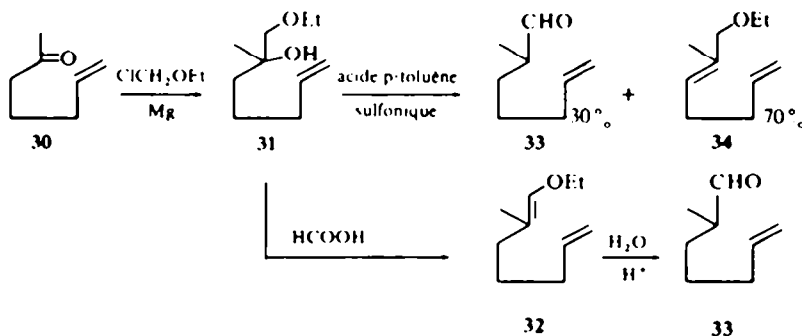
Le mélange des deux isomères n'a pu être résolu par CPV préparative. Son spectre de RMN révèle la présence de deux doublets de méthyle mal définis entre  $\delta$  0.97 et 1.13 ppm; le proton aldéhydique dont le signal était un triplet pour **27** apparaît maintenant sous forme d'un doublet à  $\delta$  9.55 ppm, les protons éthyléniques de **27** ayant disparu.

Le mélange donne une semi-carbazone,  $F = 119-121^\circ$ . La littérature indique  $F = 122^\circ$  pour la semi-carbazone d'un formyl-1 méthyl-2 cyclopentane de stéréochimie non définie.<sup>1,3</sup> Il est probable que le *cis*-formyl-1 méthyl-2 cyclopentane se forme dans la cyclisation et qu'il engendre l'isomère *trans* par épimérisation thermique partielle (comme dans le cas des cétones correspondantes).<sup>1,3</sup>

Il apparaît que, aussi bien l'aldéhyde de cyclisation (vraisemblablement parce qu'encore énolisable) que l'aldéhyde de départ, sont trop sensibles aux températures élevées pour que ce réarrangement puisse être intéressant du point de vue pratique.

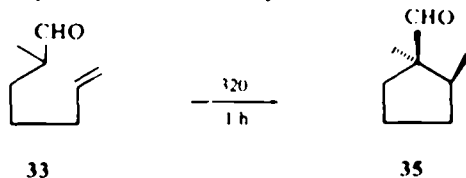
Le méthyl-2 heptène-6 al (**33**), parce que substitué en  $\alpha$  du carbonyle, pouvait être considéré comme plus apte que **27** à donner le système intermédiaire à six centres du type 2. De plus, il doit conduire à un aldéhyde de cyclisation non énolisable, donc vraisemblablement moins fragile aux hautes températures que **28** et **29**.

**33** a été préparé selon une méthode générale de passage d'une cétone à l'aldéhyde homologue supérieur. L'heptène-6 one-2 (**30**) est transformée en éthoxyméthyl-2 heptène-6 ol-2 (**31**), par action du dérivé magnésien de l'éther chlorométhyléthylique. **31** est ensuite transformé par l'acide formique en éther d'énol **32**, puis par un



hydracide, en aldéhyde **33**. On notera que la déshydratation par l'acide para-toluène sulfonique (ébullition dans le benzène avec élimination de l'eau formée) donne directement l'aldéhyde **33** mais accompagné d'une quantité importante d'éthoxy-méthyl-2 heptadiène-2,6 (**34**).

Comme on pouvait le prévoir, chauffé pendant 1 heure à 320 . **33** conduit avec un rendement excellent (80%) (CPV) à un aldéhyde de configuration unique: le *trans*-diméthyl-1,2 cyclopentanecarboxaldéhyde (**35**).

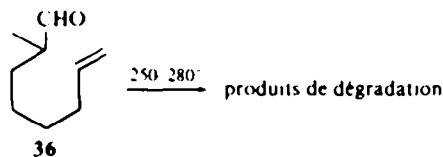


En effet, on observe en RMN l'apparition d'un doublet de méthyle à  $\delta$  0.99 ppm et d'un singulet de méthyle à  $\delta$  1.10 ppm; le signal du proton aldéhydique, qui était un doublet dans le spectre de **33**, est ici un singulet, à  $\delta$  9.57 ppm. L'oxydation de **35** par le nitrate d'argent en milieu basique conduit bien à l'acide *trans* diméthyl-1,2 cyclopentanecarboxylique, identifié par son point de fusion.<sup>14</sup>

Ayant ainsi constaté la thermocyclisation facile d'un aldéhyde  $\alpha\zeta$ -éthylénique en aldéhyde cyclique en C<sub>5</sub>, on a tenté le même réarrangement sur l'aldéhyde homologue supérieur, qui en cas de succès, aurait dû conduire à un aldéhyde cyclique en C<sub>6</sub>, à priori plus difficile à obtenir d'après les résultats de la même série cétonique.

Le méthyl-2 octène-7 al (**36**) a été préparé d'une manière identique à **33**, à partir de l'octène-7 one-2. Des échantillons même très purs (CPV) ont été chauffés à des températures différentes pendant des temps variables. On observe dès 250° une dégradation partielle qui devient pratiquement totale à 280°. Les spectres IR du pyrolysats, dressés à différents stades du chauffage, montrent surtout la disparition progressive de la bande  $\nu(\text{C}=\text{O})$ .

Il se produit donc une décarbonylation. L'analyse chromatographique indique la formation de produits de dégradation multiples.



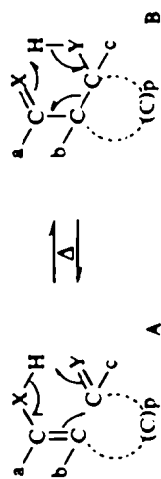
La dégradation apparait donc à une température inférieure à celle où devrait s'effectuer la thermocyclisation.

Bref, l'intérêt préparatif de la thermocyclisation des aldéhydes éthyléniques est nettement inférieur à celui des cétones correspondantes. En effet, elle semble limitée aux aldéhydes  $\alpha\zeta$ -éthyléniques, et elle nécessite des produits de départ rigoureusement purs.

#### DISCUSSION

Les deux nouvelles extensions, décrites ci-dessus, de la thermocyclisation des composés carbonylés possédant une double liaison séparée du carbonyle par au

TABLEAU I. LA CYCLISATION (A → B) OU L'OUVERTURE DE CYCLE (B → A) ACCOMPAGNANT LA "CYCLOMÉRISATION" PAR TRANSFERT THERMIQUE INTRAMOLÉCULAIRE D'HYDROXYÈNE



1° Thermocyclisation (A → B)

| N°  | XH  | Y                  | p | t       | Composés A chauffés   | Composés B obtenus                         | Taille du cycle formé | Réfs           |
|-----|-----|--------------------|---|---------|---|--|-----------------------|----------------|
|     | OH  | =CH <sub>2</sub>   |   |         | <i>Cétones éthyléniques</i>   |  |                       |                |
|     |     |                    |   |         | CH <sub>2</sub> =CH-(C), CO-CH <sub>3</sub>   |  |                       |                |
|     |     |                    |   |         | avec n > 4.   |  |                       |                |
| 1   |     |                    | 7 | 390     | Dodécane-11 one-2   | Méthyl-(méthyl-2 cyclononyl)-cétone        | C <sub>9</sub>        | 4              |
| 2   |     |                    | 4 | 360     | Nonane-8 one-2  | Méthyl-(méthyl-2 cyclohexyl)-cétone        | C <sub>6</sub>        | 4              |
| 3   | -OH |                    | 3 | 300-370 | <i>Cétones ε,ε'-éthyléniques</i><br>a = R, Ar; b = H, R, COOMe;<br>c = H, R; Substituants sur Y = H, R, COOMe | Alcoyl-(alkoyl-2 cyclopentyl)-cétone       | C <sub>5</sub>        | 1, 3, 10, 42   |
| 4   | OH  | =CH <sub>2</sub>   | 3 | 320     | <i>Aldéhydes ε,ε'-éthyléniques</i><br>a = H, b = H, R   | Alcoyl-2 cyclopentaneformaldéhydes         | C <sub>5</sub>        | 12             |
| 5   | -OH | =CH <sub>2</sub>   | 3 | 250-300 | <i>Cétones α,β-éthyléniques</i>   | Alcoyl-(alkoyl-5 cyclopentène-2 yl)-cétone | C <sub>5</sub>        | 6, 7, 8, 9, 43 |
| 6   | -OH | =CH                | 3 | 260-350 | <i>Cétones aliphatiques ε,ε'-acétyléniques</i><br>a = R, Ar; b = H, R   | Alcoyl-(alkoyl-2 cyclopentényl)-cétone     | C <sub>5</sub>        | 11             |
| (7) | -OH | =CR                | 1 | 375     | avec b = H et substituant terminal  | Alcoyl-(alkoyldène-2 cyclopentyl)-cétone   | C <sub>5</sub>        | 11             |
|     |     | =C=CH <sub>2</sub> | 1 | 375     | Heptadiène-5,6 one-2  | Vinyl-2 acétylcyclopropane                 | C <sub>3</sub>        | 44             |
| 8   | -OH | =O                 | 4 | 330     | ε (ou ζ)-dicétones<br>Dibenzoyl-1,5 pentane. a = c = φ  | Pibényl-(pibényl-2 cyclohexényl)-cétone    | C <sub>6</sub>        | 26             |



|    |                       |   |         |  |   |                |    |
|----|-----------------------|---|---------|--|---|----------------|----|
| 9  | -CH <sub>3</sub>      | 3 | 310     | Dibenzoyl-1,4 butane. a = c = $\phi$   | Phényl-(phényl-2 cyclopentényl)-<br>cétone  | C <sub>5</sub> | 26 |
| 10 |                       | 3 | 250-300 | Octanedione-2,7. a = c = méthyl  | Méthyl-(méthyl-2 cyclopentényl)-<br>cétone  | C <sub>5</sub> | 27 |
| 11 | =O                    | 4 |         | <i>Aldéhydes et cétones <math>\gamma</math>-éthyléniques<br/>gem-diméthylées en <math>\eta</math>.</i> | Alcools cycliques                           | C <sub>6</sub> |    |
|    |                       |   | 205     | Citronellal  | Isopulégol                                  |                | 28 |
|    |                       |   | 205     | Citral   | Isopipériténol                              |                | 28 |
|    |                       |   | 350     | Diméthyl-4,8 nonène-7 one-2  | (Méthyl-5 p-cymène)                         |                | 1  |
| 12 | -CH <sub>3</sub> <C<  | 3 | 450     | Méthyl-7 alcadiènes-1,6  | (Alcène-1 yl)-2 méthylcyclopentanes         | C <sub>5</sub> | 29 |
| 13 | - CH <sub>3</sub> <C< | 3 | 650     | Linanol  | Pénols (les 4 stéroisomères)                | C <sub>5</sub> | 37 |
| 14 | -CH <sub>3</sub> ≡CH  | 3 | 400     | Méthyl-7 alcène-6 ynes-1   | (Alcène-1 yl)-2 méthylénocyclo-<br>pentanes | C <sub>5</sub> | 30 |

2°/Ouverture thermique (B → A)

| N° | -X  | -YH              | p       | t°      | Composés B chauffés—Taille du cycle<br>ouvert                                | Composés A obtenus                 | Réfs.  |
|----|---|------------------|---------|---------|--|------------------------------------|--------|
| 15 | $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}$ | -OH              | 3, 4, 5 | 500-550 | (Alcène-1 yl)-2 cyclanols-1 C <sub>n</sub> , C <sub>6</sub> , C <sub>7</sub> | Aldéhydes ou cétones éthyléniques  | 38     |
| 16 | $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}$ | -OH              | 3       | 220     | (Alcène-1 yl)-1 cyclanediols-1,2 C <sub>5</sub>                              | Céto-aldéhydes ou diétones         | 39, 40 |
| 17 | -O  | CH <sub>3</sub>  | 2       | 280     | Triméthyl-2,2,3 acétylecyclobutane C <sub>4</sub>                            | Diméthyl-5,6 heptène-6 one-2       | 4      |
| 18 | =O  | -CH <sub>3</sub> | 1       | 150     | cis alcyl-2 acétylecyclopropanes C <sub>3</sub>                              | Cétones $\gamma$ -éthyléniques     | 32,5   |
| 19 | =O  | -CH <sub>3</sub> | 1       |         | cis alcyl-2 formylecyclopropanes C <sub>3</sub>                              |                                    |        |
|    |   |                  |         | 350     | cis méthyl-2 formylecyclopropane   | Méthyl-4 pentène-4 al              | 31     |
|    |   |                  |         | 300     | aldéhyde chrysanthémique cis   | Isopropényl-3 méthyl-5 hexène-4 al | 31     |
|    |   |                  |         | 400     | aldéhyde dihydrochrysanthémique  | Isopropényl-3 méthyl-5 hexanal     | 31     |
| 20 | =O  | CH <sub>3</sub>  | 1       | 300     | cis méthyl-2 cyclopropane-<br>carboxylate de méthyle C <sub>3</sub>          | Pentène-4 oate de méthyle          | 33     |

TABLEAU I. LA CYCLISATION (A → B) OU L'OUVERTURE DE CYCLE (B → A) ACCOMPAGNANT LA "CYCLOMÉRISEMENT" PAR TRANSFERT THERMIQUE INTRA-MOLÉCULAIRE (suite)

| N° | =Y          | -YH                | p | t°                       | Composés B chauffés—Taille du cycle ouvert  | Composés A obtenus  | Réfs. |
|----|-------------|--------------------|---|--------------------------|---|---|-------|
| 21 | $\text{=C}$ | CH <sub>3</sub>    | 1 |                          | cis (alcène-1 yl)-2 alcoylcyclopropanes<br>C <sub>3</sub>   | Hexadène-1,4<br>Diènes monocycliques<br>Isopropényl-2 méthyl-5 hexène-3 oate d'éthyle<br>34<br>34<br>31, 35             |       |
|    |             |                    |   | 160<br>200<br>350<br>500 | cis méthyl-2 vinylcyclopropane<br>bicyclo[n.1.0]alcènes-2<br>chrysanthémate d'éthyle cis            |   |       |
| 22 | $\text{=C}$ | CH <sub>2</sub> OH | 1 | 300                      | aldéhyde chrysanthémique cis  | Isopropényl-2 méthyl-5 hexène-3 al<br>31  |       |
|    |             |                    |   | 300                      | cis vinyl-2 cyclopropylcarbinol C <sub>3</sub>  | Hexène-4 al<br>31   |       |
| 23 | $\text{=O}$ | -CH                | 0 | 200-230                  | Composés carbonyles α-éthyléniques porteurs d'un H en γ.<br>Pulégone<br>Cétones conjuguées diverses | Composés carbonyles β-éthyléniques correspondants<br>Isopulégone<br>Cétones correspondantes déconjuguées<br>36<br>6 à 9 |       |

## NOTES:

Ex. n° 3 Pour b = H, la cyclisation est suivie d'une épimérisation thermique.

Ex. n° 6— Les alcoyl-(alcoyl-2 cyclopentényl)-cétones sont formées par isomérisation thermique subéquente des alcoyl-(alcoylidène-2 cyclopentényl)-cétones de cyclisation.

Ex. n° 8, 9, 10 La cyclisation s'accompagne d'une déshydratation.

Ex. n° 11 Le méthyl-5 p-cymène est formé par déshydratation de l'alcool de cyclisation. La cétone de cyclisation normale: le méthyl-2 isopropyl-5 acétylcyclopentane est également formée.

Ex. n° 12 et 14 La thermolyse étant effectuée en phase gazeuse, la double liaison reste exocyclique.

Ex. n° 15— Les composés carbonyles éthyléniques formés ne se cyclisent probablement pas ultérieurement dans les conditions utilisées (temps de chauffage très court).

Ex. n° 13, 19, 20— Le chauffage était effectué généralement sous pression partielle.

moins quatre atomes de carbone, à savoir aux aldéhydes éthyléniques d'une part, aux cétones acétyléniques d'autre part, illustrent encore la généralité du processus intervenant dans la réaction, sur lequel il apparaît nécessaire de faire maintenant le point.

Sont rassemblés dans le Tableau 1 les divers réarrangements signalés dans la littérature ou examinés dans ce laboratoire, qui suivent apparemment le même processus, soit la thermocyclisation  $A \rightarrow B$ , soit l'ouverture thermique  $B \rightarrow A$ .

On voit que la *thermocyclisation*  $A \rightarrow B$  s'opère par transfert d'un hydrogène\* de A qui est l'hydrogène d'un énol ou un hydrogène "allylique" ( $-XH = -OH$  ou  $-XH = -CH_3$ ), sur l'atome Y doublement lié de la chaîne, qui est le plus souvent le carbone d'une double liaison  $C=C$ , substituée ou non, d'une triple liaison ou d'un groupe allénique, ou même l'oxygène d'un carbonyle.

Mis à part le cas récemment signalé de la cétone allénique: l'heptadiène-5,6 one-2 (exemple n° 7), on constate qu'il y a cyclisation quand le nombre de carbones p de A séparant les centres non saturés  $HX-C=C \dots p \dots C=Y$  (donc la double liaison de l'énol et la liaison multiple terminale dans le cas des composés carbonylés non saturés) est égal ou supérieur à 3. La cyclisation est la plus courante et la plus facile avec  $p = 3$ , c'est à dire que le composé B formé comporte un cycle en  $C_5$ .

Les exemples 1 à 7 se rapportent aux divers types de composés carbonylés cyclisés thermiquement dans ce laboratoire et rappelés ci-dessus. Les  $\alpha$ (ou $\zeta$ )-dicétones subissent le même processus (exemples 8, 9, 10) avec transfert d'un hydrogène d'énol sur l'oxygène du deuxième carbonyle, la cyclisation étant suivie de la déshydratation du  $\beta$ -cétol formé thermiquement (voir les températures).

Dans la cyclisation des méthyl-7 alcadiènes-1,6, du linalol, des méthyl-7 alcène-6 ynes-1 (exemples 12 à 14), c'est l'hydrogène d'un méthyle qui est transféré sur un carbone doublement ou triplement lié.

La thermocyclisation des aldéhydes et des cétones  $\zeta$ -éthyléniques gem-diméthylées en  $\eta$  est particulièrement intéressante (exemple 11) car elle montre que lorsque plusieurs types de tels transferts d'hydrogène sont possibles simultanément, il peut y avoir compétition et, par chauffage, cyclisation selon plusieurs voies. Ainsi le chauffage du citronellal et du citral conduit à l'isopulégol et à l'isopipériténol,

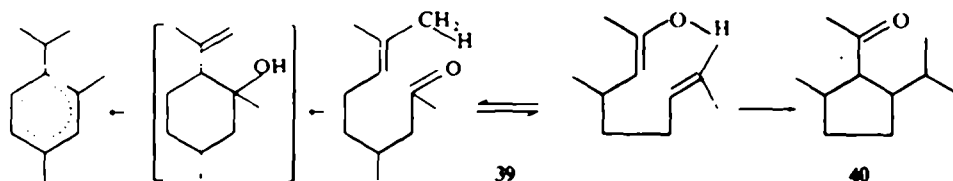
\* De tels transferts intramoléculaires 1,5 concernent presque exclusivement des atomes d'hydrogène, mais on sait que certains réarrangements s'interprètent assez bien par des déplacements d'autres atomes ou groupes d'atomes procédant selon un mécanisme cyclique de même type (pour quelques références voir<sup>45</sup>).

On notera à ce sujet que la formation, récemment signalée, d'éthyl-2 acétylcyclopentanes dans le chauffage de l'éther d'énol méthylique 37 ( $R = H$ ) procède peut être par un transfert de méthyle (l'éther d'énol éthylique ne conduisant qu'à la régénération de la cétone -voir plus haut)



Certes, pas plus de 10% de l'éther d'énol n'est converti, et le transfert peut être en fait d'origine radicalaire; mais il faut remarquer que d'une part la réaction est toujours spécifique, car si  $R = CH_3$ , dans 38 l'éthyle et l'acétyle sont trouvés en cis, et que d'autre part, on n'a pas constaté la formation d'une autre cétone isomère, née de l'attaque éventuelle d'un radical méthyle en un autre point de la molécule.

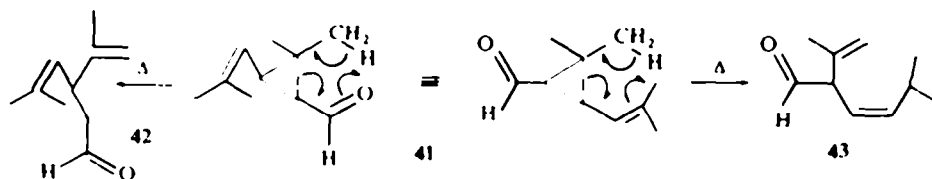
par transfert d'un H de méthyle (il y a six H disponibles) sur l'oxygène aldéhydique avec formation d'un cycle en C<sub>6</sub> (Ohloff<sup>28</sup>). Mais la méthylcétone **39**, dérivée du citronellal, à température plus élevée, donne les deux types de transfert d'hydrogène, celui d'un méthyle vers l'oxygène cétonique conduisant finalement au méthyl-5 paracymène, et celui de l'énol vers le carbone doublement lié, conduisant à la cyclopentylcétone **40**.<sup>1</sup>



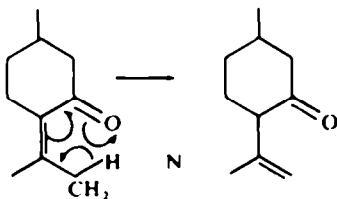
Enfin, on doit noter que, dans tous les cas simples de thermocyclisations A  $\rightarrow$  B conduisant à des produits B non épimérisables thermiquement (par exemple par énolisation vers le cycle pour les composés carbonylés), la géométrie obtenue est *cis* (voir par exemple<sup>3</sup>) (la géométrie *trans* attribuée au produit de thermocyclisation de l'heptadiène-5,6 one-2 (exemple 7') a vraisemblablement comme origine une telle épimérisation).

La réaction inverse: l'ouverture thermique B  $\rightarrow$  A, surtout examinée par Roberts *et al.*<sup>32,5</sup> et par Ohloff<sup>31</sup> et qui a pu faire l'objet notamment de mesures cinétiques nettement concluantes, apparaît surtout dans le chauffage de composés cyclopropaniques ( $p = 1$ , exemples 18 à 22), par transfert de l'hydrogène lié à un carbone ( $-YH = CH_3$  ou  $-CH_2OH$ ) vers un oxygène ou un carbone doublement lié. L'ouverture du cycle en C<sub>4</sub> est plus rare (exemple 17); pour les cycles en C<sub>5</sub> et C<sub>6</sub> il faut des températures supérieures à 500° (exemple 15) pour thermolyser les  $\beta$ -hydroxy-oléfines, sauf s'il s'agit d'ouvertures énologènes (exemple 16).

Ici aussi, lorsque plusieurs types de tels transferts d'hydrogène sont possibles simultanément, il peut y avoir compétition et, par chauffage, ouverture de cycle dans plusieurs voies. C'est le cas de l'aldéhyde chrysanthémique **41** (Ohloff<sup>31</sup>) qui par transfert d'un H de méthyle sur l'oxygène du carbonyle donne l'aldéhyde d'ouverture **42** (exemple 19) et par un même transfert sur le carbone de la double liaison C=C donne l'aldéhyde **43** (exemple 21).

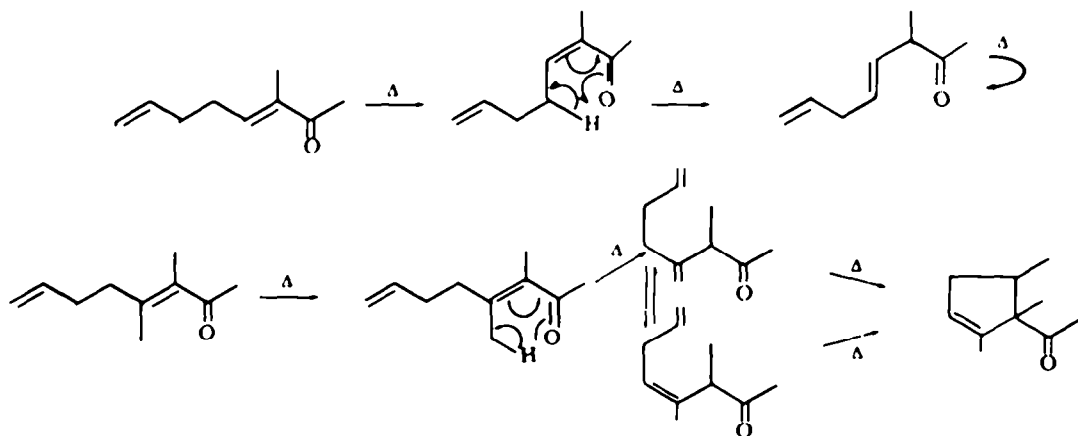


Enfin, l'exemple 23 du Tableau 1 concerne le cas particulier de la *déconjugaison thermique* de certains composés carbonylés  $\alpha\beta$ -éthyléniques, d'abord constatée par Ohloff dans le cas de la pulégone.<sup>36</sup> Il s'agit toujours du même type de transfert d'hydrogène, la formation d'un cycle dans le processus A  $\rightarrow$  B par la naissance d'une liaison  $\sigma$ , devenant la formation d'une double liaison à partir d'une liaison simple.



Cette déconjugaison nécessite une géométrie adéquate du composé conjugué qui permette un tel transfert d'hydrogène, tout comme dans le rearrangement de MacLafferty, avec des conséquences d'ordre stéréochimique pour le composé déconjugué.

Ces conséquences apparaissent clairement dans la déconjugaison qui précède la thermocyclisation des cétones  $\alpha\beta$ - $\epsilon\zeta$ -diéthyléniques.<sup>9</sup> Ainsi s'explique la nécessaire présence d'un méthyle sur le carbone  $\beta$  de tels diénones pour qu'elles subissent la cyclisation thermique, cette présence permettant la formation d'une cétone déconjuguée de géométrie telle qu'elle est susceptible de se cycliser ensuite.



Dans le sens B  $\rightarrow$  A le transfert d'hydrogène est un *transfert*-1,5. Comme le signalent Roberts *et al.* pour un cas analogue,<sup>5</sup> sur la base du principe de la réversibilité microscopique, il est raisonnable de considérer le mécanisme comme valable dans les deux directions.

On a affaire à une réaction très générale, dite de "cyclomérisation" (Balaban,<sup>45</sup>) apparentée tout à la fois au vrai transfert d'hydrogène 1,5 intramoléculaire I  $\cdot$  II dont la généralité a été reconnue par Wolinsky *et al.*,<sup>46,47</sup> et au transfert d'hydrogène intermoléculaire, III  $\rightleftharpoons$  IV (pour de nombreuses références voir<sup>45</sup> p. 889 à 894), qui, dans le sens III  $\rightarrow$  IV, conduit à une soudure des deux molécules.



On notera que divers transferts-1,3 ont été constatés dans ces réarrangements thermiques, en particulier la rentrée dans le cycle des doubles liaisons "méthylène-exo" des systèmes cyclopentaniques obtenus à partir des cétones  $\alpha\beta,\epsilon\zeta$ -diéthyléniques (exemple 5) ou des cétones  $\epsilon\zeta$ -acétyléniques (exemple 6). L'origine de tels déplacements est très vraisemblablement catalytique (effet de paroi) étant donné la technique de chauffage en tube scellé le plus souvent utilisée. Lorsque la thermocyclisation est conduite en phase vapeur (exemple 14), de tels déplacements d'hydrogène 1,3 ne sont pas signalés.<sup>30</sup>

D'ailleurs la thermocyclisation d'une cétone non saturée pourra se révéler difficile, soit par suite de contraintes stériques apparaissant dans le processus A  $\rightarrow$  B, soit par suite d'une trop longue distance entre le carbonyle et la double liaison carbone-carbone dans le cas d'une cétone éthylénique. Elle sera alors accompagnée de réactions parasites, ruptures de liaisons par exemple, ou plus souvent déplacement de la double liaison carbone-carbone par transfert-1,3 d'hydrogène. Celui-ci, qui pourra alors modifier complètement le comportement thermique de la cétone éthylénique en question, apparaît bien être un transfert d'hydrogène d'origine catalytique (voir<sup>50</sup>), dû notamment à un effet de paroi; il intervient en effet quand on opère en tube scellé. Dans de tels cas, la thermocyclisation sera conduite en phase vapeur, et alors, avec de bien meilleurs résultats.<sup>49</sup>

Les mémoires suivants traiteront d'applications de la thermocyclisation des composés carbonyles non saturés à la synthèse cétones bicycliques les plus diverses.<sup>51</sup>

#### PARTIE EXPERIMENTALE

Les thermolyses ont été effectuées dans des ampoules scellées, en verre Pyrex, plongées dans un bain métallique thermostaté. Les quantités de cétones acétyléniques et d'aldéhydes éthyléniques soumises au chauffage variaient de 5  $\mu$ l (essais analytiques) à 1 ml (essais préparatifs). Les produits de thermolyse, isolés par CPV préparative, ont été aisément identifiés par des mesures spectrales. La plupart des aldéhydes décrits dans le mémoire étant très oxydables, les spectres ont été dressés dans l'heure suivant leur préparation.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés avec un spectrophotomètre Perkin Elmer-421 sur des échantillons purs, c'est à dire sans solvant. Seules sont données quelques bandes caractéristiques. Les lettres FF, F, m, f, ff, qui accompagnent les positions des ces bandes, signifient respectivement très forte, forte, moyenne, faible, très faible.

Les spectres de RMN ont été dressés avec un Varian A-60, sur des échantillons en solution dans  $\text{CCl}_4$ , le tétraméthylsilane étant utilisé comme référence interne; seuls les signaux caractéristiques sont donnés; ils le sont en  $\delta$  (ppm) ( $\text{SiMe}_4, \delta = 0$ ).

Les chromatographies en phase vapeur ont été effectuées avec un Aerograph A-90 P, avec l'hydrogène comme gaz porteur (pression d'entrée 3 kg.  $\text{cm}^2$ ).

#### (4) Préparation et Thermocyclisation des Cétones Acétyléniques 18, 22 et 25

##### *Bromo-6 hexanone-2*

51 g (0.3 mole) de méthyl-2 carboéthoxy-3 dihydro-5,6 pyranne, préparés selon<sup>14</sup> sont agités 24 h à température ambiante avec 150 ml de HBr 48%, puis 30 mn à reflux. Après refroidissement, le mélange est versé sur 400 g de glace, extrait avec 500 ml de chlorure de méthylène, lavé avec une solution saturée de  $\text{NaHCO}_3$ , puis séché sur sulfate de sodium. On isole par distillation 21.5 g (Rdt: 40%) de bromo-6 hexanone-2,  $E_b_{14}$ : 105° DNP: F = 81°. En accord avec la littérature<sup>15</sup>

##### *Méthyl-2 (bromo-4 butyl)-2 dioxolane-1,3*

17.9 g (0.1 mole) de bromo-6 hexanone-2, 40 g (0.64 mole) de glycol, 300 ml de benzène et 0.5 g d'acide p-toluènesulfonique sont portés à reflux 12 h dans un ballon muni d'un Dean-Stark. Après neutralisation par une solution de  $\text{NaHCO}_3$ , extraction et séchage, on recueille par distillation 19 g (Rdt: 85%) de

méthyl-2(bromo-4' butyl)-2 dioxolane-1,3, Eb<sub>14</sub>: 114°; n<sub>D</sub><sup>25</sup>: 1.4650. Spectre de RMN: 1 singulet à δ 1.24 ppm (CH<sub>3</sub>); 1 triplet à δ 3.36 ppm (J 6.5 c/s) (CH<sub>2</sub>Br); 1 singulet à δ 3.83 ppm (O—(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>—O).

*Méthyl-2 (hexyne-5 yl)-2 dioxolane-1,3*

On préparé 0.1 mole d'acétylure de sodium, dans 200 ml d'ammoniac selon le procédé habituel (voir par exemple.<sup>16</sup>)

Dans cette solution à -78°, on ajoute en 15 mn, 16.7 g (0.075 mole) de méthyl-2(bromo-4' butyl)-2 dioxolane-1,3, dilués dans 50 ml d'éther anhydre. Après agitation de 3 h, on laisse l'ensemble réactionnel revenir à la température ambiante et on ajoute 50 ml d'eau après évaporation de l'ammoniac. On extrait à l'éther, sèche sur sulfate de sodium et distille. On recueille 5.0 g (40%) de méthyl-2(hexyne-5' yl)-2 dioxolane-1,3. Eb<sub>1</sub>: 90°. Spectre IR (film) (cm<sup>-1</sup>): ν(C—O): 1060 (FF); ν(HC≡C): 2110 (m); ν≡C—H) 3300 (F); Spectre de RMN: 1 singulet à δ 1.22 ppm (CH<sub>3</sub>); 1 triplet à δ 1.80 ppm (J 2 c/s) (≡C—H); 1 singulet à δ 3.80 ppm (O—(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>—O).

*Octyne-7 one-2 (18)*

5 g (0.03 mole) de méthyl-2(hexyne-5' yl)-2 dioxolane-1,3 et 50 ml de méthanol additionnés de 2 ml de HCl 6N, sont portés 1 h 30 à reflux. Après neutralisation avec une solution de NaHCO<sub>3</sub>, on sature avec du chlorure de sodium puis extrait à l'éther. Après séchage sur sulfate de sodium, on recueille par distillation 3.1 g (86%) d'octyne-7 one-2 (18). Eb<sub>17</sub>: 80°; n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1.4250; DNP: F = 91° (alcool). (Analyse C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>: Calc. N, 18.42. Tr. 18.3%); Spectre IR (film) (cm<sup>-1</sup>): ν(C=O) 1710 (FF); ν(C≡CH) 2120 (m); ν≡C—H) 3300 (F); Spectre de RMN: 1 singulet à δ 2.05 ppm (CH<sub>3</sub>); 1 triplet à δ 1.80 ppm (J 2 c/s) (≡C—H).

*Thermocyclisation de l'octyne-7 one-2 (18) Acétyl-1 méthyl-2 cyclopentène (19) et méthyl-1 acétyl-5 cyclopentène (20).*

Par chauffage de 500 mg d'octyne-7 one-2 (18) à 300° pendant 60 mn, on obtient (Rdt quantitatif) un mélange des cétones isomères 19 et 20 dans le rapport 85-15; ces corps sont déjà décrits dans la littérature,<sup>17, 18</sup> et ont été identifiés par comparaison avec des échantillons authentiques (spectres IR et de RMN).

Spectre de RMN: 19 - 1 singulet à δ 2.14 ppm (CH<sub>3</sub>CO); 1 triplet mal résolu à δ 2.03 ppm (CH<sub>3</sub>—C=);

pas de signaux pour les valeurs de δ supérieures à 3.0 ppm. Spectres de RMN: 20 - 1 singulet à δ 2.00 ppm (CH<sub>3</sub>CO); 1 doublet à δ 1.69 ppm (J 2 c/s) (CH<sub>3</sub>—C=); 1 massif à δ 5.50 ppm (H vinylique).

*Phényl-(méthyl-1 hexyne-5 yl)-cétone (22)*

A 3.35 g (0.025 mole) de propiophénone placés dans un ballon, balayé par un courant d'azote, on ajoute 50 ml de tétrahydrofurane sec et 13 ml (1 équivalent) d'une solution benzénique 1.92 N de t-amylate de sodium, puis 5.4 g (0.025 mole) de paratoluènesulfonate de pentyne-4 yle, lui-même obtenu selon<sup>19</sup> à partir du pentyne-4 ol-1. On chauffe 48 h à reflux puis on élimine par distillation une partie des solvants; le résidu est alors lavé à l'eau, neutralisé par HCl et extrait à l'éther. Après traitement habituel on isole par distillation 1.4 g (Rdt: 30%) de phényl-(méthyl-1 hexyne-5 yl)-cétone (22). Eb<sub>01</sub>: 92-95°. Spectre IR (film) (cm<sup>-1</sup>): ν(C=O) 1680; Spectre de RMN: 1 doublet à δ 1.15 ppm (J 7 c/s) (CH<sub>3</sub>); 1 triplet à δ 1.80 ppm (J 2.5 c/s) (≡C—H); 1 sextuplet à δ 3.45 ppm (J 7 c/s) (H tertiaire); 1 massif de δ 7.45 à 7.85 ppm (protons du phényle) DNP: F = 100 (alcool) Analyse C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> Calc. C, 63.15. H, 5.26. N, 14.73. Tr. C, 63.0. H, 5.1. N, 14.6%.

*Thermocyclisation de la phényl-(méthyl-1 hexyne-5 yl)-cétone (22): Benzoyl-5 diméthyl-1,5 cyclopentène (23).*

La thermocyclisation de 1 g de 22 en tube scellé, à 350°. 1 h, donne un mélange constitué (analyse C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>) par du benzoyl-5 diméthyl-1,5 cyclopentène (23) (80%) et de la propiophénone (10%). Spectre IR (film)

(cm<sup>-1</sup>): ν(C=O) 1665; δ(—C—H) 960; Spectre de RMN: 1 singulet à δ 1.26 ppm (CH<sub>3</sub> angulaire); 1 multiplet aigu non résolu à δ 1.60 ppm (CH<sub>3</sub>—C=); 1 multiplet à δ 5.50 ppm (H vinylique); 1 massif de δ 7.45 à 7.85 ppm (protons du phényle). DNP: F = 168-169° (alcool). Analyse C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> Calc. N, 14.73. Tr. N, 14.7%.

*Hexyne-4 ol-1 et paratoluènesulfonate*

51 g (0.3 mole) de (pentyne-4 yloxy)-2 tétrahydropyranne distillé (Eb<sub>15</sub>: 98°), obtenus à partir de 30 g (0.35 mole) de pentyne-4 ol-1, sont ajoutés goutte à goutte dans une suspension de 0.4 mole d'amidure

de sodium dans 800 ml d'ammoniac. On introduit alors lentement 57 g (0.40 mole) d'iodure de méthyle en agitant. On abandonne une nuit au repos. Après évaporation de l'excès d'ammoniac, le résidu repris par 100 ml d'une solution d'acide sulfurique à 25 % est étendu par 250 ml d'eau, puis extrait 4 fois par 150 ml d'éther. Les phases étherées sont rassemblées, séchées et distillées, on isole 18.5 g (Rdt. 54%) d'*hexyne-4 ol-1*. Eb<sub>10</sub>: 79-80° n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1.4561, en accord avec <sup>20</sup> Spectre de RMN: 1 triplet à δ 1.72 ppm (J 2 c/s) (CH<sub>3</sub>); 1 singulet à δ 3.19 ppm (OH). Le paratoluènesulfonate est préparé selon<sup>19</sup>, on l'isole brut (Rdt: 80%) par simple évaporation du solvant, et on l'utilise tel quel dans l'étape suivante.

#### Phényl(méthyl-1 heptyne-5 yl)-cétone (25)

Préparée par condensation du tosylate précédent sur la propiophénone selon le mode opératoire utilisé pour la préparation de 22. Rdt: 30%. Eb<sub>0,1</sub> = 104-105°. Spectre IR (film) (cm<sup>-1</sup>): ν(C=O) 1686; Spectre de RMN: 1 doublet à δ 1.17 ppm (J 7 c/s) (CH<sub>3</sub>-C-); 1 triplet à δ 1.70 ppm (J 2 c/s) (≡C-CH<sub>3</sub>); 1 sextuplet à 3.45 ppm (J 7 c/s) (H angulaire); 1 massif à δ 7.25-7.85 ppm (protons du phényle). DNP: F = 120 (alcool). Analyse C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. Calc: N, 14.18. Tr. N, 14.0%.

#### Thermocyclisation de la phényl(méthyl-1 heptyne-5 yl)-cétone (25). Benzoyl-1 méthyl-1 éthylidène-2 cyclopentane (26).

Par chauffage en tube scellé, 2 h 30 à 300°, la cétone 25 se transforme en benzoyl-1 méthyl-1 éthylidène-2 cyclopentane (26) (Rdt: 90%) (CPV). Spectre IR (film) (cm<sup>-1</sup>): ν(C=O) 1675; Spectre de RMN: 1 singulet à δ 1.27 ppm (CH<sub>3</sub> angulaire); 1 doublet à δ 1.60 ppm (J 7 c/s) (CH<sub>3</sub>-C-); 1 massif à δ 5.15 ppm (H vinylique); 1 massif à δ 7.1-7.9 ppm (protons du phényle); DNP, F = 119° (alcool). Analyse C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. Calc: N, 14.18. Tr. N, 14.1%.

### B Préparation et Thermocyclisation des Aldéhydes Éthyléniques 27, 33, et 36

#### Bromo-6 hexène-1

Préparé selon<sup>21</sup> par action du magnésien du bromo-5 pentène-1 sur le formaldéhyde, suivie de la bromuration par PBr<sub>3</sub> de l'hexène-1 ol-6 formé, le bromo-6 hexène-1 est toujours accompagné de l'isomère à double liaison rentrée, inséparable du produit cherché (on observe en IR à côté des bandes allyliques situées à 905 et 990 cm<sup>-1</sup>, une bande de double liaison disubstituée à 960 cm<sup>-1</sup>). Cet isomère conduit ensuite à la formation d'heptène-5 al à côté de l'heptène-6 al cherché. La thermolyse des aldéhydes éthyléniques étant fortement influencée par leur degré de pureté, le bromo-6 hexène-1 pur a été préparé par action du magnésien du bromo-4 butène-1 sur l'oxyde d'éthylène selon la technique générale,<sup>22</sup> suivie d'une bromuration par PBr<sub>3</sub>.

On place dans un ballon 3.6 g de magnésium que l'on recouvre de 30 ml d'éther anhydre. On ajoute lentement une solution de 20 g (0.15 mole) de bromo-4 butène-1 dans 25 ml d'éther anhydre. A cette liqueur magnésienne refroidie à -15° on ajoute 7 g (0.16 mole) d'oxyde d'éthylène dilués dans 15 ml d'éther anhydre. Le mélange réactionnel est d'abord réchauffé à la température ambiante puis chauffé pendant 1 heure au reflux de l'éther. On élimine alors par distillation 40 ml d'éther et on ajoute 40 ml de benzène sec. On distille jusqu'à ce que la température de la colonne atteigne 65° et on chauffe alors à reflux pendant 1 heure. La masse pâteuse obtenue est refroidie, reprise par 70 ml d'eau glacée, puis acidifiée jusqu'à pH = 3 par de l'acide chlorhydrique dilué. Après décantation et extraction à l'éther, les phases organiques rassemblées sont neutralisées par une solution saturée de bicarbonate de sodium puis séchées sur sulfate de sodium. Par rectification, on obtient 8 g d'*hexène-1 ol-6*. Eb<sub>20</sub>: 65-67°. Rdt ≈ 52%.

Traité par PBr<sub>3</sub>, dans les conditions habituelles, cet alcool fournit 8 g de bromo-6 hexène-1. Eb<sub>20</sub>: 54°. En IR, on observe uniquement les bandes allyliques à 905 et 990 cm<sup>-1</sup>.

#### Heptène-6 al (27)

Il a été obtenu selon la méthode générale de Bouveault<sup>23</sup> par action de la diméthylformamide sur le magnésien convenable, ici, celui du bromo-6 hexène-1.

Au magnésien préparé à partir de 8 g (0.05 mole) de bromo-6 hexène-1 dans 50 ml d'éther anhydre, et refroidi par le mélange glace-sel, on ajoute, en agitant, 4 g (0.055 mole) de diméthylformamide dilués dans 10 ml d'éther anhydre. On laisse le mélange réactionnel revenir à température ordinaire, puis on hydrolyse avec 25 ml d'eau glacée et on acidifie par de l'acide chlorhydrique dilué. Après décantation et extraction de la phase aqueuse avec de l'éther, on neutralise les phases organiques rassemblées par une solution saturée de bicarbonate de sodium. Après dessiccation sur sulfate de sodium et évaporation de l'éther, on obtient par distillation, 1.8 g d'*heptène-6 al*. Eb<sub>80</sub>: 88-89°. Rdt: 32%. Spectre IR (film) (cm<sup>-1</sup>): ν<sub>C=C</sub> (CH=CH<sub>2</sub>)



3070 (m);  $\nu_{\text{CHO}}$  2710 (m);  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1720 (FF);  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1635 (m);  $\delta_{\text{C}}(\text{—CH}=\text{CH}_2)$  985 (m) et 905 (F); Spectre de RMN: 1 massif de  $\delta$  4.70 à 6.20 ppm ( $\text{—CH}=\text{CH}_2$ ); 1 triplet centré à  $\delta$  9.73 ppm ( $J$  1.5 c/s) (CHO).

*Thermocyclisation de l'heptène-6 al (27): cis et trans Methyl-2 cyclopentanecarboxaldéhydes (28 et 29).*

Un échantillon de 27, purifié par CPV, a été chauffé en tube scellé Pyrex pendant des temps variés, à des températures différentes. Les meilleurs rendements en produit de cyclisation sont obtenus pour un temps de chauffage de 1 h, à une température de 320°. L'analyse du pyrolysate (huile jaune pâle très mobile) par chromatographie en phase gazeuse (colonne cyanosilicone XF 1150 à 115°, débit 120 ml/mn) indique la formation de *cis* et *trans* methyl-2 cyclopentanecarboxaldéhydes 28 et 29 (25%) à côté de produits de dégradation (55%). Il reste environ 20% d'aldehyde 27 non transformé. Le mélange de 28 et 29 n'a pu être convenablement séparé par CPV préparative. Il donne: Spectre IR (film  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu_{\text{CHO}}$  2710 (m);  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1720 (FF). Spectre de RMN: 2 doublets mal résolus à  $\delta$  0.97–1.13 ppm ( $\text{CH}_3$ ); 1 doublet à  $\delta$  9.53 ppm ( $J$  2 c/s) (CHO). Semi-carbazone: F = 119.121 (la littérature<sup>13</sup> indique F = 122° pour la semi-carbazone d'un methyl-2 cyclopentanecarboxaldéhyde de stéréochimie non définie).

*Méthyl-2 heptène-6 al (33)*

33 a été préparé selon la méthode générale de passage d'une cétone à l'aldehyde homologue supérieur.<sup>24</sup>

(1) *Ethoxyméthyl-2 heptène-6 ol-2 (31)* Dans un tricol de 100 ml, balayé par un courant d'azote, on place 3.2 g de magnésium en fines tournures que l'on recouvre avec 10 ml de THF anhydre. On ajoute une pincée de chlorure mercurique et on agite pendant 5 mn jusqu'à ce que l'amalgame soit formé. On ajoute alors en agitant 0.5 ml d'éther chlorométhyléthylque fraîchement distillé. Dès que la réaction est initiée, on refroidit le ballon à  $-15^\circ$ . Un mélange de 9 g (0.09 mole) d'heptène-6 one-2 préparée selon<sup>21</sup> et de 8 g (0.09 mole) d'éther chlorométhyléthylque dilués dans 40 ml de THF anhydre est alors additionné lentement, en 2 h, au mélange réactionnel. Lorsque l'addition est terminée, on ajoute un excès de 4 g d'éther chlorométhyléthylque. On laisse la réaction se poursuivre pendant 6 h à  $-10^\circ$  puis on abandonne une nuit à la température ordinaire. On verse sur une solution glacée de chlorure d'ammonium. Après décantation, on extrait la couche aqueuse trois fois avec 25 ml d'éther. Les phases organiques rassemblées sont séchées sur sulfate de sodium. On obtient par rectification 9 g d'éthoxyméthyl-2 heptène-6 ol-2 (31)  $E_b_{10}$ : 109–111  $n_D^{25}$ : 1.4383. Rdt: 65%. Spectre IR (film  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{OH})$  3450 (FF);  $\nu_{\text{C}}(\text{CH}=\text{CH}_2)$  3070 (m);  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1630 (m);  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1100 (FF);  $\delta_{\text{C}}(\text{CH}=\text{CH}_2)$  980 (m), 900 (F). Spectre de RMN: 1 singulet à  $\delta$  1.07 ppm ( $\text{CH}_3$ ); 1 triplet centré à  $\delta$  1.18 ppm ( $J$  7 c/s) ( $\text{CH}_3$ ); 1 singulet à  $\delta$  2.15 ppm (OH); 1 singulet à  $\delta$  3.16 ppm ( $\text{O}=\text{CH}_2$ ); 1 quartet à  $\delta$  3.50 ppm ( $J$  7 c/s) ( $\text{O}=\text{CH}_2$ ); 1 massif étalé entre  $\delta$  4.7 et 6.1 ppm (protons éthyléniques).

(2) *Déshydratation et hydrolyse de l'éthoxyméthyl-2 heptène-6 ol-2 (a) Par l'acide paratoluènesulfonique.*

Dans un ballon muni d'un Dean-Stark on chauffe à reflux jusqu'à cessation de la formation d'eau (72 h), une solution de 3.4 g (0.02 mole) de 31, 40 ml de benzène anhydre et 100 mg d'acide paratoluènesulfonique. Après refroidissement, la phase benzénique est concentrée sous vide et distillée. On obtient 2.4 g d'un produit ( $E_b_{10}$ : 96–105°).

L'analyse chromatographique indique la présence de deux composés que l'on a isolés par CPV préparative (colonne cyanosilicone XF 1150, 100°, 3 m, débit 175 ml/mn). Ils sont par ordre d'éluion: le methyl-2 heptène-6 al (33) (30%); temps de rétention: 14.8 mn; l'éthoxyméthyl-2 heptadiène-2.6 (34) (70%); temps de rétention: 16.1 mn. Methyl-2 heptène-6 al (33)  $E_b_{10}$ : 64–66. Spectre IR (film  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu_{\text{C}}(\text{CH}=\text{CH}_2)$  3075 (m);  $\nu_{\text{CHO}}$  2700 (m);  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1720 (FF);  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1635 (m);  $\delta_{\text{C}}(\text{CH}=\text{CH}_2)$  990 (m) et 905 (F); Spectre de RMN: 1 doublet à  $\delta$  1.09 ppm ( $J$  6.5 c/s) ( $\text{CH}_3$ ); 1 massif étalé à  $\delta$  4.8–6.2 ppm (protons éthyléniques); 1 doublet centré à  $\delta$  9.60 ppm ( $J$  2 c/s) (CHO); DNP: F = 80°. Analyse  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4$ . Calc: C, 54.90; H, 5.89; N, 18.30. Tr.: C, 54.7; H, 6.0; N, 18.3%.

*Ethoxyméthyl-2 heptadiène-2.6 (34)* Spectre IR (film  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu_{\text{C}}(\text{CH}=\text{CH}_2)$  3070 (m);  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1680 (f) et 1630 (m);  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1090 (FF);  $\delta_{\text{C}}(\text{CH}=\text{CH}_2)$  985 (m) et 900 (F); Spectre de RMN: 1 triplet à  $\delta$  1.14 ppm ( $J$  7 c/s) ( $\text{CH}_3$ ); 1 singulet à  $\delta$  1.60 ppm ( $\text{CH}_3$ ); 1 quartet à  $\delta$  3.34 ppm ( $J$  7 c/s) ( $\text{OCH}_2$ ); 1 singulet à  $\delta$  3.72 ppm ( $\text{OCH}_2$ ); 1 massif étalé entre  $\delta$  4.75 et 6.10 ppm (protons éthyléniques).

(b) *Par l'acide formique.* 4 g de 31 sont dissous dans 6 g d'acide formique et la solution est chauffée à reflux pendant 2 h. Après refroidissement, on reprend par 10 ml d'eau et on extrait la phase aqueuse trois fois avec 7 ml d'éther. On neutralise par une solution saturée de bicarbonate de potassium jusqu'à pH = 7. On sèche les couches organiques sur sulfate de sodium puis on évapore le solvant. On obtient par distillation 2.2 g de methyl-2 heptène-6 al (33) (Rdt: 75%).

*Thermocyclisation du méthyl-2 heptène-6 al (33): trans-Diméthyl-1,2-cyclopentanecarboxaldéhyde (35).*

On chauffe en tube scellé 500  $\mu$ l de 33 à 320° pendant 1 h. On obtient un produit unique de cyclisation: le *trans*-diméthyl-1,2 cyclopentanecarboxaldéhyde, (35) avec un rendement voisin de 80% (CPV). Un échantillon purifié par CPV préparative a les caractéristiques suivantes: Spectre IR (film) ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu_{\text{C}}(\text{CHO})$  2700 (m);  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1717 (FF); Spectre de RMN: 1 doublet à  $\delta$  0.99 ppm (J 6 c/s) ( $\text{CH}_3$ ); 1 singulet à  $\delta$  1.10 ppm ( $\text{CH}_2$ ); 1 singulet à  $\delta$  9.57 ppm (CHO). DNP: elle présente deux points de fusion F: 110-111° et 131-132°, dus vraisemblablement à deux formes cristallines différentes qu'on n'a pu séparer par chromatographie sur plaque. Analyse  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4$ . Calc.: C, 54.90; H, 5.89; N, 18.30. Tr.: C, 54.6; H, 6.2; N, 18.2%.

*Acide trans-diméthyl-1,2 cyclopentanecarboxylique*

100  $\mu$ l de 35 sont oxydés par une solution de nitrate d'argent en milieu basique selon la technique habituelle<sup>25</sup>. On isole quelques cristaux d'acide *trans*-diméthyl-1,2 cyclopentanecarboxylique fondant à 45°. La littérature<sup>14</sup> donne F = 45-46°.

*Méthyl-2 octène-7 al (36) (1) Éthoxyméthyl-2 octène-7 ol-2.* Préparé d'une manière analogue à 31, en partant, cette fois, d'octène-7 one-2. Rdt: 75%.  $\text{Eb}_{1,4}$ : 115-118°. Spectre IR (film) ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{OH})$  3450 (F);  $\nu_{\text{C}}(\text{CH}=\text{CH}_2)$ : 3070 (m);  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1630 (m);  $\nu(\text{C}-\text{O})$  1100 (FF);  $\delta_{\text{C}}(\text{CH}=\text{CH}_2)$  980 (m) et 900 (F). Spectre de RMN: 1 singulet à  $\delta$  1.07 ppm ( $\text{CH}_3$ ); 1 triplet à  $\delta$  1.24 ppm (J 7 c/s) ( $\text{CH}_2$ ); 1 singulet à  $\delta$  2.44 ppm (OH); 1 singulet à  $\delta$  3.15 ppm (O- $\text{CH}_2$ ); 1 quartet à  $\delta$  3.46 ppm (J 7 c/s) (O- $\text{CH}_2$ ); 1 massif à  $\delta$  4.7-5.8 ppm (protons éthyléniques).

(2) *Déshydratation et hydrolyse de l'éthoxyméthyl-2 octène-7 ol-2.* Par action de l'acide formique sur l'éthoxyméthyl-2 octène-7 ol-2 dans les conditions déjà décrites pour la déshydratation de 31, on obtient le méthyl-2 octène-7 al (36) avec un rendement de 60%.  $\text{Eb}_{1,4}$ : 83-84°. Spectre IR (film) ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu_{\text{C}}(\text{CH}=\text{CH}_2)$  3070 (m);  $\nu_{\text{C}}(\text{CHO})$  2695 (m);  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1715 (FF);  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1630 (m);  $\delta_{\text{C}}(\text{CH}=\text{CH}_2)$  980 (m) et 900 (F); Spectre de RMN: 1 doublet à  $\delta$  1.06 ppm (J 7 c/s) ( $\text{CH}_3$ ); 1 massif à  $\delta$  4.75-6.15 ppm (protons éthyléniques); 1 doublet à  $\delta$  9.52 ppm (J 1.5 c/s) (CHO). DNP: F = 90-90.5°. Analyse  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_4$ . Calc.: C, 56.25; H, 6.25; N, 17.50. Tr.: C, 56.3; H, 6.3; N, 17.4%.

*Essais de thermolyse du méthyl-2 octène-7 al (36)*

Le méthyl-2 octène-7 al (36) a été chauffé en ampoules scellées à des températures variant de 230 à 320°. L'analyse chromatographique du pyrolysate montre qu'à partir de 250° apparaissent des produits de dégradation. Les spectres IR du pyrolysate indiquent la disparition progressive de la bande  $\nu(\text{C}=\text{O})$  à 1715  $\text{cm}^{-1}$ . A 280°, il y a disparition totale du méthyl-2 octène-7 al.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 F. Rouessac, P. Le Perchoc et J. M. Conia, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 818 (1967).
- 2 F. Rouessac, P. Beslin et J. M. Conia, *Tetrahedron Letters* 3319 (1965).
- 3 P. Le Perchoc, F. Rouessac et J. M. Conia, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 826 (1967).
- 4 J. M. Conia et F. Leyendecker, *Ibid.* 830 (1967) et J. M. Conia, F. Leyendecker et C. Dubois-Faget, *Tetrahedron Letters* 129 (1966).
- 5 R. M. Roberts, R. N. Greene, R. G. Landolt et E. W. Heyer, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 2282 (1965); R. M. Roberts, R. G. Landolt, R. N. Greene et E. W. Heyer *Ibid.* 89, 1404 (1967); G. Ohloff, *Tetrahedron Letters* No 42, 3795 (1965).
- 6 J. M. Conia et P. Le Perchoc, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 273 (1966).
- 7 J. M. Conia et P. Le Perchoc, *Ibid.*, 278 (1966).
- 8 J. M. Conia et P. Le Perchoc, *Ibid.* 281 (1966).
- 9 J. M. Conia et P. Le Perchoc, *Ibid.* 287 (1966).
- 10 P. Le Perchoc, F. Rouessac et J. M. Conia, *Ibid.* 822 (1967).
- 11 F. Rouessac, P. Le Perchoc, J. L. Bouket et J. M. Conia, *Ibid.* 3554 (1967).
- 12 R. Bloch et J. M. Conia, *Tetrahedron Letters* 3409 (1967).
- 13 M. Mousseron et R. Granger, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 462 (1947).
- 14 R. Granger et M. Techner, *C.R. Acad. Sci. Paris* 250, 1282 (1960).
- 15 E. Anderson, M. Sherrill et J. Crawford, *J. Am. Chem. Soc.* 68, 1294 (1946).
- 16 *Org. Syntheses Coll. Vol. 3*; p. 416. Wiley, N.Y.
- 17 N. C. Deno et H. Chafetz, *J. Am. Chem. Soc.* 74, 3940 (1952).

- <sup>18</sup> K. Sen et U. Chatak, *J. Org. Chem.* **24**, 1866 (1959).
- <sup>19</sup> G. Eglinton et M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* 3650 (1950).
- <sup>20</sup> R. Paul et S. Tchelitcheff, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 808 (1952).
- <sup>21</sup> N. A. Lebel, H. E. Post et J. J. Whang, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 3759 (1964).
- <sup>22</sup> *Org. Syntheses Coll. Vol. 2*; p. 306. Wiley, N.Y.
- <sup>23</sup> L. Bouveault, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1322 (1904).
- <sup>24</sup> H. Normant et C. Crisan, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 459 (1959);  
M. de Botton, *Ibid.* 2212 (1966).
- <sup>25</sup> M. Delepine et P. Bonnet, *Ibid.* 879 (1909).
- <sup>26</sup> S. Skraup et S. Guggenheimer, *Chem. Ber.* **58**, 2488 (1925).
- <sup>27</sup> F. Rouessac et J. M. Conia, Travaux non publiés.
- <sup>28</sup> G. Ohloff, *Tetrahedron Letters* 10 (1960).
- <sup>29</sup> H. Pines, N. F. Hoffman et V. N. Ipatieff, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 4412 (1954).  
W. D. Huntsman, V. C. Salomon et D. Eros, *Ibid.* **80**, 5455 (1958).
- <sup>30</sup> W. D. Huntsman et R. P. Hall, *J. Org. Chem.* **27**, 1988 (1962).
- <sup>31</sup> G. Ohloff, *Tetrahedron Letters* No. 42, 3795 (1965).
- <sup>32</sup> R. M. Roberts et R. G. Landolt, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 2281 (1965).
- <sup>33</sup> D. E. MacGreer, N. W. K. Chiu et R. S. McDaniel, *Proc. Chem. Soc.* 415 (1964).
- <sup>34</sup> R. J. Ellis et H. M. Frey, *Ibid.* 221 (1964).
- <sup>35</sup> G. Ohloff, *Chem. Ber.* **93**, 2673 (1960); W. Grimme, *Ibid.* **98**, 756 (1965), W. R. Roth et J. König,  
*Liebigs Ann.* **688**, 28 (1965).
- <sup>36</sup> G. Ohloff, J. Osiecki, C. Djerassi, *Chem. Ber.* **95**, 1400 (1962).
- <sup>37</sup> H. Strickler, G. Ohloff et E. sz Kovats, *Helv. Chim. Acta* **50**, 759 (1967).
- <sup>38</sup> R. T. Arnold et G. Smolinsky, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 4918 (1960); R. T. Arnold et G. Metzger, *J. Org.  
Chem.* **26**, 5185 (1961).
- <sup>39</sup> J. M. Conia et J. P. Barnier, Travaux à paraître.
- <sup>40</sup> P. Lriverend et J. M. Conia, *Bull. Soc. Chim. Fr.* sous presse.
- <sup>41</sup> D. S. Glass, R. S. Boikess et S. Winstein, *Tetrahedron Letters* 999 (1966).
- <sup>42</sup> F. Rouessac et J. M. Conia, *Ibid.* 3313 (1965).
- <sup>43</sup> J. M. Conia et P. Le Percbec, *Ibid.* 3305 (1965).
- <sup>44</sup> J. W. Wilson et S. A. Sherrod, *Chem. Comm.* 143 (1968).
- <sup>45</sup> A. T. Balaban, *Revue Roumaine de Chimie* **12**, 875 (1967).
- <sup>46</sup> J. Wolinsky, B. Cholar et M. D. Baird, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 2775 (1962).
- <sup>47</sup> M. Cais, *The Chemistry of Alkenes*. Interscience, New York (1964).
- <sup>48</sup> A. Habich, R. Barner, W. von Philipsborn et H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **48**, 1297 (1965).
- <sup>49</sup> J. M. Conia et F. Leyendecker, Travaux à paraître.
- <sup>50</sup> R. B. Woodward et R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 395, 2511 (1965); R. Hoffmann et R. B. Woodward,  
*Ibid.* **87**, 2046, 4388 (1965), R. Hoffmann et R. B. Woodward, *Account of Chemical Research* **1**,  
17-22 (1968).
- <sup>51</sup> Mémoires 10 à 14 de cette série, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1968) à paraître.