

ETUDE DE LA CYCLOADDITION DU DIMETHYLCETENE AUX ALLENES—I

ASPECTS SYNTHETIQUES

M. BERTRAND,* R. MAURIN, J. L. GRAS et G. GIL

Laboratoire associé au C.N.R.S. No. 109, Faculté des Sciences, 3, Place Victor Hugo, 13003 Marseille, France

(Received in France 16 July 1974; received in the UK for publication 7 October 1974)

Abstract—Thermal cycloaddition of dialkylketenes to 1,2 dienes is a versatile synthetic route to conjugated alkylidene-cyclobutanones. The central carbons of the allene and of the ketene react together resulting in a regioselective addition.

Les réactions de cycloaddition thermique entre cétones et oléfines constituent une méthode de synthèse élégante et pratique de la cyclobutanone et de ses dérivés.^{1,2} Elles font depuis plusieurs années l'objet d'expérimentations et d'études théoriques dont la but est d'en préciser le mécanisme.^{3,4}

Nous nous sommes plus particulièrement intéressés au problème des cycloadditions thermiques entre diènes cumulés et cétones afin d'obtenir des méthylène et alkylidène-cyclobutanones conjuguées;⁵ mais nous avons également mis à profit les observations effectuées au cours de ces synthèses pour tenter d'appréhender le mécanisme de la réaction. L'interprétation, dont nous ne donnerons ici qu'un bref aperçu, s'appuie essentiellement sur des critères stériques, mais les premières conclusions ont été complétées et confirmées par les résultats d'expériences effectuées sur des diènes cumulés optiquement actifs, et dont l'exposé fera l'objet d'un prochain mémoire.⁶

Les alkylidène-cyclobutanones peuvent être obtenues par des méthodes aussi différentes que l'ozonation

partielle d'un polyène-cyclobutane,⁷ la condensation de cyclobutanones avec divers dérivés carbonyles^{8,9} et l'addition de cétones aux diènes cumulés¹⁰ qu'Hasek *et al.*² avaient appliquée au cas de l'allène et du tétraméthylallène. Nous avons repris cette étude en examinant le problème plus complexe de l'addition des dialkylcétènes aux allènes acycliques bi et trisubstitués, et aux allènes cycliques à système diénique exo ou endocyclique. La cycloaddition entre le diméthylcétène et les diènes-1,2 acycliques conduit à des méthylène et alkylidène-cyclobutanones conjuguées à l'exclusion de tout produit non conjugué et d'oxétane. Il en est de même avec les allènes exo et endocycliques.

Les résultats obtenus montrent que cette réaction constitue une méthode générale de synthèse de ces cétones, qui a l'avantage d'être d'une grande souplesse étant donné la diversité des substituants alkyle qui peuvent être apportés par le diène-1,2.

Le Tableau 1 rassemble les résultats obtenus (les proportions des différents produits sont ramenées à 100). Sont également portés dans ce tableau les taux relatifs de

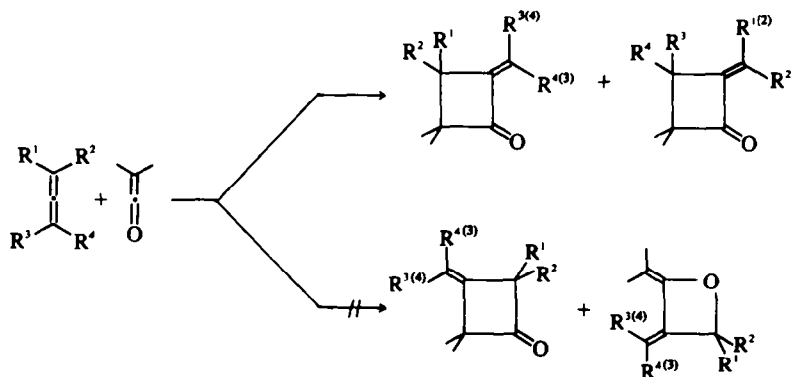


Tableau 1


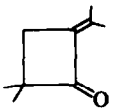
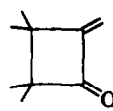
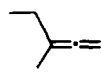
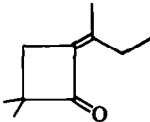
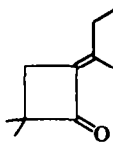
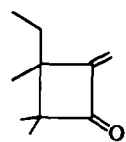
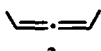
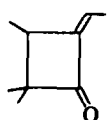
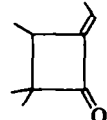

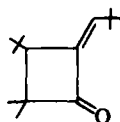


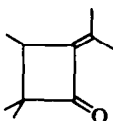
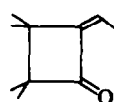
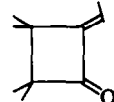
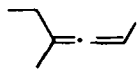
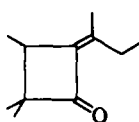
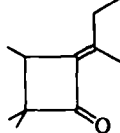
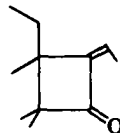
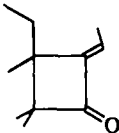
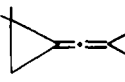
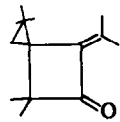
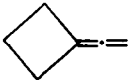
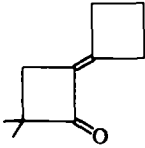
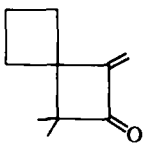
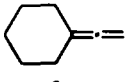
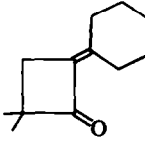
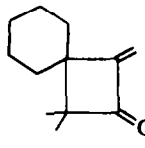
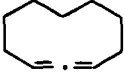
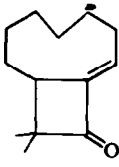
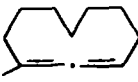
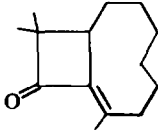
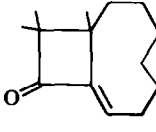
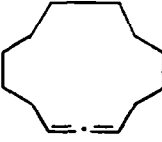
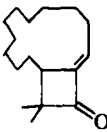
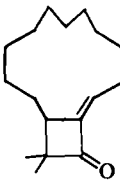
Allène	Conditions	Produits de la réaction			% d'addition sur la double liaison		
					la plus substituée	la moins substituée	
 1	2 h 120°C	 13 71%	 14 29%	29	71		
 2	2 h 120°C	 15 33%	 16 35%	 17 32%	32	68	
 3	2 h 130°C	 18 75%	 19 25%				
 4	2 h 125°C	 20 41%	 21 59%				
 5	1 h 95°C	 22 28%	 23 65%	 24 7%	72	28	
 6	1 h 95°C	 25 3%	 26 23%	 27 60%	 28 14%	74	26
 7	6 h 50°C	 29 100%					

Table I (Cont.)

Allène	Conditions	Produits de la réaction		% d'addition sur la double liaison	
				la plus substituée	la moins substituée
 8	6 h 50°C	 30 24%	 31 76%	76	24
 9	2 h 120°C	 32 51%	 33 49%	49	51
 10	6 h 50°C	 34 100%			
 11	2 h 40°C	 35 69%	 36 31%	31	69
 12	4 h 120°C	 37 45%	 38 55%		

l'addition sur la double liaison la plus substituée et la moins substituée, l'allène étant utilisé à la fois comme réactif et solvant.

L'identification des différents produits repose sur leurs données spectroscopiques: les cétones obtenues présentent en infrarouge une bande d'absorption de très forte intensité vers 1750 cm^{-1} attribuable à la vibration de valence du groupement >C=O d'une cyclobutanone, déplacée par conjugaison vers les fréquences plus faibles.¹¹

On observe également une bande d'absorption vers 1660 cm^{-1} correspondant à la vibration de valence $\nu\text{C=C}$. Cette fréquence peut paraître élevée pour une double liaison conjuguée mais on sait que la bande de vibration $\nu\text{C=C}$ des méthylèncyclanes dépend de la taille du cycle et que dans le méthylèncyclobutane elle apparaît vers 1675 cm^{-1} .¹²

Quelle que soit la cétone considérée on trouve toujours que cette bande a une forte intensité.

Le rapport aire $\nu\text{C=O}$ aire $\nu\text{C=C}$ est égal à 1 pour chacun des produits isolés.

Cette valeur est en accord avec les observations de Mecke et Noack,¹³ Erskine et Waight¹⁴ qui ont démontré que ce rapport est compris entre 0.6 et 3.5 pour les énones cisoides (il est de 6 pour les énones transoides).

Les méthylènenecyclobutanones présentent en outre une bande de faible intensité vers 3080 cm^{-1} ($\nu\text{C=H}$) et une autre de forte intensité vers 930 cm^{-1} ($\text{C}=\text{CH}_2$).

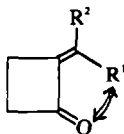
Dans les spectres UV des méthylène et alkylidènenecyclobutanones conjuguées, on observe une bande correspondant à la transition $n \rightarrow \pi^*$ vers 360 nm ($\epsilon = 40$ à 60).

Les valeurs observées mettent en évidence un déplacement bathochrome et surtout hyperchrome du maximum par rapport à celui observé dans le cas de cyclobutanone (λ_{max} dans l'hexane 272 nm , $\epsilon = 15$).^{11,15}

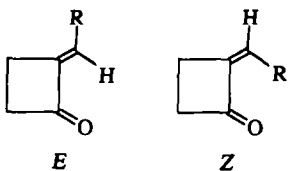
Ces déplacements sont dus en partie aux substituants alkyle situés en α du groupement carbonyle mais surtout à la présence de la double liaison conjuguée.

La bande d'absorption correspondant à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ apparaît vers 240 cm^{-1} (hexane) pour un coefficient d'extinction moléculaire de l'ordre de $15,000$.

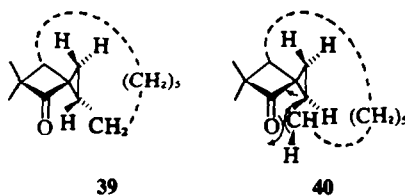
L'attribution des configurations repose sur l'analyse des spectres de RMN en tenant compte en premier lieu de l'effet du voisinage du groupement carbonyle sur le déplacement chimique des protons: les groupements R^1 voisins du carbonyle sont sous son influence et subissent un effet de déblindage. Les groupements R^2 plus lointains sont en dehors du cône d'anisotropie diamagnétique et ne sont pratiquement pas perturbés.



Dans les cas d'isomères *E* et *Z* (cétones 34, 18, 19 par exemple) les deux isomères se différencient à la fois par les déplacements chimiques du proton vinylique ou des protons du groupement alkyle.

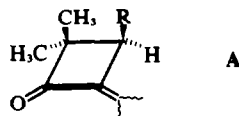


Le déplacement chimique du proton vinylique des isomères *E* a pu être mesuré sur l'adduit résultant de la cycloaddition du diméthylcétène au cyclononadiène-1,2, produit dont la configuration *E* a été démontrée par voie chimique (composé 34). Suivant que cet adduit sera *E* ou *Z*, le transfert de méthylène au moyen du réactif de Simmons et Smith¹⁶ conduira à une cétone tricyclique de configuration représentée soit par 39 soit par 40



La cétone 40, issue de la cétone *Z*, devrait par thermolyse subir le clivage du cycle à 3 chaînons résultant de la transposition "énolène," réaction qui caractérise les cyclopropylcétones ayant un groupement alkyle en cis du groupement carbonyle et donne des cétones γ -éthyléniques.¹⁷ Or une thermolyse prolongée à 200°C laisse la cétone tricyclique inchangée. Par ailleurs on note dans le spectre de RMN de cette cétone 2 protons équivalents à $\delta = 1.2\text{ ppm}$ et 1 proton à $\delta = 0.725\text{ ppm}$, situation qui n'est compatible qu'avec la configuration représentée par 39. (2H dirigés vers le groupement $\text{C}=\text{O}$ et symétriques par rapport à ce groupement, qui se retrouvent donc déblindés et au même déplacement chimique, 1H non perturbé).

Il découle donc de ces deux observations que la cétone tricyclique a la configuration 39 et que l'adduit précurseur est *E* comme l'indique la formule 34.



Enfin, dans le cas des structures du type A on sait que les protons des groupements alkyle portés par des carbones vicinaux résonnent à champ plus fort lorsque ces groupements sont synpériplanaire, ce qui permet de faire les attributions correspondant aux 2 singulets observés pour le groupement gemdiméthyle.¹⁸

L'étude de la distribution des produits permet d'avancer quelques remarques sur le mécanisme de l'addition: le cétène pouvant s'additionner sur l'une ou l'autre des doubles liaisons de l'entité allénique, la variation de la taille ou de la nature des substituants du substrat entraîne une modification dans le taux d'addition sur chacune des deux liaisons.

Des travaux indépendants¹⁹ ont montré que, suivant la nature du solvant utilisé, la constante de vitesse de la réaction variait de l'ordre de 1 à 10. Nous constatons que les pourcentages relatifs des divers types d'adduits obtenus dépendent également de la polarité du milieu réactionnel.

Ainsi, dans le cas du vinylidènenecyclohexane, les proportions en alkylidènenecyclobutanone 32 et méthylènenecyclobutanone 33 sont inversées suivant que l'on opère dans l'hexane (32: 33%; 33: 67%) ou l'acétonitrile (32: 54%; 33: 46%).

Dans un milieu invariable (hydrocarbure) la distribution des produits est fonction de deux effets antagonistes: la

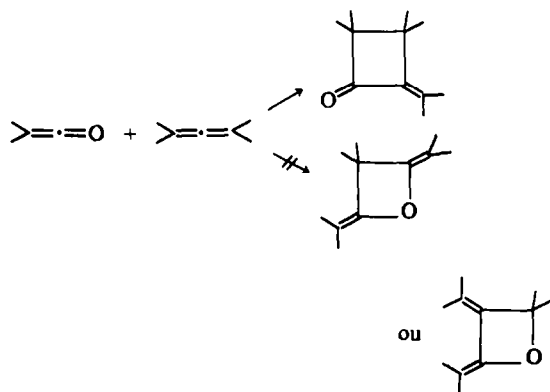
présence de substituants alkyle sur le système cumulé augmente l'encombrement stérique, ce qui gêne l'approche du cétène et gêne également la solvataion; mais elle crée un effet "électronique" intervenant sous diverses formes: effet électrodonneur, modification de la polarisabilité, d'où une variation de la réactivité des liaisons.

Dans le cas des allènes bisubstitués en 1:1, si la réaction est conduite sans solvant c'est l'effet stérique qui l'emporte, et l'addition sur la double liaison la moins substituée est prépondérante (70%). Dans le cas des allènes trisubstitués, l'importance relative de l'effet stérique dans l'orientation de l'addition diminue, et l'effet électronique l'emporte avec addition sur la double liaison la plus substituée (72-74%).

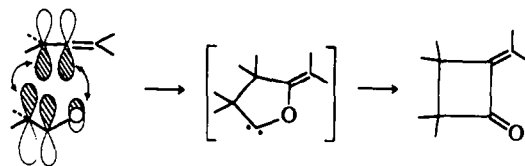
L'effet électronique étant identique dans le cas des allènes bisubstitués en 1:3 ce sont les facteurs stériques qui jouent pour les deux liaisons, tant au moment de l'approche des réactifs que de la fermeture du cycle dont ils imposent le sens. Ceci explique la prépondérance des cétones de configuration *Z* (sauf dans le cas du cyclo-nonadiène-1:2 où la chaîne hexaméthylène impose le côté d'approche, et interdit la formation de la cétone *Z* alors que celle-ci (cétone 38) constitue 55% des produits de cycloaddition avec le cyclotridécadiène-1:2 12. Enfin dans le cas des vinylidénecycloalcanes, la liaison adjacente aux cycles est plus réactive, et cette réactivité est d'autant plus grande que le cycle est plus petit. Ainsi, les résultats obtenus avec le vinylidénecyclohexane sont comparables à ceux enregistrés avec les allènes acycliques disubstitués en 1:1, alors qu'avec un vinylidénecyclopropane seule la double liaison adjacente au cycle entre en réaction.

Pour tenter de prévoir la structure et la distribution des produits susceptibles d'être formés à partir d'un allène donné, nous avons cherché à appréhender le mécanisme de la cycloaddition thermique.

L'étude des aspects synthétiques de la réaction apporte déjà quelques indications sur le déroulement de l'addition: (1) L'addition d'un cétène avec un allène fournit exclusivement des cyclobutanones; le cétène n'engage donc que la liaison C=C, le carbone central de l'entité allénique est forcément impliqué dans la réaction, il n'y a pas d'addition 1:3 sur l'allène, il n'y a pas non plus d'addition 1:3 sur le cétène.



En effet, on pourrait envisager une cycloaddition dans laquelle le cétène mettrait en jeu 4 électrons π en faisant intervenir une orbitale de l'atome d'oxygène du carbonyle, l'oxocarbène intermédiaire se transposant en cyclobutanone.

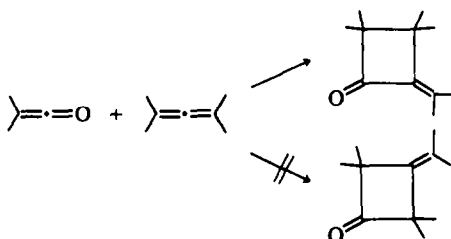


Mais, Agosta et Foster²⁰ ont montré récemment qu'un tel oxocarbène fournit également lors du réarrangement, un dérivé du dihydrofuranne. D'autre part, cette hypothèse a été rejetée par Ghosez et Dumont²¹ dans le cas de l'addition des cétènes aux doubles liaisons non activées.

Le résultat global de la réaction est donc bien une cycloaddition 1:2 à la fois sur le cétène et sur son partenaire allénique.

(2) L'addition d'un cétène sur un allène est régiospécifique: les produits résultent toujours de la fixation de l'atome de carbone central du cétène sur le carbone le plus nucléophile de l'allène, c'est-à-dire le carbone central.

Dans tous les cas, on obtient uniquement des produits conjugués.



On sait que les réactions ioniques sont toujours fortement régiospécifiques en respectant la polarité des réactifs, alors que les réactions synchrones peuvent l'être ou pas.

Les premières indications qui découlent de l'étude des aspects synthétiques de l'addition du diméthylcétène aux allènes, ne permettent pas, toutefois, de tirer des conclusions concernant le mécanisme. Il s'agit là d'une question importante sur le plan fondamental, qui sera développée ultérieurement.

Allènes et cétènes sont des composés facilement accessibles. La cycloaddition thermique développée ici permet de préparer aisément en une seule étape une grande variété de méthylène et d'alkylidénecyclobutanones conjuguées, vu la diversité des allènes susceptibles d'être engagés dans la réaction. Elle présente donc un intérêt indéniable sur le plan de la synthèse organique pure.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les carbures alléniques utilisés ici sont préparés par des méthodes bien décrites dans la littérature: d'après²³ pour 1, 2 et 9; suivant²³ pour 3, 4, 8, 10, 11, et 12; suivant²⁴ pour 5 et 6 et d'après²³ pour 7.

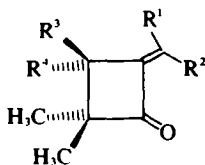
Le diméthylcétène est obtenu par pyrolyse de la tétraméthyl-2,2,4,4 cyclobutanedione sur un filament de tungstène porté au rouge sombre.²⁵ On le condense dans une ampoule à robinet refroidie vers -60°C.

L'allène pris en excès (3 à 4 fois le volume de diméthylcétène à l'état liquide) et le diméthylcétène sont mélangés dans une ampoule qui est scellée sous vide puis chauffée (le Tableau I indique les températures et les temps de réaction utilisés dans chaque cas). Les rendements calculés par rapport au cétène varient de 60 à 80%. Après refroidissement, l'ampoule est ouverte, l'excès de carbure et le dimère du diméthylcétène (généralement peu abondant) sont récupérés par distillation fractionnée. Le résidu est ensuite distillé rapidement sous pression réduite de façon à séparer les adduits des fractions plus lourdes. Les différents produits de cycloaddition sont ensuite isolés purs soit par distillation sur colonne à bande tournante à grande efficacité, soit par CPV préparative (gaz vecteur H₂) sur les types de colonnes précisés plus loin.

Les positions des principales bandes d'absorption dans l'IR sont données en nombres d'onde (cm⁻¹), les lettres F, m, f signifiant respectivement forte, moyenne et faible. Les longueurs d'onde correspondant aux maxima d'absorption dans l'UV (solvant hexane) sont exprimées en nm, les coefficients d'extinction moléculaire ϵ étant indiqués entre parenthèses.

Les déplacements chimiques δ des signaux de RMN caractéristiques sont donnés en ppm (référence interne TMS), les lettres s, d, t, q, m et M signifiant respectivement singulet, doublet, triplet, quadruplet, multiplet et massif. L'intensité intégrée de l'aire des signaux est indiquée dans quelques cas ainsi que certaines constantes de couplage (en Hz).

Les valeurs des points de fusion des DNP, déterminés avec un appareil de Büchi, ne sont pas corrigées.



Diméthylallène 1. Les cétones 13 et 14 sont séparées par distillation (Rdt 68%). 13: Eb₂: 52°C, DNP: 201°C. IR: ν C=O 1742 FF, ν C=C 1669 F. UV: 247 (14000), 355 (64). RMN: Ha = 1.15 s; R¹(CH₃) 1.73 t R²(CH₃) 2.06 t; R³R⁴ (H) 2, 26 m (JR³R⁴ - R¹ = 1.5 Hz); (JR³R⁴ - R² = 2 Hz). 14: Eb₂: 41.5°C, DNP: 186°C. IR: ν C=O 1757 FF, ν C=C 1658 m UV: 224 (8150), 366 (45). RMN: Ha et R³R⁴ (CH₃) 1.08 s et 1.21 s R¹(H) 4.96 s; R²(H) 5.56 s.

Méthyléthylallène 2. La cétone 16 peut être séparée par distillation sur colonne à bande tournante. Les isomères 15 et 17 sont ensuite séparés par chromatographie sur carbowax 20 M (Rdt 60%). 15: DNP: 153°C. IR: ν C=O 1740 FF, ν C=C 1667 F. UV: 248.5 (14800), 356 (71). RMN: Ha 1.15 s; R¹(CH₃) 1.7 t R²(CH₃-CH₂): CH₃ 1.027 t; CH₂ 2.5 q perturbé J = 8 Hz R³R⁴ (H) 2.27 m (JR³R⁴ - R¹ = 1 Hz). 16: DNP: 152°C. IR: ν C=O 1739 FF, ν C=C 1665 F. UV: 248.5 (14800), 357 (68). RMN: Ha 1.15 s; R¹(CH₃-CH₂): CH₃ 1.06 t; CH₂ 2.07 q perturbé (J = 8 Hz); R²(CH₃) 2.03 t R³R⁴ (H) 2.29 m (JR³R⁴ - R² = 2 Hz). 17: DNP: 153°C. IR: ν C=O 1750 FF, ν C=C 1653 m RMN: Ha et R³(CH₃)

1.18 s (3H) 1.12 s (6H), R⁴ (CH₃-CH₂): CH₃ 0.97 t, CH₂ 1.58 q perturbé (J = 7.5 Hz); R¹(H) 4.95 s; R² 5.57 s.

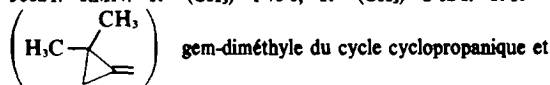
Diméthyl-1,3 allène 3. On récupère la fraction Eb, 46°C (Rdt 66%) et on sépare les cétones 18 et 19 par CPV sur Ucon Polar (4 m), t = 130°C, ordre d'éluion 18 puis 19. 18: DNP: 191°C. IR: ν C=O 1742 FF, ν C=C 1666 F. RMN: Ha 1.15 s, 0.99 s; R²(CH₃) 1.13 d (JR³R⁴ = 7 Hz) R¹(H) 2.55 m; R¹(H) 5.60 q dédoublé (JR¹R² = 2.5 Hz) R²(CH₃) 1.98 d dédoublé (JR¹R² = 7 Hz, JR²R³ = 2.5 Hz. 19: DNP: 193°C; IR: ν C=O 1750 FF, ν C=C 1668 F. RMN: Ha 1.15 s, 1.00 s; R¹(CH₃) 1.19 d (JR³R⁴ = 7 Hz) R²(H) 2.65 m; R¹(CH₃) 1.78 d dédoublé (JR³R⁴ = 1.5 Hz) JR¹R² = 7.5 Hz); R²(H) 6.26 q dédoublé (JR³R⁴ = 3 Hz).

Ditertiobutyl-1,3 allène 4. La fraction résiduelle obtenue après séparation de l'excès de carbure contient deux produits séparables sur Ucon Polar (4 m), t = 140°C, ordre d'éluion 20 puis 21 (Rdt 25%). 20: IR: ν C=O 1742 FF; ν C=C 1639 F. RMN: Ha, R³R⁴ (tBu) 1.02 s (9H) et 1.19 s (15H) R¹(H) 5.71 d (JR¹R² = 2.5 Hz); R²(H) 2.37 d. 21: IR: ν C=O 1741 FF; ν C=C 1640 F. RMN: Ha et R³R⁴(tBu) 1.02 (9H) et 1.19 (15H), R²(H) 6.11 d (JR²R³ = 2.5 Hz); R¹(H) 2.67.

Triméthylallène 5. Les trois adduits isomères sont séparés par CPV préparative sur Ucon Polar, t = 130°C, ordre d'éluion 23, 22 puis 24 (Rdt 80%). 22: DNP: 148°C. IR: ν C=O 1733 FF; ν C=C 1661 F. RMN: Ha 1.12 s et 0.99 s; R²(CH₃) 1.17 d (JR³R⁴ = 7.5 Hz) (H) 2.60 q perturbé; R¹(CH₃) 1.77 d (JR³R⁴ = 1 Hz) R⁴(CH₃) 2.02 d (JR²R³ = 2 Hz). 23: DNP: 185°C. IR: ν C=O 1742 FF; ν C=C 1668 F, RMN: Ha 1.05 s; R³R⁴ (CH₃) 1.17 s, R¹ (H) 5.55 q; R²(CH₃) 1.97 d (JR²R³ = 7.5 Hz). 24: DNP: 189°C. IR: ν C=O 1740 FF; ν C=C 1668 F, RMN: Ha 1.05 s; R³R⁴(CH₃) 1.30 s, R¹(CH₃) 1.81 d; R²(H) 6.19 q (JR²R³ = 7.5 Hz).

Ethyl-1 diméthyl-1,3 allène 6. L'excès de carbure chassé, il reste quatre produits séparables sur Ucon Polar, t = 130°C, ordre d'éluion 27, 26, 28 et 25 (Rdt 70%). 25 IR: ν C=O 1740 FF; ν C=C 1662 F. RMN: Ha 1.01 s, 1.11 s; R² (CH₃) 1.13 d (JR²R³ = 8 Hz), R¹ (CH₃) 1.72 d (JR²R³ = 1 Hz), R² (CH₃-CH₂): CH₃ 1.30 t; CH₂ 2.6 H J = 5 Hz. 26 IR: ν C=O 1739 FF; ν C=C 1660 F. RMN: Ha 1.13 s; 0.99 s; R³(CH₃) 1.16 d (JR³R⁴ = 8.5 Hz) R⁴ (H) 2.48 q (JR²R³ = 2 Hz); R²(CH₃) 2.01 d R¹(CH₃-CH₂): CH₃ 1.11 t, -CH₂ 2.10 q J = 5 Hz. 27: IR: ν C=O 1743 FF; ν C=C 1668 F. RMN: Ha 1.13 s et 1.07 s; R²(CH₃) 1.96 d (JR²R³ = 7 Hz) R¹(H) 5.51 q. 28 IR: ν C=O 1744 FF; ν C=C 1668 F. RMN: Ha 1.13 s et 1.08 s; R¹(H) 6.19 q (JR²R³ = 7.5 Hz) R²(CH₃) 1.79 q.

Diméthyl-1,1 diméthylvinylidèncyclopropane 7. On récupère un adduit unique (Rdt 60%) qui est purifié par CPV sur Silicon Oil DC 200, t = 130°C. 29: IR: ν C=O 1745 F, ν C=C 1652 F, ν C-H cycle 3062 f. RMN: R¹ (CH₃) 1.75 s, R² (CH₃) 2.12 s. R³R⁴ =



gem-diméthyle (a): quatre pics(s) à 1.05, 1.15, 1.20 et 1.30; H cyclopropaniques: spectre AB à 0.61 et 0.75 (J = 5.5 Hz).

Vinylidèncyclobutane 8. Les deux adduits 30 et 31 sont séparables sur Silicon Oil DC 200 (4 m) t = 130°C, ordre d'éluion 31 puis 30 (Rdt 70%). 30 IR: ν C=O 1750 FF; ν C=C 1690 FF, RMN:

Ha 1.11 s; R¹R² (C=C) CH₂: R¹(CH₂) 2.2 m, R² (CH₂) 2.8 m

(CH₂) 2.07 m, R³R⁴ (H) 2.55 m. 31 IR: ν C=O 1757 FF; ν C=C 1655 m, RMN: Ha 1.0 s; R¹(H) 5.16 s; R²(H) 5.53 s R³R⁴

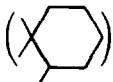


Vinylidèncyclohexane 9. Les deux cétones isomères obtenues avec un rendement de 70% sont séparables sur Silicon Oil DC 200, t = 120°C, ordre d'éluion 33 puis 32. 32: Eb₂: 54°C; DNP:

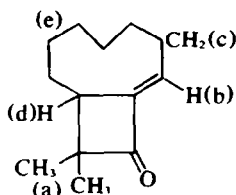
161°C, IR: C=O 1745 FF; C=C 1666 F. UV: 252.5 (14800), 357 (70).

RMN: Ha 1.15 s; $\begin{matrix} R^1 \\ \diagup \\ C=C \\ \diagdown \\ R^2 \end{matrix}$ (CH₂)₂; R¹ (CH₂) 2.05 m, R² 2.58

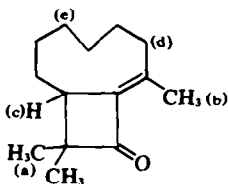
(CH₂)₂ 1.53 M; R³R⁴(H) 2.27 m. 33 IR: νC=O 1754 FF; νC=C 1653 m. UV: 225 (7100), 365 (43), RMN: Ha 1.1 s; R¹(H) 5.18 s;

R²(H) 5.68 s, R³R⁴  1.608 M.

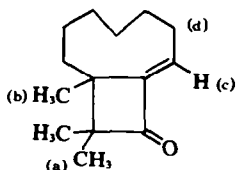
Cyclononadiène-1,2 10. La condensation peut se faire sous azote à la température ambiante en 8 h. L'adduit est isolé pur par simple distillation. (Rdt 85 à 90%). 34: Eb_{0.2} 75°C; DNPH: 148°C. IR: C=O 1754 FF; C=C 1667 F. UV: 240.5 (12000), 360 (51). RMN: Ha 1.03 s, 1.18 s Hb 6.3, t dédoublé, (J HbHc = 8 Hz, J HbHd = 2 Hz); He 1.5 M, Hc et Hd 2.12 à 2.7 M.



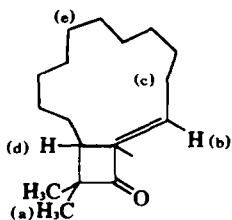
Méthyl-1 cyclononadiène-1,2 11. Les deux cétones 35 et 36 sont séparées par CPV sur une colonne de trifluorosilicone (3 m), t = 150°C, ordre d'éluéon 36 puis 35 (Rdt 85 à 90%). 35: solide, Pt de fusion 54°C, DNPH: 148°C, IR: νC=O 1730 FF, νC=C 1655 F, RMN: Ha 0.98 s, 1.15 s, Hb 2.02 d (J bc = 2 Hz), Hc et Hd 1.74 à 2.53 m, He 1.5 M.



36: DNPH: 167°C, IR: νC=O 1732 FF, νC=C 1655 F. RMN: Ha et Hb 0.97 s (6H), 1.12 (3H), Hc 6.1 t (J cd = 3.5 Hz), Hd 1.85 à 2.5 m.

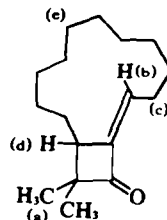


Cyclotridécadiène-1,2. Contrairement au cas du cyclononadiène-1,2 on obtient ici un mélange des deux isomères E



et Z (Rdt 72%), séparables sur Trifluorosilicone, t = 180°C, ordre d'éluéon 38 (Z) puis 37 (E) 37: IR: νC=O 1744 FF, νC=C 1660 F. RMN: Ha 1.17 s, 1.03 s, Hb 6.26 t dédoublé J_{bc} = 8 Hz, J_{bd} = 3 Hz, He 1.40 M, Hc, Hd 1.90 à 2.63 M.

38: IR: νC=O 1745 FF, νC=C 1659 F. RMN: Ha 1.19 s, 1.02 s, Hb 5.85 doublet de doublet dédoublé (J bc = 10 Hz et 4.5 Hz), (J bd = 2 Hz), Hc, Hd 1.84 à 2.94 M, He 1.35 M.



BIBLIOGRAPHIE

- ¹H. Staudinger et P. Meyer, *Helv. Chim. Acta* 7, 19 (1924)
- ²J. C. Martin, P. E. Coot, V. W. Goodlett et R. Hasek, *J. Org. Chem.* 30, 4175 (1965)
- ^{3a}R. Huisgen, L. A. Feiler et P. Otto, *Tetrahedron Letters* 4485 (1968); *Chem. Ber.* 102, 3444 (1969); ^{3b}R. Huisgen, P. Otto, L. A. Feiler et G. Binsch, *Angew. Chem. Int. Ed.* 3, 753 (1964); ^{3c}G. Binsch, L. A. Feiler, R. Huisgen, *Tetrahedron Letters* 4497 (1968); ^{3d}R. Huisgen, L. A. Feiler, G. Binsch, *Chem. Ber.* 102, 3460 (1969)
- ^{4a}R. Montaigne et L. Ghosez, *Angew. Chem. Int. Ed.* 8, 72 (1969); ^{4b}L. Ghosez, R. Montaigne, H. Vanlierde et F. Dumay, *Angew. Chem. Int. Ed.* 7, 643 (1968); ^{4c}L. Ghosez, R. Montaigne, A. Roussel, H. Vanlierde et P. Mollet, *Tetrahedron* 27, 615 (1971)
- ⁵M. Bertrand, R. Maurin et J. L. Gras, *C. R. Acad. Sci.* 267, 417 (1968)
- ^{6a}M. Bertrand, J. L. Gras et J. Gore, *Tetrahedron Letters* 1189 (1972); ^{6b}*Idem, ibid.*, 2499 (1972)
- ⁷S. V. Lebedev, *J. Soc. Phys. Chim. russe* 43, 820 (1911)
- ⁸J. Gore, *Bull. Soc. Chim.* 1710 (1964)
- ⁹J. M. Conia et J. Salaun, *Bull. Soc. Chim.* 3730 (1968)
- ¹⁰P. G. Gott, *Chem. Abst.* 64, 6523 f (1966)
- ¹¹J. M. Conia et J. Gore, *Bull. Soc. Chim.* 737 (1963)
- ¹²Lord Miller, *Applied. Spect.* 10, 115 (1956)
- ¹³R. Mecke et K. Noack, *Chem. Ber.* 93, 210 (1960)
- ¹⁴R. L. Erskine et E. S. Waight, *J. Chem. Soc.* 425 (1960)
- ¹⁵J. M. Conia, J. Gore, J. Salaun et L. Ripoll, *Bull. Soc. Chim.* 1976 (1964)
- ¹⁶R. Maurin et M. Bertrand, *Bull. Soc. Chim.* 998 (1970)
- ¹⁷E. Senft et R. Maurin, *C.R. Acad. Sci.* 257, 1113 (1972)
- ^{18a}R. H. Bible Jr., *Interpretation of NMR Spectra*. Plenum, New-York, (1965); ^{18b}J. M. Conia et J. Gore, *Bull. Soc. Chim.* 1968 (1964)
- ¹⁹M. Bertrand et J. L. Gras, *Mémoire III*
- ²⁰W. C. Agosta et A. M. Foster, *Chem. Comm.* 433 (1971)
- ²¹W. Dumont, *Dissertation*, Université Catholique Louvain (1972)
- ²²G. H. Hennion et J. J. Sheehan, *J. Am. Chem. Soc.* 71, 1964 (1949)
- ²³W. R. Moore et H. R. Ward, *J. Org. Chem.* 25, 2073 (1960)
- ²⁴P. Rona et P. Crabbe, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 3289 (1969)
- ²⁵H. D. Hartzler, *J. Am. Chem. Soc.* 83, 4990 (1961)
- ²⁶W. E. Hanford et J. C. Sauer, *Organic Reactions*, Wiley, Vol. III, p. 136 (1959)