

## CYCLISATION DE SYSTEMES TRIENIQUES—VII FORMATION DE CYCLOHEPTADIENES MONOTERPENIQUE A PARTIR DE L'ALLOOCIMENE

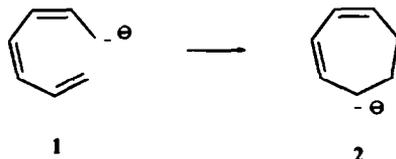
L. DAVID et A. KERGOMARD

Faculté des Sciences, 17 ter, Rue Paul Collomp, 63 Clermont-Ferrand

(Received in France 20 July 1970; received in the UK for publication 14 September 1970)

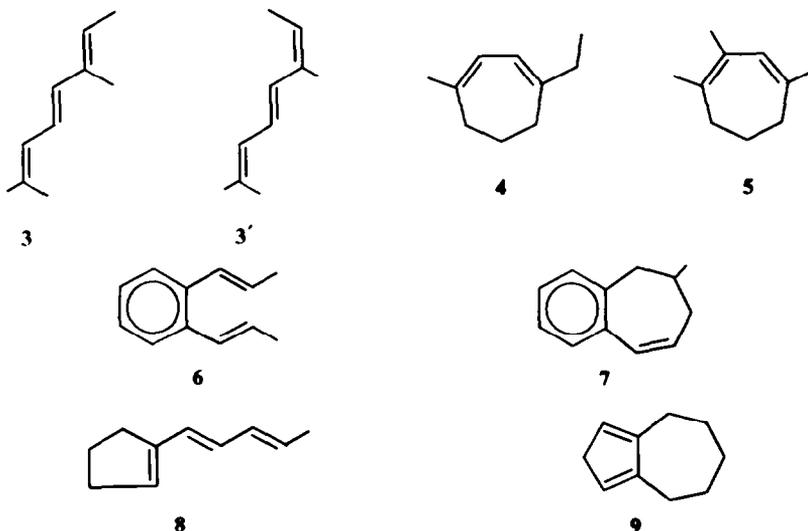
**Résumé**—L'alloocimène (diméthyl-2,6 octatriène-2,4,6) en solution dans l'isopropylamine, en présence de sodium, conduit principalement à des cycloheptadiènes monoterpéniques. Les carbures se forment par l'intermédiaire de carbanions qui correspondent à toutes les séquences de 7 carbones présentes dans l'alloocimène. Les squelettes de ces carbures sont l'éthyl-1 méthyl-4 cycloheptane, le triméthyl-1,2,4 cycloheptane et le triméthyl-1,5 cycloheptane.

DEPUIS quelques années, des travaux ont été consacrés, à la cyclisation des carbanions heptatriényliques **1** qui peuvent donner des carbanions cycloheptadiényliques **2**.



Dans une publication préliminaire<sup>1</sup> nous avons montré que l'alloocimène **3** et **3'** en solution dans l'isopropylamine et en présence de sodium, donnait des cycloheptadiènes **4** et **5**.

Nous avons montré également<sup>2</sup> que l'*ortho*-dipropénylbenzène **6** conduisait dans les mêmes conditions au méthyl-6 benzo-1,2 cycloheptadiène-1,3 **7**.



Enfin, la cyclisation du cyclopentényl-1 pentadiène-2,4 **8** nous a fourni un Hexahydroazulène **9**.<sup>3</sup>

Le mécanisme proposé fait intervenir un radical-anion, obtenu par fixation d'un électron du sodium par le système triénique. Le radical-anion réagirait avec une molécule de triène pour donner le carbanion **1** dont la cyclisation conduit aux carbanions cycloheptadiényliques. Un mécanisme analogue a été proposé pour la dimérisation du propylène en présence de métaux alcalins.<sup>4</sup>

Par la suite, Kleinschmidt *et al.*<sup>5</sup> ont cyclisé des octatriènes et obtenu un mélange de méthylcycloheptadiènes au moyen de pipéridino-sodium. Le carbanion **1** serait formé par échange d'hydrure entre le carbure et la base.

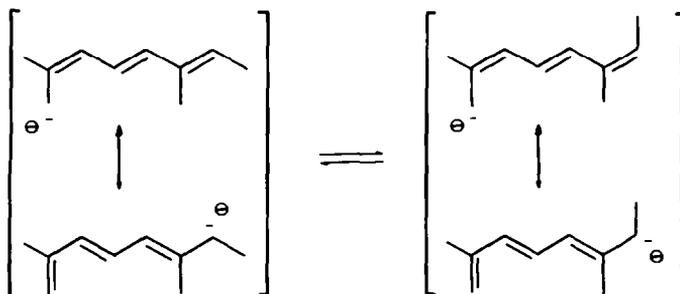
Enfin, récemment Bates *et al.*<sup>6</sup> ont montré que à  $-50^{\circ}$  dans le milieu THF-hexane, le butyl-lithium transformait l'heptatriène en carbanion correspondant **1**. Celui-ci peut exister en forte concentration. Il se transforme en anion cycloheptadiénylique à  $-30^{\circ}$ .

L'étude conformationnelle des carbanions heptatriényliques a été abordée par Hoffmann et Olofson.<sup>7</sup> Le système **1** peut prendre une conformation hélicoïdale où toutes les doubles liaisons sont *cis*, permettant ainsi la cyclisation.

Depuis notre première publication nous avons complété nos résultats et obtenu un carbure ayant le squelette du triméthyl-1,1,4 cycloheptane **15**. Ainsi une des caractéristiques essentielles de la cyclisation de l'alloocimène est la formation de cycloheptadiènes correspondant à toutes les séquences de 7 carbones présentes dans le squelette de l'alloocimène. Les 3 cyclisations possibles font intervenir les 3 carbanions **10**, **11** et **12**. La formation des carbanions **10** et **11** se fait à partir de l'alloocimène lui-même, celle du carbanion **12** peut avoir lieu à partir des isomères **13** et **13'** de l'alloocimène.

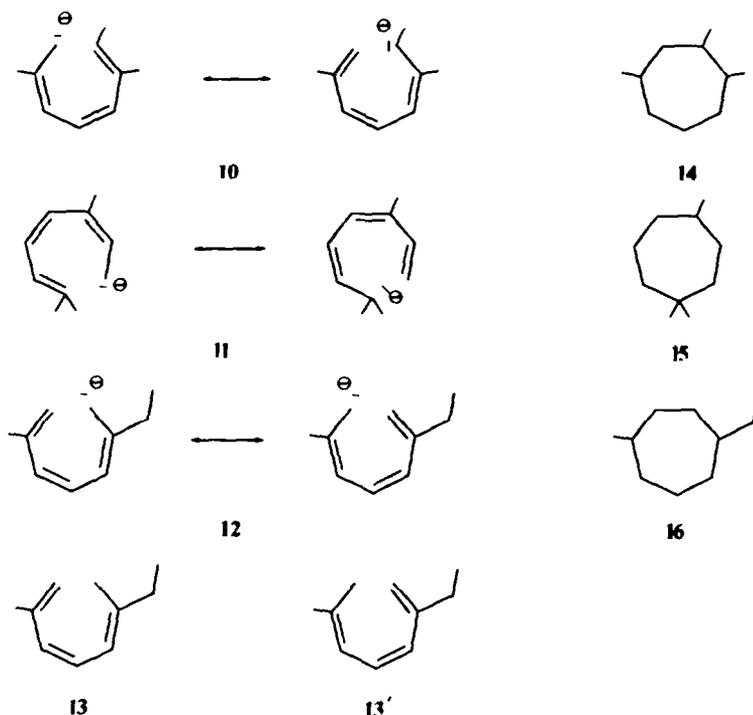
La formation de l'un de ces isomères (**13** ou **13'**) peut s'expliquer par les propriétés des carbanions contenus dans le mélange réactionnel. Nous avons déjà indiqué<sup>8</sup> qu'ils faisaient migrer les doubles liaisons et isomérisaient l'octène-1 en un mélange de *cis* et *trans* octène-2. L'existence de l'isomère **13** a déjà été envisagée dans la formation d'un dérivé d'addition maléique de l'alloocimène.<sup>9</sup>

Nous avons déjà utilisé cette propriété des carbanions de l'alloocimène pour faire migrer les doubles liaisons de la diallylamine, de la méthyldiallylamine et de la dimétallylamine.<sup>10</sup> Indiquons enfin que les deux isomères **3** et **3'** de l'alloocimène donnent les mêmes produits de la réaction. Ce fait s'explique en admettant l'équilibre conformationnel du carbanion **10** (schéma ci-dessous).



Ce résultat nous a permis d'utiliser l'alloocimène brut et non ses isomères 3 ou 3' purs. Nous allons exposer les résultats concernant la cyclisation en 1-7 (carbanion 10 et squelette 14), la cyclisation en 2-8 (carbanion 11 et squelette 15) et la cyclisation en 1-10 (carbanion 12 et squelette 16). Nous donnerons ensuite les structures des carbures résultant d'une réaction de réduction de l'alloocimène concurrente de sa réaction de cyclisation.

Les produits de la réaction sont obtenus avec un rendement de 75% par rapport à l'alloocimène de départ. Ils sont constitués par un mélange complexe contenant au moins 8 carbures dont l'isolement en quantité suffisante pour une étude de structure est quelquefois très difficile. Les carbures cycliques dont la structure a été déterminée, correspondent à 75% des produits de la réaction. On a aussi isolé, uniquement à l'état de mélange, d'autres carbures cycliques correspondant à 10% des produits de la réaction et des produits de réduction correspondant eux aussi à 10%.



#### Réaction de cyclisation en 1,10

La réaction de cyclisation en 1,10 fournit l'éthyl-1 méthyl-4 cycloheptadiène-1,3 4 qui correspond à 20% des produits de la réaction.

Le spectre UV présente un maximum d'absorption à 257 nm. On peut en déduire l'existence de deux doubles liaisons conjuguées. Indiquons que le cycloheptadiène-1,3 absorbe à 248 nm.<sup>11</sup> Le spectre IR présente une bande à 815-840  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique d'une double liaison trisubstituée.

Le spectre de RMN ( $\text{CCl}_4$ ) à 100 MHz comporte un signal à 1.73 ppm correspondant à un méthyle et le signal d'un groupement éthyle (triplet à 0.98 ppm, quadruplet à 2.07 ppm,  $J = 7$  Hz). Les positions du méthyle à 1.73 ppm et du quadruplet de l'éthyle à 2.07

ppm, la multiplicité de ces signaux montrent que ces 2 groupements sont fixés sur des carbones  $sp^2$  ne portant pas de protons. Le spectre comporte, en outre, une partie caractéristique d'un spectre AB ( $\delta_A = 5.49$  ppm,  $\delta_B = 5.41$  ppm,  $J_{AB} = 8$  Hz) correspondant à 2 protons éthyléniques. Les signaux sont élargis par couplage allylique. On peut le vérifier sur la partie A du spectre par double irradiation sur le signal à 1.73 ppm.

Ainsi les spectres indiquent la présence dans la molécule, d'une structure du type butadiène-1,3 sur laquelle se trouvent fixés un groupement éthyle et un groupement méthyle situés tous les deux en bout de chaîne. Puisque le carbure a pour formule brute  $C_{10}H_{16}$ , il est nécessairement cyclique et l'on a deux possibilités, celle de la molécule **4** et celle d'un cyclobutane substitué **17**.

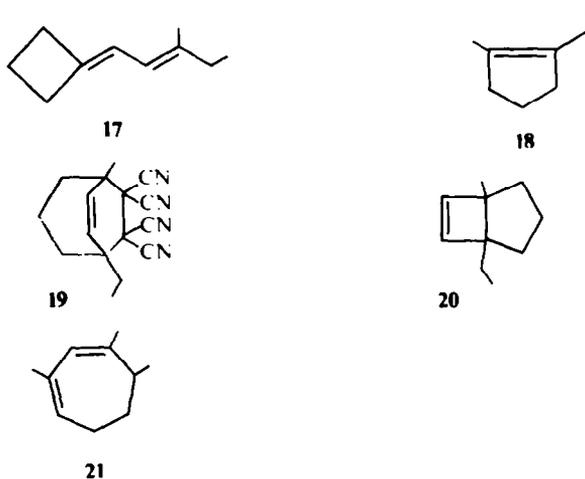
Cette dernière structure peut être écartée car le spectre du méthylène cyclobutane<sup>12</sup> donne un signal à 2.7 ppm pour les protons du cycle en  $\alpha$  de la double liaison, ceux du carbure étudié ont un déplacement plus faible.

La structure **4** a été confirmée par ozonisation qui fournit le glyoxal et la diméthyl-2,3 cyclohexène-2 one.

On explique la formation de cette cétone par crotonisation de l'octanédione-2,6 attendue. Pour confirmer ce point, nous avons ozonisé le méthyl-1 éthyl-2 cyclopentène **18**. On obtient bien la même cétone.

L'éthyl-1 méthyl-4 cycloheptadiène-1,3 **4** donne un dérivé d'addition **19** avec le tétracyanoéthylène.

Sous irradiation, de nombreux composés cycloheptadiéniques se transforment en bicyclo[3.2.0]heptènes.<sup>13</sup> De même le carbure **4**, soumis au rayonnement, conduit à la formation de l'éthyl-1 méthyl-5 bicyclo[3.2.0.]heptène-6 **20** dont l'ozonisation fournit le dialdéhyde attendu.



#### Réaction de cyclisation 1,7

La cyclisation en 1,7 fournit le triméthyl-1,2,4 cycloheptadiène-1,3 **5** et le triméthyl-2,4,5 cycloheptadiène-1,3 **21** qui correspondent respectivement à 45 et 5% des produits de la réaction.

Les spectres UV sont caractéristiques d'une structure diénique conjuguée. Les spectres IR indiquent la présence d'une double liaison trisubstituée ( $825-840$   $cm^{-1}$  pour le carbure **5** et  $800$   $cm^{-1}$  pour le carbure **21**).

Le spectre de RMN du carbure **5** à 100 MHz ( $\text{CCl}_4$ ) présente un signal à 5.50 ppm correspondant à un proton éthylénique, 2 singulets à 1.64 et 1.73 ppm et un signal centré à 1.81 ppm correspondant chacun à 3 protons. Ces 3 signaux peuvent correspondre à 3 méthyles fixés sur des carbones  $sp^2$  ne portant pas de proton. La complexité du signal situé à 1.81 ppm peut être expliqué par un couplage allylique d'un méthyle avec le proton éthylénique. Une expérience de double irradiation sur ce dernier proton supprime effectivement ce couplage. Le signal relativement fin du proton éthylénique indique que le carbure **5** ne contient pas de proton en  $\alpha$  du proton éthylénique.

La présence des 3 méthyles est confirmée par le spectre de RMN à 60 MHz ( $\text{CCl}_4$ ) du carbure **5** totalement hydrogéné qui montre un signal correspondant à 9 protons déplacé à 0.95 ppm.

Les données spectrales nous permettent d'attribuer au carbure **5** la structure d'un butadiène sur lequel se trouvent fixés 3 méthyles liés aux carbones 1, 2 et 4. On a ainsi placé 7 carbones. Le carbure en  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  ne peut avoir une structure cyclopentadiénique ou hexadiénique en l'absence de groupement éthyle ou méthyle fixé sur un carbone  $sp^3$ . Il reste donc la seule possibilité du cycloheptadiène **5** qui est confirmée par ozonisation. Celle-ci nous a fourni le méthylglyoxal et le méthyl-3 cyclohexène-2 one provenant de la crotonisation de l'heptanedione-2,6 attendue.

Le triméthyl-1,2,4 cycloheptadiène-1,3 **5** donne des dérivés d'addition avec le tétracyanoéthylène et l'anhydride maléique.

L'hydrogénation en présence de charbon palladié du triméthyl-1,2,4 cycloheptadiène-1,3 **5** et celle du carbure **21** fournissent le même carbure (même temps de rétention en CPV, même spectre RMN). Le squelette **14** du carbure **21** est ainsi défini. L'analyse centésimale correspond aussi à  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ .

L'obtention du méthylglyoxal par ozonisation, l'existence de deux protons éthyléniques seulement (spectre de RMN), celle de doubles liaisons trisubstituées (spectre IR) permettent d'attribuer la structure **21** confirmée par les autres caractéristiques du spectre de RMN.

Celui-ci (60 Hz) présente un doublet ( $J = 7$  Hz) à 1.05 ppm correspondant à un méthyle fixé sur un carbone  $sp^3$  portant un proton, deux signaux complexes et relativement fins à 1.73 et 1.86 ppm correspondant chacun à un méthyle fixé à un carbone  $sp^2$  ne portant pas de proton. Il présente également un signal complexe entre 5.3 et 5.7 ppm environ correspondant à deux protons éthyléniques avec deux signaux assez nets à 5.4 et 5.5 ppm.

Une expérience d'irradiation à 324 Hz simplifie le signal à 1.86 ppm. L'irradiation à 330 Hz simplifie le signal à 1.73 ppm et transforme le signal à 1.86 en un doublet ( $J = 1.5$  Hz).

Un mélange des carbures de composition centésimale  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  (10% des produits de la réaction) a encore été isolé. L'hydrogénation catalytique de ce mélange indique que le squelette présent **14** est le même que celui des carbures **5** et **21**.

### Réaction de cyclisation 2,8

La réaction de cyclisation en 2,8 fournit le triméthyl-2,6,6 cycloheptadiène-1,3 **25** qui correspond à environ 5% des produits de la réaction.

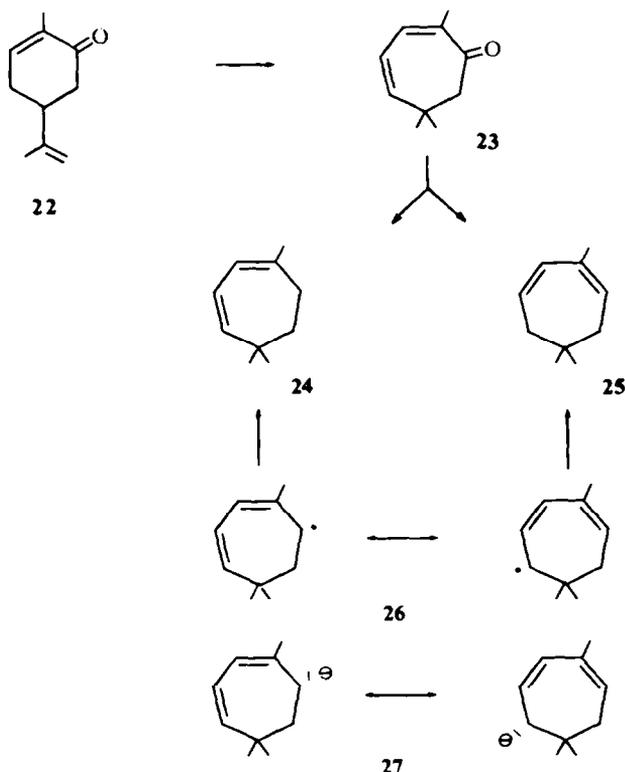
Le spectre UV est caractéristique d'une structure diénique conjuguée. Le spectre IR indique la présence d'une double liaison trisubstituée ( $815\text{--}845\text{ cm}^{-1}$ ).

Le spectre de RMN à 60 Hz ( $\text{CCl}_4$ ) présente un singulet (6 protons) situé à 0.93 ppm

correspondant à deux méthyles liés à un même carbone ne portant pas de proton, un singulet situé à 1.76 ppm correspondant à un méthyle lié à un carbone  $sp^2$  ne portant pas de proton, un signal complexe entre 5.37 et 5.9 ppm correspondant à 3 protons éthyléniques. Un massif entre 1.82 et 2.08 ppm correspond à 4 protons probablement tous en  $\alpha$  de doubles liaisons éthyléniques. Les données spectrales nous permettent d'attribuer au carbure **25** une structure cycloheptadiénique, les autres hypothèses nécessitant la présence de groupement éthyle ou méthyle supplémentaire. Le carbure **25** pourrait être le triméthyl-1,6,6 cycloheptadiène-1,3 ou le triméthyl-2,6,6 cycloheptadiène-1,3. L'ozonisation du carbure **25** nous a fourni le méthylglyoxal nous permettant de retenir la dernière structure.

Le carbure **25** a le même squelette **15** que l'eucarvone **23** synthétisée à partir de la carvone **22**. La réduction selon Wolff-Kishner<sup>15</sup> de l'eucarvone conduit à 2 carbures **24** et **25**. Ce dernier est identique à notre carbure (même temps de rétention et même spectre RMN).

La formation simultanée du triméthyl-1,5,5 cycloheptadiène-1,3 **24** et du triméthyl-2,6,6 cycloheptadiène-1,3 **25** dans la réduction de Wolff-Kishner s'explique par l'intervention soit s'un radical libre **26** soit d'un carbanion **27** intermédiaire (les 2 hypothèses ont été avancées dans l'étude du mécanisme).

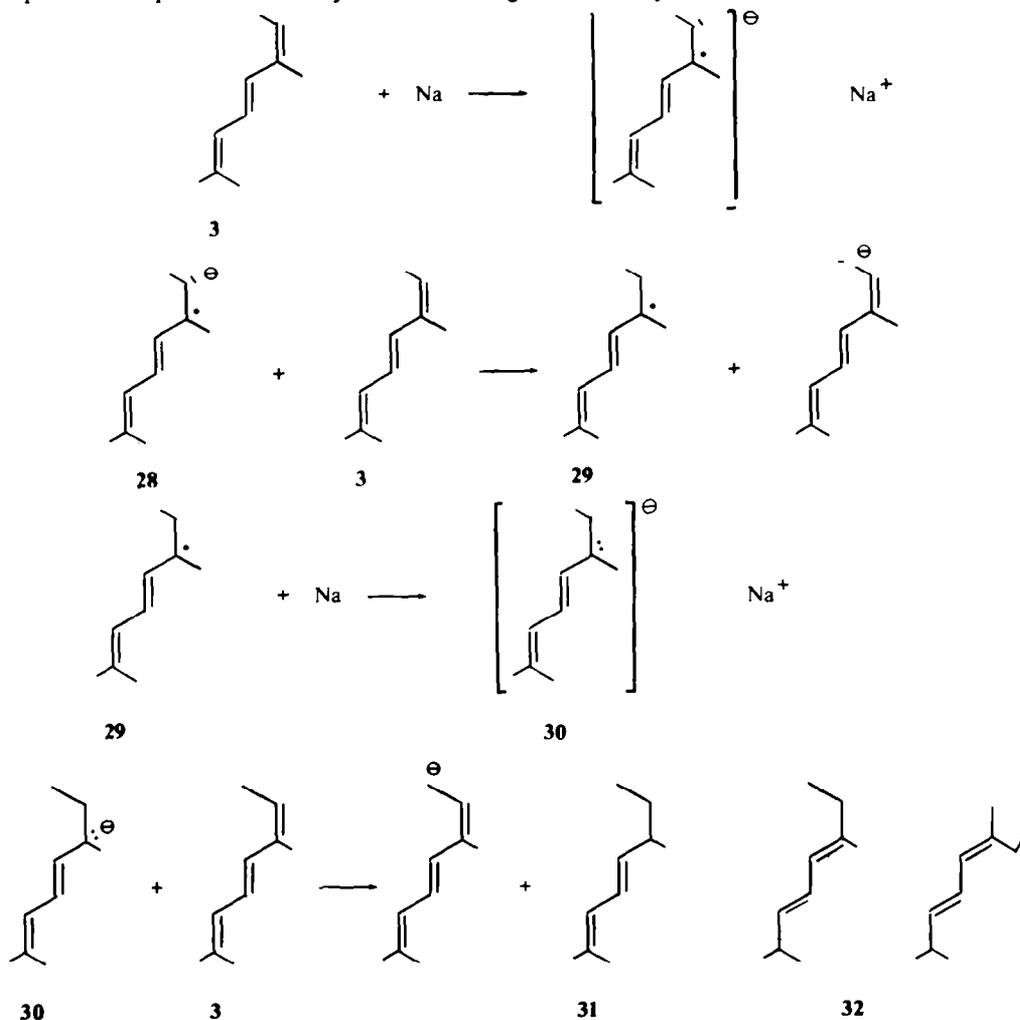


#### *Produits de réduction de l'alloocimène et mécanisme*

Au cours de études précédentes des réactions de cyclisation des systèmes triéniques nous avons observé la présence parmi les produits de réaction, de carbures correspon-

nant à une réduction des produits de la réaction ou du carbure de départ. Ainsi le dipropénylbenzène donne du méthyl-6 benzo-1,2 cycloheptène-1 et le cyclopentényl-1-pentadiène-2,4 donne du cyclopentényl-1-pentène-3.

Des produits de réduction de l'alloocimène sont isolés au cours de la formation d' $\alpha$ -parvaline à partir de la diallylamine.<sup>10</sup> Il s'agit du diméthyl-2,6 octadiène-2,4, **31** et des



diméthyl-2,6 octadiène-3,5 **32**, dont les spectres ont été déterminés et dont l'ozonisation a fourni des composés carbonylés, glyoxal, acétone, but a none, isobutyraldéhyde et méthyl-2 butanal, caractérisés sous forme de DNPH.

Les spectres de RMN comprennent en particulier des méthyles sur carbone  $sp^2$  (1.72) et des méthyles sur carbone  $sp^3$  (entre 0.82 et 1.1 ppm). Le rapport des intensités de ces deux massifs donne une indication approximative de la proportion des deux carbures **31** et **32** (40 et 60% respectivement). Dans la réaction de cyclisation de l'alloocimène, nous avons isolé un mélange de carbures très voisin du mélange précédent. Les spectres IR sont identiques et les spectres de RMN très voisins, ils indiquent des proportions de 50%

environ de **31** et **32**. Une chromatographie sur couche mince des DNPH des composés carbonylés obtenus par ozonolyse du mélange confirme ces résultats.

Nous avons déjà expliqué la réaction de cyclisation par la formation d'un radical-anion **28** obtenu par échange d'électron entre le sodium et l'alloocimène. Ce radical-anion **28** réagit sur une autre molécule d'alloocimène et donne les carbanions **9**, **10** et **11** et un radical **29**. Nous pouvons expliquer la formation des produits de réduction par la fixation d'un électron du sodium sur le radical **29** qui donne un carbanion **30**. Ce carbanion **30**, réagissant avec l'alloocimène, donne les carbanions **9**, **10** et **11** et les produits de réduction **31** et **32**.

Ce mécanisme est semblable à celui de la formation de propane lors de la dimérisation du propylène déjà citée.<sup>4</sup>

## PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres UV ont été déterminés dans le cyclohexane avec un spectrophotomètre Cary 15.

Les spectres IR ont été réalisés avec un spectrophotomètre Perkin-Elmer 337. Le solvant utilisé est  $\text{CCl}_4$ .

Les spectres de RMN ont été réalisés avec les appareils Varian A 60 et HR 100. Les déplacements chimiques,  $\delta$ , sont donnés en ppm par rapport au TMS. Les expériences de double irradiation ont été réalisées grâce à l'obligeance de MM. Coulombeau, Gagnaire et Melera. Nous les en remercions vivement.

Les chromatographies en phase vapeur ont été effectuées avec un appareil F et M 500 (CPV analytique) et avec un appareil Aerograph A 700 (CPV préparative). Les colonnes sont remplies de carbowax 20 M (20%) sur chromosorb W. Le gaz vecteur est l'hydrogène.

Les ozonisations sont effectuées selon.<sup>17</sup> Les solns résultant de la réduction des ozonides sont additionnées du réactif de Johnson.<sup>18</sup>

### Isomerisation de l'alloocimène

Dans un ballon de 2 l muni d'un réfrigérant ascendant, 500 ml d'alloocimène sont mis en soln dans 1000 ml d'isopropylamine. On y ajoute 20 g de Na en petits morceaux. On laisse une nuit à la temp ordinaire avec agitation, le mélange réactionnel prend une teinte grenat. On décante la soln d'isopropylamine, on y ajoute de EtOH jusqu'à disparition de la teinte grenat. On reprend par l'eau et extrait à l'éther. On sèche sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

*Chromatogramme du mélange d'isomères.* (colonne:  $100^\circ$ ) Triméthyl-2,6,6 cycloheptadiène-1,3 **25** 5%: 3-2 min; diméthyl-2,6 octadiène-2,4 **31** et diméthyl-2,6 octadiène-3,5 **32** (10%): 4 min; triméthyl-1,2,4 cycloheptadiène-1,3 **5** (45%): 7-5 min; triméthyl-2,4,5 cycloheptadiène-1,3 **21** (5%): 8 min; éthyl-1 méthyl-4 cycloheptadiène-1,3 **4** 20%: 10-min.

### Ethyl-1 méthyl-4 cycloheptadiène-1,3 **4**

Il a été obtenu pur par distillation sur colonne à bande tournante, suivie d'un passage à l'Autoprep A 700 (colonne  $\frac{1}{8}'' \times 6\text{m}$ ). Temp du four:  $120^\circ$ , de l'injecteur, détecteur et collecteur:  $160^\circ$ .  $d_{20}^{20} = 0.8594$ ;  $n_D^{20} = 1.4960$ ;  $E_{b_{13}} = 73^\circ$ . Spectre IR: 2975, 2940, 2880, 1650, 1630, 1440, 1435, 1360, 1310, 1075, 1060, 1010, 840, 815, 705, 690  $\text{cm}^{-1}$ . Spectre UV:  $\lambda_{\text{max}} = 257 \text{ nm}$ ;  $\epsilon = 9000$ .

*Ozonisation.* On récupère les DNPH brutes. La fraction soluble dans EtOH bouillant est constituée par la DNPH de la diméthyl-2,3 cyclohexène-2,  $F = 204-205^\circ$ . (EtOH) (Litt<sup>19</sup>  $F = 198-199^\circ$ ).

Essai de mélange positif avec un échantillon authentique préparé à partir du produit de réduction selon Birch<sup>21</sup> de l'éther méthylique du diméthyl-2,3 phenol.  $F = 204-205^\circ$ .

Deuxième fraction insoluble dans EtOH bouillant: bis DNPH du glyoxal,  $F = 305-306^\circ$  (nitrobenzene) (litt<sup>20</sup>  $F = 318^\circ$ ).

Essai de mélange positif avec un échantillon authentique,  $F = 305-306^\circ$ .

*Préparation et ozonisation de l'éthyl-1 méthyl-2 cyclopentène-1 **18**.* Préparation du méthyl-1 cyclopentanol selon;<sup>22</sup> déshydratation en méthyl-1 cyclopentène-1 selon;<sup>23</sup> méthyl-1 cyclopentane-1,2 selon;<sup>24</sup> méthyl-2 cyclopentanone selon;<sup>25</sup> éthyl-1 méthyl-2 cyclopentanol-1 selon;<sup>22</sup> éthyl-1 méthyl-2 cyclopentène par déshydratation du précédent avec quelques cristaux d'iode.  $E_{b_{60}} = 125^\circ$ ;  $n_D^{21} = 1.4470$  (litt<sup>22</sup>  $E_{b_{60}} = 125^\circ$   $n_D^{21} = 1.4470$ ).

Le soln résultant de la réduction de l'ozonide additionnée d'un peu d'acide polyphosphorique est abandonné une nuit. On obtient la DNPH de la diméthyl-2,3 cyclohexène-2 one,  $F = 204-205^\circ$ . Essai de mélange positif.

*Dérivé d'addition avec le tétracyanoéthylène.* 3 ml de carbure, 50 ml de THF et 2 g de tétracyanoéthylène sont chauffés à reflux pendant 24 h. On obtient des cristaux,  $F = 181^\circ$  (EtOH). Analyse:  $C_{16}H_{16}N_4$  calc: C, 72.70; H, 6.10; N, 21.20. tr: C, 72.91; H, 6.22; N, 21.12%. Spectre RMN ( $CDCl_3$ ) 1.15 (triplet: 3 protons,  $J = 7$  Hz); 1.6–1.72 (singulet, 3 protons); 1.75–2.2 (massif, 8 protons); 6.07–6.2 (2 protons).

*Ethyl-1 méthyl-5 bicyclo[3.2.0]heptène-6 20.* 7 g de carbure dans 150 ml d'éther anhydre sont soumis au rayonnement d'une lampe à vapeur de Hg à résonance (2537 Å) pendant 68 h. On obtient 4 g (57%) de carbure **20**.  $E_b_{735} = 142^\circ$ .  $n_D^{21} = 1.4510$ . Spectre RMN ( $CCl_4$ ) 0.87 (triplet: 3 protons,  $J = 7$  Hz); 1–1.1 (singulet, 3 protons); 1.1–1.65 (massif, 8 protons); 1.74–1.92 (2 protons  $\delta_A = 5.77$  ppm,  $\delta_B = 5.87$  ppm  $J_{AB} = 10$  Hz). Ozonisation—on obtient la bis-DNPH de l'éthyl-1 méthyl-2 cyclopentane-dicarboxaldéhyde-1,2.  $F = 238–239^\circ$ . Analyse:  $C_{12}H_{24}N_4O_8$ —calc: C, 50.00; H, 4.58; N, 21.20. tr: C, 49.73; H, 4.68; N, 20.55%.

#### *Triméthyl-1,2,4 cycloheptadiène-1,3 5*

Il est obtenu par distillation sur colonne à bande tournante suivie de plusieurs passages à l'Autoprep utilisé manuellement,  $d_{20}^{40} = 0.8695$ .  $n_D^{21} \pm 1.4950$ ,  $E_b_{13} = 66^\circ$ . Spectre IR: 2975, 2940, 2880, 2680, 1650, 1625, 1450, 1440, 1370, 1270, 1145, 1135, 1090, 1030, 860, 840, 825, 795, 725, 715, 585, 485  $cm^{-1}$ . Spectre UV:  $\lambda_{max} = 251$  nm,  $\epsilon = 8000$ . Hydrogénation—1,3 g de carbure **5** est dissous dans 8.5 ml d'AcOH et additionné d'oxyde de platine. Extraction à l'éther et élimination du solvant. Ozonisation—On récupère les DNPH. Le premier dérivé est celui de la méthyl-3 cyclohexène-2 one,  $F = 175–177^\circ$  (EtOH). Essai de mélange positif avec un échantillon authentique préparé à partir du produit de réduction selon Birch<sup>21</sup> de l'éther méthylé du métacrésol. Le deuxième dérivé est celui du méthylglyoxal,  $F = 229–300^\circ$ .

*Dérivé d'addition avec le tétracyanoéthylène.*  $F = 225^\circ$ . Analyse:  $C_{16}H_{16}N_4$  calc: C, 72.70; H, 6.10; N, 21.20. tr: C, 73.02; H, 6.30; N, 20.98%. Spectre RMN ( $CDCl_3$ ): 1.52–1.7 (signal, 6 protons); 1.75–2.3 (massif, 3 protons); 5.75–5.9 (1 proton).

*Dérivé d'addition avec l'anhydride maléique.* On chauffe à reflux, pendant 1 h, 2 g de carbure **5**, 1.5 g d'anhydride maléique et 10 ml d'éther de pétrole. On obtient des cristaux,  $F = 82^\circ$  (éther de pétrole). Analyse:  $C_{14}H_{18}O_3$ —calc: C, 71.76; H, 7.74. tr: C, 71.84; H, 7.76%. Spectre RMN,  $—CCl_4$ : 1.18–1.28 (singulet, 3 protons); 1.30–1.38 (singulet, 3 protons); 1.38–1.66 (massif, 6 protons); 1.66–1.85 (doublet, 3 protons  $J = 1.5$  Hz); 3.12–3.2 (singulet, 2 protons); 5.35–5.45 (doublet  $J = 1.5$  Hz, 1 proton.)

#### *Triméthyl-2,4,5 cycloheptadiène-1,3 21*

Il est obtenu par distillation à bande tournante suivie de plusieurs passages à l'Autoprep utilisé manuellement. Spectre IR: 3020, 2975, 2930, 2880, 2860, 1660, 1615, 1460, 1440, 1380, 1375, 1250, 1220, 1155, 1135, 1015, 885, 830, 800, 730  $cm^{-1}$ . Spectre UV:  $\lambda_{max} = 250$  nm,  $\epsilon = 7500$ . Analyse:  $C_{10}H_{16}$ —calc: C, 88.16; H, 11.84. tr: C, 88.44; H, 11.82%.

Hydrogénation du carbure **21**: 200 mg de carbure **21**, sont dissous dans 30 ml d'alcool absolu et additionné de Pd/c.

#### *Triméthyl-2,6,6 cycloheptadiène-1,3 25*

Il a été obtenu par distillation à bande tournante suivie d'un passage en CPV analytique. Spectre IR: 3020, 2960, 2930, 2900, 2870, 1670, 1610, 1470, 144, 1380, 1360, 1320, 845, 815, 765, 725. Spectre UV:  $\lambda_{max} = 245$  nm,  $\epsilon = 4500$ . Analyse:  $C_{10}H_{16}$ —calc: C, 88.16; H, 11.84. tr: C, 88.13; H, 11.87%.

*Préparation du triméthyl 1.5.5 cycloheptadiène-1,3 24 et du triméthyl-2,6,6 cycloheptadiène-1,3 25.* Préparation de l'eucarvone selon;<sup>14</sup> préparation des carbures **24** et **25** selon.<sup>19</sup> Spectre RMN ( $CCl_4$ ) du carbure **24**: 0.98–1.08 (singulet, 6 protons); 1.44–1.75 (massif, 2 protons); 1.77–1.88 (singulet, 3 protons); 2–2.35 (massif, 2 protons); 5.35–5.7 (3 protons).

*Mélange des produits de réduction a été obtenu selon.*<sup>10</sup>

## BIBLIOGRAPHIE

- L. David et A. Kergomard, 36ème Congrès Inter. chim. Indus. 1966, *Ind. chim. Belges* **32**, (III), 744 (1967)
- L. David et A. Kergomard, *Tetrahedron*, à paraître
- G. Dauphin, L. David, A. Kergomard et H. Veschambre, *Bull. Soc. Chim. France* 3162 (1970)
- A. W. Shaw, C. W. Brittner, W. V. Bush et G. Holzman, *J. Org. Chem.* **30**, 3286 (1965)
- E. A. Zuech, D. L. Crain et P. F. Kleinschmidt, *J. Org. Chem.* **33**, 771 (1968)
- R. B. Bates, W. H. Deines, D. A. McCombs et D. E. Potter, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 4608 (1969)

- <sup>7</sup> R. Hoffman et R. A. Olofson, *Ibid.* **88**, 943 (1966)
- <sup>8</sup> L. David, A. Kergomard et S. Vincent, *C.R. Acad. Sci., Paris* **266**, 338 (1968)
- <sup>9</sup> J. E. Milks et J. E. Lancaster, *J. Org. Chem.* **30**, 888 (1965)
- <sup>10</sup> G. Dauphin, L. David, B. Jamilloux, A. Kergomard et H. Veschambre, à paraître
- <sup>11</sup> E. A. Braude, *Chem. Ind.*, 1557 (1954)
- <sup>12</sup> Varian, *Catalogue of Spectra*, tome 1, Palo Alto (1962)
- <sup>13</sup> T. Takino et H. Hart, *Chem. Commun.*, 450 (1970)
- <sup>14</sup> E. J. Corey et H. J. Burke, *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 174 (1956)
- <sup>15</sup> Huang-Minlon, *Ibid.* **68**, 2487 (1946)
- <sup>16</sup> B. Jamilloux, thèse de 3ème cycle, Clermont-Ferrand (1970)
- <sup>17</sup> W. S. Knowles, R. E. Thompson, *J. Org. Chem.* **25**, 1031 (1960)
- <sup>18</sup> G. D. Johnson, *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 5888 (1951)
- <sup>19</sup> E. Adlerova, L. Novak, M. Protiva, *Chem. Listy* **5**, 553 (1957)
- <sup>20</sup> L. Jones, C. Kinney-Hawcock et R. B. Seligman, *J. Org. Chem.*, 228 (1961)
- <sup>21</sup> H. C. Dryden, G. M. Webber, R. R. Butner et J. A. Cella, *Ibid.* **26**, 3237 (1961)
- <sup>22</sup> L. Piaux, *Ann. Chem.* **4**, 147 (1935)
- <sup>23</sup> G. Chiurdoglu, *Bull. Soc. chim. Belge* **41**, 152 (1932)
- <sup>24</sup> A. Roebuck et H. Adkins, *Org. Synth. Coll.* III, p. 217, Wiley, New York (1960)
- <sup>25</sup> A. F. Plate, A. L. Libermann et N. A. Monna, *Izvest. Akad. Nauk SSSR Otdel Khim Nauk* 689 (1953)