

## THERMOLYSE ET PHOTOLYSE DE CETONES NON SATUREES—XXVII

### SYNTHESE DE COMPOSES BICYCLIQUES PAR DOUBLE THERMOCYCLISATION DE DIENONES ET DE DIENEDIONES<sup>a,b</sup>

J. DROUIN, F. LEYENDECKER et J. M. CONIA\*

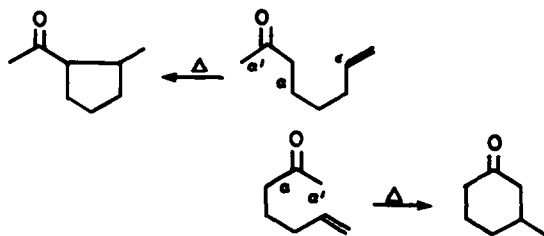
Laboratoire des Carbocycles,<sup>c</sup> Université de Paris-Sud, Bâtiment 420, 91405 Orsay, France

(Received in France 9 April 1979)

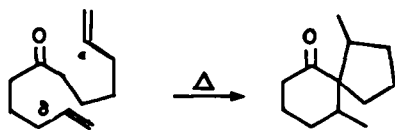
**Résumé**—L'isomérisation thermique de diverses diénones et dienediones est examinée en tant que voie d'accès à des squelettes bi- ou polycycliques. Une dicyclopentylcétone (6, à partir de 3) deux acétyl-3a *cis*-perhydropentalènes (32 et 33, à partir de 29) et deux spiro[4,4]nonanediones-1,6 (27 et 28, à partir de 24) ont été obtenus.

**Abstract**—The thermal isomerisation of some dienones and dienediones is explored as a route to bi- and polycyclic compounds. A dicyclopentylketone (6, from 3), two 3a-acetyl-*cis*-perhydropentalenes (32 and 33, from 29) and two spiro[4,4]nonane-1,6 diones (27 and 28, from 24) were obtained.

La thermocyclisation des composés carbonylés non saturés, réaction générale de formation de liaison  $\sigma$  carbone-carbone,<sup>1,2</sup> procède en deux étapes: l'énolisation, interdite thermiquement, puis la cyclisation de l'énol selon un processus d'ène réaction<sup>3</sup> dans laquelle l'H transféré est celui de l'énol, le centre oléfinique étant l'énophile.<sup>4</sup> La généralité de la réaction est illustrée par la variété des squelettes carbonés ainsi accessibles: acylcyclanes et cyclanones,<sup>5</sup> hydrindanones,<sup>6</sup> décalones et perhydropentalénones,<sup>7</sup> cétones bicycliques pontées et spiraniques,<sup>8</sup> céstéroïdes,<sup>9</sup> etc. Dans toutes ces synthèses intervient une seule cyclisation, soit en  $\alpha$ , soit en  $\alpha'$  du carbonyle:<sup>5</sup>

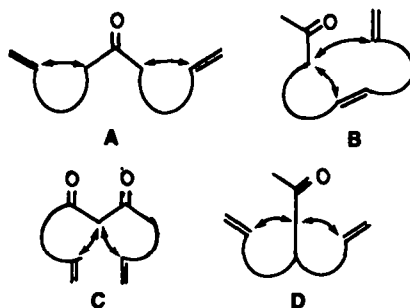


Une double cyclisation en une seule étape a aussi été rapportée:<sup>5</sup>



Un examen des possibilités de cyclisations multiples de composés carbonylés comportant plusieurs centres d'insaturation convenablement situés a paru intéressant en tant que voie d'accès facile, en une seule étape, à des squelettes bi- ou polycycliques variés. L'objet du présent mémoire est la synthèse et le comportement thermique

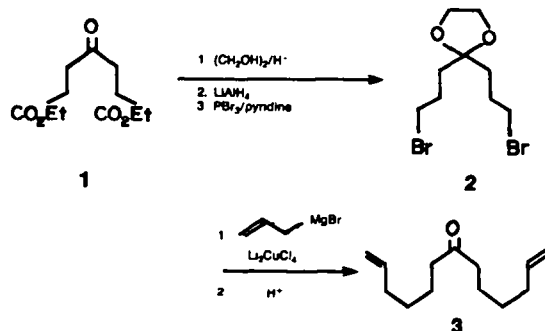
de diverses diénones et dienediones linéaires des types A, B, C et D susceptibles de subir à priori une double thermocyclisation:



A: dont les centres insaturés sont disposés symétriquement de part et d'autre du carbonyle; B: dont ces deux centres sont situés du même côté du carbonyle; C: une  $\beta$ -dione symétriquement bis-insaturée; D: une méthylcétone  $\beta\beta$ -dialcénylée symétriquement.

#### Dialcénylcétones de type A

Leur "double thermocyclisation" doit conduire à des dicycloalkylcétones. Ont donc été préparées la tridéca-diène-1,12 one-7 3 et la cétone  $\alpha\alpha'$ -diméthylée correspondante 8. La diénone 3 a été obtenue avec un rendement global de 25% à partir de l'oxo-4 pimélate d'éthyle 1,<sup>10,11</sup> via le dérivé dibromé 2, la dernière étape étant le couplage de ce dernier avec le bromure d'allylmagnésium, catalysé par le dilithiotétrachlorocuprate.<sup>12</sup>

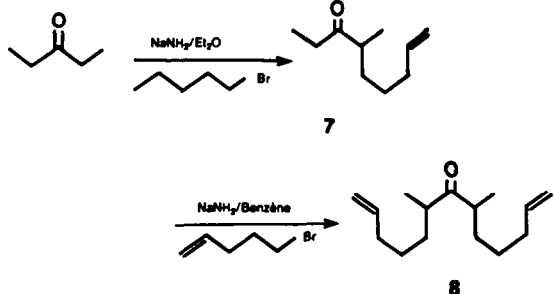


\*Ce travail recouvre en partie la thèse de doctorat d'Etat de J. Drouin, Paris, 1976. No. CNRS1767.

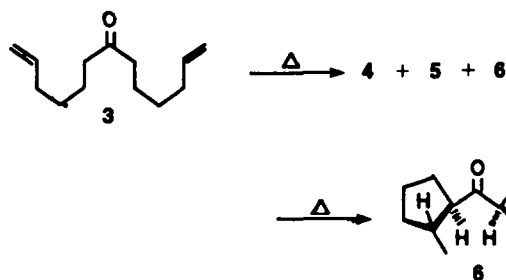
<sup>b</sup>Pour une communication préliminaire, voir Réf. 33.

<sup>c</sup>Equipe de Recherche Associée au CNRS.

La diènone  $\alpha\alpha'$ -diméthylée correspondante **8** a été obtenue par double alkylation de la diéthylcétone avec le bromo-5 pentène-1. La seconde alkylation conformément à l'expérience et à la théorie (voir par exemple Réfs. 14 et 15) a lieu sur le carbone  $\alpha$  de **7** le moins substitué.

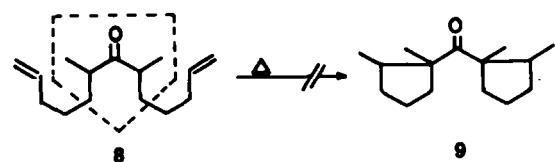


Chauffée en phase vapeur à 370° pendant trois heures la diènone **3** conduit à trois produits de double cyclisation **4**, **5** et **6** difficilement séparables par CPV, mais transformés en un seul<sup>6</sup> si le temps de chauffage est doublé: c'est la diméthyl-2R2'S dicyclopentyl-1R1'S cétone **6** (Rdt: 90%). En effet son spectre de RMN présente à  $\delta = 0.98$  ppm (6H), deux doublets de méthyle confondus.

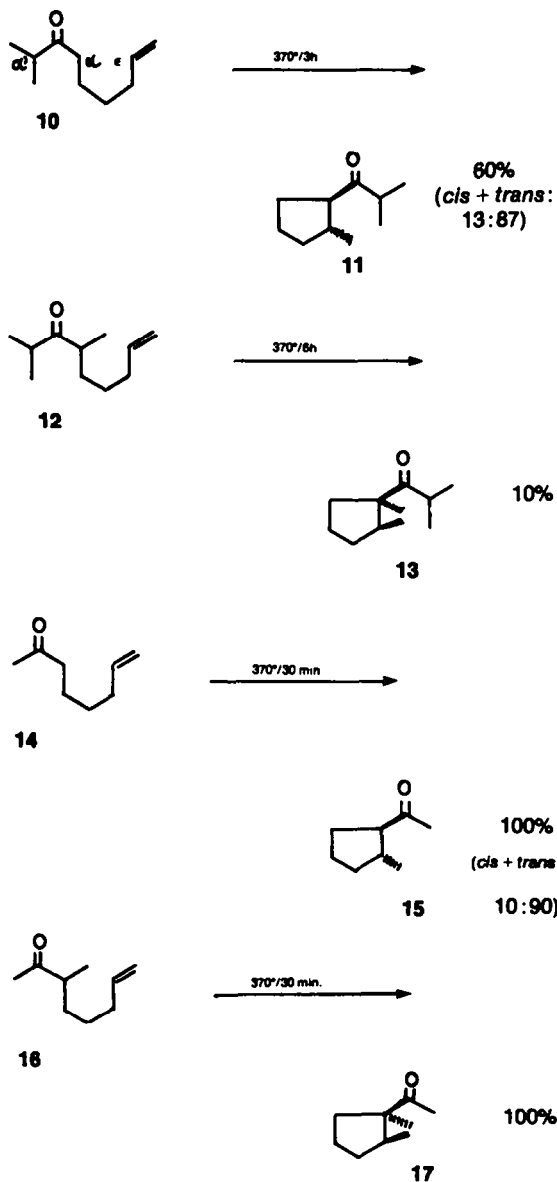


Ce déplacement chimique, comparé à ceux rapportés pour les protons des méthyles en 2 des isomères *cis* et *trans* de l'acétyl-1 méthyl-2 cyclopentane—à savoir  $\delta = 0.81$  et  $\delta = 1.01$  ppm respectivement<sup>4</sup>—implique la même configuration *trans* par rapport au carbonyle pour les deux méthyles de **6**. La structure de **6** est confirmée par son spectre de masse: à côté du pic  $M^+ = 194$ , apparaissent, à basse tension seulement (7 eV), les deux ions  $m/e = 83$  et  $m/e = 111$  résultant d'une seule rupture  $\alpha$ . Enfin, cette structure est bien celle attendue d'une double thermocyclisation *cis-cis*, suivie d'une double épimérisation *cis*  $\rightarrow$  *trans* (pour la monocyclisation et la monoépimérisation correspondantes, voir Réf. 17).

Par contre, par chauffage, la diènone  $\alpha\alpha'$ -diméthylée correspondante **8** est retrouvée soit inchangée, soit résinifiée (en ampoules scellées), soit dégradée (en phase vapeur) à mesure que l'on augmente la température ou la durée du chauffage. La formation d'aucun produit de double cyclisation (ni même de monocyclisation) n'a pu être mise en évidence.



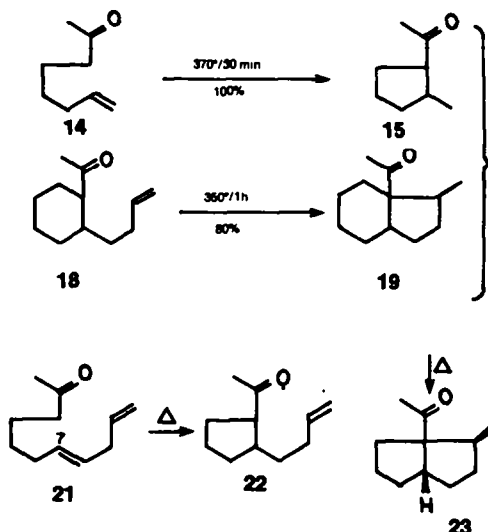
Pour avoir une idée des raisons de cet échec, par exemple la structure  $\alpha\alpha\alpha'\alpha'$ -tétraalkylcétone de **8**, (auquel cas toute cétone  $\epsilon$ -monoéthylénique  $\alpha\alpha'\alpha'$ -tri-alkylée devrait présenter un comportement similaire), on a synthétisé les méthyl-2 nonène-8 one-3 **10** et diméthyl-2,4 nonène-8 one-3 **12** (respectivement par couplage du chlorure d'heptène-6-oylé avec le méthylisopropylmagnésio cuprate<sup>16</sup> et par alkylation de la méthyl-2 pentanone-3 avec le bromo-5 pentène-1.<sup>13</sup> Par chauffage de ces cétones **10** et **12** en tube scellé, à 370°, on a observé leur disparition totale après trois et six heures respectivement; mais les produits de cyclisation correspondant **11** et **13** ne semblent avoir été formés que dans les proportions de 60 et 10% respectivement. Ces résultats, rapprochés des cyclisations quantitatives rapides<sup>17</sup> subies par l'octène-7 one-2 **14** et par la cétone  $\alpha$ -méthylée correspondante **16**, montrent que les vitesses et rendements de thermocyclisation décroissent dans l'ordre:  $16 \approx 14 > 10 > 12$ . Les cyclopentylcétones correspondantes **11**, **13**, **15** et **17** étant stables dans les conditions thermiques indiquées, cette décroissance résulte de la destruction de plus en plus importante des



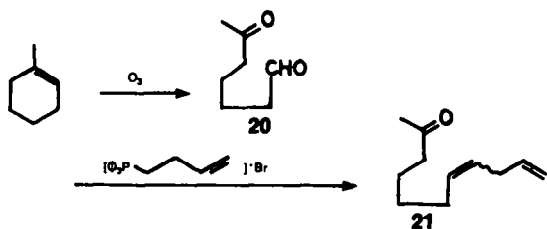
cétones de départ, selon leur degré de substitution. L'énolisation étant l'étape lente de ces thermocyclisations, elle est d'autant plus difficile vers le carbone  $\alpha$  que le carbone  $\alpha'$  est plus substitué. Ceci rejoint les observations de Dubois et Touleec sur les vitesses d'halogénéation des cétones encombrées.<sup>18</sup>

**Alcadiénilcétones du type B**

Des travaux antérieurs ont établi que les cycles en C<sub>5</sub> sont formés aisément par chauffage des cétones  $\alpha,\beta$ -éthyléniques aliphatiques ou alicycliques telles que 14<sup>17</sup> ou 18.<sup>6c</sup>



A priori une diénone linéaire telle que 21 doit conduire par double thermocyclisation au squelette perhydropentalène. On a donc préparé l'undécadiène-7,10 one-2 21

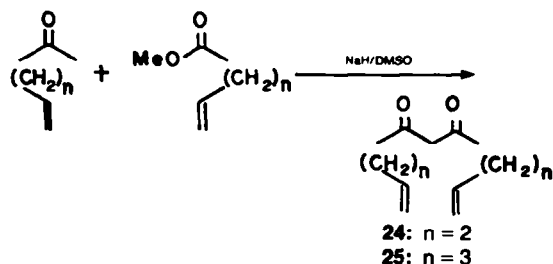


par réaction du bromure de butényltriphénylphosphonium avec l'oxo-6 heptanal 20,<sup>19</sup> lui-même obtenu par ozonolyse réductrice du méthyl-1 cyclohexène.<sup>20</sup> La diénone sous ses formes *cis* (en majorité) et *trans* est obtenue avec un rendement de 20%. Pour des réactions analogues, voir Réf. 21.

La diénone 21, chauffée à 335° pendant 60 h en phase vapeur, a conduit (Rdt: 26%) au mélange des deux produits de monocyclisation 22; 25% 23 75%. En effet le spectre de RMN de ce dernier présente un doublet de méthyle centré à  $\delta = 0.88$  ppm, valeur caractéristique d'un méthyle en *cis* par rapport à l'acétyle.<sup>6c</sup> Quant à la stéréochimie de la jonction des cycles, on peut la considérer comme *cis* vu les travaux antérieurs qui ont montré que les acétyl-méthylhydrindanes<sup>6c</sup> et les formyl-méthylperhydropentalènes<sup>7</sup> obtenus par thermocyclisation sont exclusivement constitués des isomères à jonction *cis*. Le faible rendement global des transformations 21  $\rightarrow$  22  $\rightarrow$  23 contraste avec ceux observés pour les cyclisations simples 14  $\rightarrow$  15 (100%) et 18  $\rightarrow$  19 (80%). C'est probablement par suite de la polarisation plus faible de la double liaison centrale de 21 par rapport à celle des doubles liaisons terminales de 14 et 18 qui défavorise la première cyclisation 21  $\rightarrow$  22 et par là accentue la dégradation et la résinification de la diénone de départ.

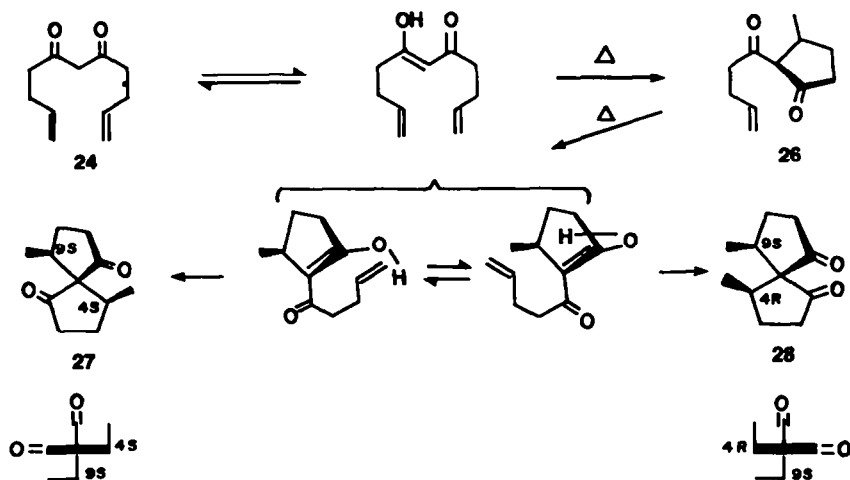
**Diénonnes symétriques de type C**

On a synthétisé les undécadiène-1,10 dione-5,7 24 et tridécadiène-1,12 dione-6,8 25 susceptibles de conduire par chauffage à des diones spiraniques, malaisées à synthétiser selon les procédés connus. Pour ce faire on a condensé les méthylcétones adéquates avec les esters non saturés convenables:



Ces diones ont été purifiées via leurs chélates cuivriques. Leur spectre de RMN dans CDCl<sub>3</sub> montre qu'elles sont toutes deux fortement énolisées ( $\approx 80\%$ ).

Chauffée en phase vapeur pendant 48 h à 330° la dione



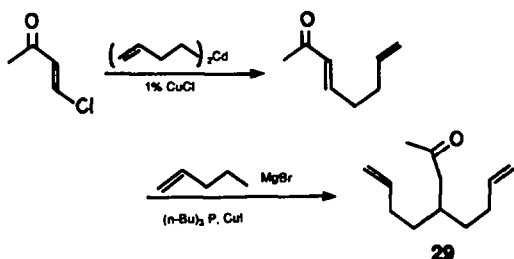
24 a été convertie en un mélange de trois produits (Rdt: 40%) dans les proportions 1:1:2. Le premier a été identifié au composé de monocyclisation: la méthyl-3-(pentène-4' one-1' yl)-2-cyclopentanone 26 identifiable en RMN par son doublet de méthyle ( $\delta = 1.45$  ppm) et par ses trois protons oléfiniques ( $\delta = 4.9$  à 6.1 ppm). Aux deux autres ont été attribuées les structures spiraniques isomères 27 et 28.

En effet la cyclisation de 26 est possible pour deux conformations de la chaîne éthylénique dans l'état de transition. L'une d'elles conduit à la diméthyl-4*S*,9*S*-spiro[4,4]nonanedione-1,6 27, qui en raison de sa symétrie a deux méthyles chimiquement équivalents (le spectre de RMN de 27 a un seul signal de méthyle à  $\delta = 1.05$  ppm dans  $\text{CDCl}_3$ , à 0.88 ppm dans  $\text{CCl}_4$ ). De l'autre conformation est issue la dione isomère 28, dissymétrique, dont le méthyle 4*R* résonne à champ plus fort (dans  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta = 1.05$  ppm) que le méthyle 9*S* ( $\delta = 1.14$  ppm); cette attribution est conforme à l'effet de solvant observé (dans  $\text{C}_6\text{H}_6$ , le méthyle 4*R* résonne à 0.83 ppm, le méthyle 9*S* à 0.74 ppm).<sup>23</sup>

Curieusement la diènedione 25, dont la thermocyclisation devrait mener à des spirodiones à cycles hexa-carbonés, est polymérisée, dès 180°. Cette très grande fragilité thermique, inexplicée, empêche d'accéder aux zones de température minimales requises pour la thermocyclisation des  $\beta$ -diones.<sup>24</sup>

#### $\beta\beta$ -Dialcénylcétone de type D

A la lumière des résultats précédents la double thermocyclisation d'une cétone  $\beta\beta$ -dialcénylée telle que la (butène-3'yl)-4 octène-7-one-2 29 apparaît possible. On l'a synthétisée par addition-1,4 du magnésien du bromo-4 butène-1 sur l'octadiène-3,7 one-2 (Rdt: 75%), elle-même obtenue par couplage du dibuténylcadmium et de la chloro-4 butène-3 one-2.



Chauffée en soln à 15% dans le cyclododécane en ampoules scellées, la diènedione 29 est totalement transformée après 6 h à 335°C. Le nouveau composé formé, collecté sous forme de pic unique en CPV (Rdt: 40%) est

apparu en RMN comme étant en fait le mélange des deux cétones isomères de double cyclisation 32 et 33. En effet, la monocyclisation de 29 peut engendrer les deux cétones épimères 30 et 31 qui, via deux énols épimères (au niveau du méthyle du cycle), donnent deux cétones perhydropentaléniques: l'acétyl-3*a cis*, *trans* diméthyl-3,4 *cis* perhydropentalène 32 (25%) et l'acétyl-3 *cis*, *cis* diméthyl-3,4 *cis* perhydropentalène 33 (75%). Ces deux isomères présentent la stéréochimie *cis* au niveau de la jonction des cycles, pour les mêmes raisons que celles discutées ci-dessus concernant la structure de la cétone 23.

#### CONCLUSION

La double thermocyclisation de diènonnes et diènediones peut constituer une voie d'accès rapide à divers systèmes bicycliques. Elle se fait avec des rendements d'autant meilleurs que les cycles formés sont pentacarbonés et que l'énolisation ne s'accompagne pas de compression stérique. Le dernier cas examiné laisse augurer un mode d'accès facile au système [3.3.3]propellane, à partir de  $\beta\beta$ -dialcénylcyclopentanones. Ce sera l'objet de la publication suivante.

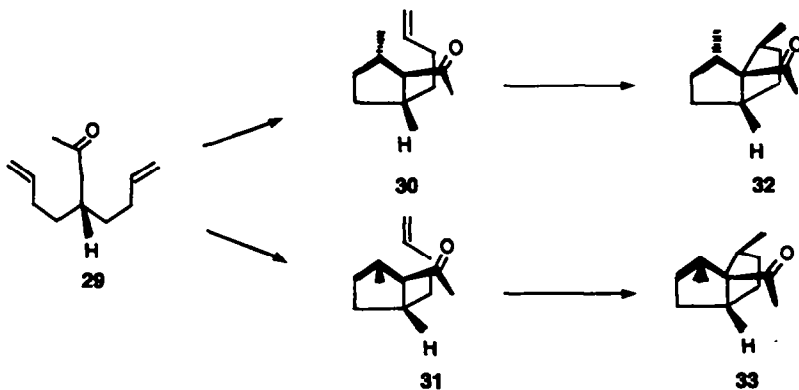
#### PARTIE EXPERIMENTALE

*Techniques de thermocyclisation:* en tube scellé et en phase vapeur. Les méthodes B et C, p. 18 de la Réf. 2 ont été utilisées.

*Ethylènedioxo-4 heptanediol-1,7.* Dans une suspension de 21 g (0.54 mole) de  $\text{LiAlH}_4$  dans 1.5 l d'éther anhydre, agitée mécaniquement et protégée par un courant d'azote, on ajoute lentement une soln de 138 g (0.50 mole) d'éthylène-dioxo-4 heptanedioate d'éthyle<sup>27</sup> dans 250 cm<sup>3</sup> du même solvant. Après une heure de chauffage au reflux on hydrolyse par addition de la quantité d'eau juste nécessaire pour floculer les hydroxydes. Ceux-ci, séparés par filtration sont extraits à l'éther en continu. Les phases organiques sont réunies et le solvant évaporé laissant 78 g du diol (Rdt: 82%).  $F = 55^\circ$ .

*Dibromo-1,7 éthylènedioxo-4 heptane 2.* Selon Réf. 28, dans une soln de 27 g (0.1 mole) de  $\text{PBr}_3$  dans 40 cm<sup>3</sup> de benzène et 5 g de pyridine, refroidie à 0° et agitée mécaniquement, on ajoute 19 g (0.1 mole) d'éthylènedioxo-4 heptanediol-1,7 en soln dans 100 cm<sup>3</sup> de benzène et 2 g de pyridine. Après agitation pendant 24 h à température ordinaire le solvant est évaporé et le dioxolane distillé sous vide (0.01 torr), lavé jusqu'à neutralité ( $\text{NaHCO}_3$ ), séché sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  puis redistillé ( $E_{b,0.01} = 95-100^\circ\text{C}$ ).

*Ethylènedioxo-7 tridécadiène-1,12.* Dans une soln de 11.2 g (0.035 mole) de dibromo-1,7 éthylènedioxo-4 heptane 2 dans 75 cm<sup>3</sup> de THF, agitée mécaniquement, on ajoute en une fois 35 cm<sup>3</sup> d'une soln de bromure de (propène-1 yl)-3 magnésium dans l'éther (obtenue à partir de 8.7 g (0.07 mole) de bromo-3 propène-1 et de 1.7 g (0.07 at g) de Mg). On refroidit à 0° et l'on ajoute 2 ml d'une soln M/10 de dilithiotétrachlorocuprate dans le THF, préparée selon Réf. 12. Après 3 h d'agitation on reprend avec 100 cm<sup>3</sup> d'une soln saturée de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  contenant 10 cm<sup>3</sup>



d'acide chlorhydrique 1N, et on extrait au pentane (6 fois 50 cm<sup>3</sup>). La phase organique est neutralisée, séchée (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), les solvants évaporés et le résidu distillé sous vide. IR (film) (cm<sup>-1</sup>): 3080 (m); 1650 (F); 990 (F); 950 (m); 910 (FF); RMN (CCl<sub>4</sub>) δ (ppm): 1.45 (m) et 2.05 (m) (10H); 3.85 (s) (4H); 4.8 à 6.1 (m) (6H).

**Tridécadiène-1,10 one-7 3.** Une soln de 2.08 g (0.01 mole) d'éthylèneedioxy-7 tridécadiène-1,12 dans 40 cm<sup>3</sup> d'acétone est agitée pendant 12 h à température ordinaire en présence de 2 cm<sup>3</sup> d'une soln aqueuse à 10% d'acide sulfurique. Après neutralisation à l'aide d'une soln saturée de NaHCO<sub>3</sub> et évaporation de l'acétone, la diénone 3 est extraite au pentane (4 fois 20 cm<sup>3</sup>). Après distillation sous vide, la cétone 3 est purifiée par CPV (colonne de 4 m Ucon Polar à 20%). Masse: pas de pic M<sup>+</sup>; pics principaux: 139, 111, 97, 83, 69, 55, 41. ν<sub>C=O</sub> (film): 1715 cm<sup>-1</sup>; RMN (CCl<sub>4</sub>) δ (ppm): 1.4 (m) et 1.9 à 2.4 (m) (16H); 4.8 à 6.1 (m) (6H).

**Traitement thermique de la tridécadiène-1,12 one-7 3: Diméthyl-2R,2S' dicyclopentyl-1R,1S' cétone 6**

200 μl de tridécadiène-1,12 one-7 3 sont chauffés pendant 6 h à 370° en phase vapeur. Le thermolysat est purifié par CPV (colonne de 4 m Ucon Polar à 20%; t<sub>four</sub> = 140°) (Rdt: 90%). On isole 6: Masse: M<sup>+</sup> = 194 (C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O = 194); pics principaux: 135, 111, 83, 55, 41. ν<sub>C=O</sub> (film) (cm<sup>-1</sup>): 1710 (FF); δ CH<sub>3</sub> 1380 (F); RMN (CCl<sub>4</sub>) δ (ppm): 0.98 (d) (J = 6 Hz) (6H); 1.5 à 2.5 (m) (16H).

**Méthyl-4 nonène-8 one-3 7.** Dans une suspension de 3.9 g (0.1 mole) de NaNH<sub>2</sub> dans 100 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre<sup>13</sup> agitée mécaniquement et protégée par un courant d'azote, on ajoute en 20 min une soln de 8.6 g (0.1 mole) de pentanone-3 dans 30 cm<sup>3</sup> d'éther. Après cessation du dégagement de NH<sub>3</sub> on ajoute une soln de 14.9 g (0.1 mole) de bromo-5 pentène-1 dans 30 cm<sup>3</sup> d'éther puis on chauffe au reflux pendant 12 h. Après filtration, la phase organique est lavée jusqu'à neutralité (NH<sub>4</sub>Cl aq à 10%), décantée et séchée (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). L'éther est distillé et le résidu rectifié. On isole 12.3 g (Rdt: 80%) de méthyl-4 nonène-8 one-3 (E<sub>b</sub>: 78–80°). IR (film) (cm<sup>-1</sup>): 3080 (m); 1710 (FF); 1645 (m); 1380 (m); 990 (m); 910 (F). RMN (CCl<sub>4</sub>) δ (ppm): 1.9 à 2.6 (m) (15H); 4.8 à 6.1 (m) (3H).

**Diméthyl-6,8 tridécadiène-1,12 one-7 8.** Dans une suspension de 2.9 g (0.037 mole) de NaNH<sub>2</sub> dans 40 cm<sup>3</sup> de benzène<sup>13</sup> agitée mécaniquement et protégée par un courant d'azote, on ajoute en 20 min 5.6 g (0.036 mole) de méthyl-4 nonène-8 one-3 en soln dans 10 cm<sup>3</sup> de benzène. On chauffe au reflux jusqu'à disparition de l'amidure (2h), puis on additionne une soln de 5.5 g (0.036 mole) de bromo-5 pentène-1 dans 10 cm<sup>3</sup> de benzène et l'on porte au reflux pendant 70 h. Le bromure de sodium est filtré et la phase organique lavée jusqu'à neutralité (NH<sub>4</sub>Cl aq à 10%), décantée et séchée (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Le benzène est distillé et le résidu rectifié sous vide. On isole 5 g (Rdt: 56%) de diméthyl-6,8 tridécadiène-1,12 one-7 8 (E<sub>b</sub>: 89–90°), purifiée par CPV (colonne en verre de 3m; OV 210 à 20% sur Voraport 60/80; four: 175°; débit (d) = 60 cm<sup>3</sup>/min). Elle donne: Masse: pas de pic M<sup>+</sup>; pics principaux 125, 97, 58, 43 IR (film) (cm<sup>-1</sup>): 3080 (m); 1710 (FF); 1640 (F); 1380 (F); 990 (F); 910 (FF). RMN (CCl<sub>4</sub>) δ (ppm): 1.02 (d) (J = 6.5 Hz) et 1.1 à 1.7 (m) (14H); 4.8 à 6.1 (m) (6H).

**Méthyl-2 nonène-8 one-3 10**

**Chlorure d'heptène-6 oyle.** A 5.35 g (4.5 · 10<sup>-2</sup> mole) de SOCl<sub>2</sub> bidistillé sur huile de lin, agité mécaniquement, protégé par un courant d'azote et chauffé à 60°C, on ajoute en 20 min 3.9 g (3 · 10<sup>-2</sup> mole) d'acide heptène-6 oïque.<sup>20</sup> Après 20 min à 60°, on refroidit à 0° et évapore l'excès de SOCl<sub>2</sub>, puis distille le chlorure d'heptène-6 oyle (4.28 g). Rdt: 95%; E<sub>b</sub>: 69–70°.

**Méthyl-2 nonène-8 one-3 10.** La réaction est conduite selon Réf. 16 avec le chlorure d'heptène-6 oyle et le méthylisopropylmagnésio cuprate. L'analyse par CPV du mélange réactionnel indique la présence de méthyl-2 nonène-8 one-3 10 et d'octène-7 one-2 (résultant d'un transfert de méthyle) dans la proportion 96:4 (Rdt global >95%). La cétone 10 est purifiée par CPV. Masse: M<sup>+</sup> = 154.130 (calc pour C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O = 154, 136); autres pics: 111, 99, 93, 85: 83, 71, 55, 43. ν<sub>C=O</sub> (film): 1715 cm<sup>-1</sup>. RMN (CCl<sub>4</sub>) δ (ppm): 1.06 (d) (J = 6 Hz, 6H); 1.2 à 2.75 (m) (8H); 4.8 à 6.15 (m) (3H).

**Traitement thermique de la méthyl-2 nonène-8 one-3 10: cis et trans méthyl-2' cyclopentyl-isopropyl-cétone 11**

150 μl de méthyl-2 nonène-8 one-3 10 sont chauffés à 370° pendant 3h dans une ampoule de 1 cm<sup>3</sup> scellée sous vide. Le thermolysat (130 μl) est analysé par CPV (colonne de 4m Carbowax 20 M à 20%; Four: 125°, débit = 60 cm<sup>3</sup>/min. Les cétones 11 (trans), 11 (cis) et 10 sont éluées dans l'ordre (aires relatives 86:12:2). La première (11 trans) est isolée pure (Rdt: 25%) et l'isomère cis est obtenu pur à 95% (5% d'isomère trans) (Rdt: 7.5%): 11 trans: Masse: M<sup>+</sup> = 154; pics principaux: 137, 111, 83, 71, 55, 43. IR (film) (cm<sup>-1</sup>): 1710 (FF); 1380 (m); 1360 (f). RMN (CCl<sub>4</sub>) δ (ppm): 0.97 (d) (J = 6 Hz, 3H); 1.03 (d) (J = 6 Hz, 6H); 1.5 à 2.8 (m) (9H). 11 cis: RMN (CCl<sub>4</sub>) δ (ppm): 0.78 (d) (J = 6 Hz, 3H); 1.05 (d) (J = 6 Hz, 6H); 1.4 à 2.7 (m) (9H).

**Diméthyl-2,4 nonène-8 one-3 12.** La méthyl-2 pentanone-3 est alkylée avec le bromo-5 pentène-1 comme la méthyl-4 nonène-8 one-3 7. Par rectification on obtient, à côté de fractions légères, la diméthyl-2,4 nonène-8 one-3 12 (E<sub>b</sub>: 100°) (Rdt: 60%), qui est purifiée deux fois par CPV (colonne de 4m; Réoplex 400 à 20%). IR (film) (cm<sup>-1</sup>): 3080 (m); 1710 (FF); 1640 (m); 1380 (m); 1360 (m); 990 (m); 910 (F). RMN (CCl<sub>4</sub>) δ (ppm): 0.95 (d) (J = 6 Hz) et 0.85 à 2.8 (m) (17H) 4.8 à 6.1 (m) (3H).

**Traitement thermique de la diméthyl-2,4 nonène-8 one-3 12.** Trans diméthyl-1,2 isobutyryl cyclopentane 13. 100 μl de diméthyl-2,4 nonène-8 one-3 12 sont chauffés à 370° pendant 6h dans une ampoule de 300 μl scellée sous vide. Le pyrolysate (60 μl) est purifié par CPV (colonne de 4m Réoplex 400 à 20%, four: 135°, d = 50 cm<sup>3</sup>/min). On isole 15 μl de trans diméthyl-1,2 cyclopentylisopropylcétone 13 (Le chromatogramme indique l'absence de 12). IR (film) cm<sup>-1</sup>: 1715 (FF); δ<sub>CH<sub>3</sub></sub>: 1380 épaulé à 1360 (m). RMN (CCl<sub>4</sub>) δ (ppm): 0.88 (d) (J = 6 Hz); 1.19 (s); 0.6 à 3.0 (3 massifs).

**Oxo-6 heptanal 20.** Cet aldéhyde n'a pu être obtenu par la méthode décrite pour l'oxo-7 octanal.<sup>20</sup> Il a donc été préparé selon la méthode décrite ci-dessous.

Dans une soln de 7.7 g (0.08 mole) de méthyl-1 cyclohexène<sup>27</sup> dans 200 cm<sup>3</sup> d'acétate d'éthyle refroidie à -78° on fait barboter un courant d'oxygène sec ozonisé à 7/8%. L'ozonisation est arrêtée lorsque la soln acidulée d'iode de potassium d'un flacon laveur devient franchement orange—(il reste alors 10 à 20% de méthyl-1 cyclohexène intact). On laisse revenir à température ordinaire tout en purgeant à l'azote sec. Dans un erlenmeyer de 500 cm<sup>3</sup> on place 20 g de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1 g de catalyseur (palladium adsorbé sur CaCO<sub>3</sub> -5% de Pd) et 50 cm<sup>3</sup> d'acétate d'éthyle. On purge à l'azote, puis à l'hydrogène et on fait le vide. La soln d'ozonide est introduite par succion et hydrogénée à 0° en limitant la vitesse d'absorption de H<sub>2</sub> à 200 cm<sup>3</sup>/h. Après 12 h le volume absorbé est de 1.31 (72% de la quantité théorique). La soln d'oxo-6 heptanal est filtrée sous azote dans le ballon où sera conduite la réaction de Wittig suivante. Caractéristiques spectrales de 20 brut: IR (CCl<sub>4</sub>) (cm<sup>-1</sup>): 2825 (F); 2725 (F); 1725 (FF) et large. RMN (CCl<sub>4</sub>) δ (ppm): 1.4 à 1.7 (massif culminant à 1.55 (4H); 2.08 (s) (3H); 2.3 à 2.6 (m) (4H); 9.70 (t) (J = 1.5 Hz) (0.9H).

**Bromure de (butène-3 yl)triphénylphosphonium.** Un mélange de 19 g (0.14 mole) de bromo-4 pentène-1 et 35.7 g (0.136 mole) de triphénylphosphine agité mécaniquement est chauffé à 85° pendant 15 h. On recristallise deux fois dans CHCl<sub>3</sub>/Et<sub>2</sub>O. On obtient 52 g (Rdt: 94% par rapport au bromure) de bromure de (butène-3 yl)triphénylphosphonium.

**Undécadiène-7,10 one-2 21.** La réaction de Wittig du bromure de (butène-3 yl)triphénylphosphonium avec le céto-aldéhyde 20 est conduite selon Réf. 19. Une soln d'oxo-6 heptanal 20 est évaporée à température ambiante. Le céto-aldéhyde est utilisé brut; sa quantité est calculée à partir du volume d'hydrogène absorbé par l'ozonide (≈ 0.054 mole) (voir ci-dessus). L'ylure (très instable) est préparé en 4 portions successives en soln benzénique diluée (c < 0.15 M/l) à partir de 23.8 g (0.06 mole) de bromure de (butène-3 yl)triphénylphosphonium et de 29.4 cm<sup>3</sup> d'une soln benzénique 1.93 M de tertioamylate de sodium. L'ylure est filtré sur verre fritté et additionné à l'oxo-6 heptanal en 1.5 à 2 h. On porte au reflux (2 h) puis le solvant est distillé sous vide. Le résidu est extrait au pentane (100 cm<sup>3</sup>), le pentane distillé et le résidu rectifié sous 0.02 torr. On obtient 4 g (Rdt: 20% par rapport au méthyl-1 cyclohexène) d'undécadiène-7,10

one-2 21, purifiée par CPV (colonne de 4m XE 60 à 20%; four: 160°, débit = 60 cm<sup>3</sup>/min). Masse: M<sup>+</sup> = 166; pics principaux: 123, 105, 93, 81, 79, 71, 43. IR (film): 1715 cm<sup>-1</sup>. RMN (CCl<sub>4</sub>) δ (ppm): 1.3 à 1.7 (m), 2.03 (s) et 2.35 (m) (11H); 4.8 à 6.1 (5H).

**Traitement thermique de l'undécadiène-7,10 one-2 21: Acétyl-3a cis méthyl-3 cis perhydropentalène 23**

300 μl d'undécadiène-7,10 one-2 21 sont chauffés en phase vapeur pendant 63 h à 335°. Après refroidissement le pyrolysate (200 μl) est analysé par CPV (colonne de 4m; Carbowax 20 M à 20%; four 170°, d = 50 cm<sup>3</sup>/min). On isole un mélange d'acétyl-3a cis méthyl-3 cis perhydropentalène 23 et de (butène-3 yl)-2 acétylcyclopentane 22, dans la proportion 75:25 (Rdt: 34%). IR (film): 1715 cm<sup>-1</sup>. RMN (100 MHz) (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) δ (ppm): 0.80 (d) (J = 6 Hz); 1.85 (s).

**Undécadiène-1,10 dione-5,7 24.** Selon Réf. 30, dans une suspension de 3.3 g (0.135 mole) de NaH dans 60 cm<sup>3</sup> de DMSO, agitée mécaniquement et protégée par un courant d'azote, on ajoute rapidement une soln de 15.4 g (0.135 mole) de pentène-4 oate de méthyle, puis goutte à goutte, 6.7 g (0.067 mole) d'hexène-5 one-2. La température s'élève à 60°. On l'y maintient pendant 3 h puis on hydrolyse avec 150 g de glace acidulée par 13 cm<sup>3</sup> d'HCl 12M. La phase aqueuse est extraite à l'éther et les phases étherées réunies sont lavées à l'eau, séchées (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) et concentrées. Le résidu, mis en soln dans 60 cm<sup>3</sup> d'éther est versé goutte à goutte dans 13.5 cm<sup>3</sup> d'une soln aqueuse à 10% d'acétate cuivrique monohydraté et 20 ml de méthanol. Après 24 h d'agitation le précipité (gommeux) est lavé à l'eau (2 fois 100 cm<sup>3</sup>) puis repris à l'éther. L'évaporation du solvant laisse une poudre bleutée (8.2 g) (F 136° 4 après séchage sous vide). Le chélate est dissous dans 60 cm<sup>3</sup> d'une soln aqueuse à 10% d'acide sulfurique et agité pendant 3 h en présence de 100 cm<sup>3</sup> de pentane. La phase organique est décantée, lavée à l'eau jusqu'à neutralité puis séchée (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Par distillation du solvant on isole 3.5 g (Rdt: 35%) d'undécadiène-1,10 dione-5,7 brute 24. Masse: M<sup>+</sup> = 180; pics principaux: 125, 79, 67, 55. IR (film) (cm<sup>-1</sup>): 1725; 1705 (m); 1650 (épaulement sur la bande à 1615); 1615 (FF) (très large). RMN (CCl<sub>4</sub>) δ (ppm): 2.32 (d) (J = 6 Hz) (8H); 5.4 (s) (0.86H); 3.4 (s) (0.14H); 4.8 à 6.1 (m) (6H); 15.25 (s) large (0.86H) (86% de forme énol).

**Traitement thermique de l'undécadiène-1,10 dione-5,7 24. Stéréoisomères de diméthyl-4,9 spiro[4.4]nonanedione-1,6 27 et 28, et méthyl-3(oxo-1'pentène-4'yl)-2 cyclopentane 26**

800 μl d'undécadiène-1,10 dione-5,7 24 sont chauffés en phase vapeur à 330° pendant 48 h. Le pyrolysate (530 μl) est analysé par CPV (colonne en verre de 3m; OV 210 à 20% sur Voraport 60/80; four: 150°, débit = 50 cm<sup>3</sup>/min).

**Méthyl-3(oxo-1'pentène-4'yl)-2 cyclopentane 26.** On l'isole dans les conditions ci-dessus après un temps de rétention de 20 min (96 μl, Rdt: 12%). Masse: M<sup>+</sup>: 180; pics principaux: 125, 061 (calc pour C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>: 125.061), 75, 73. IR (film) (cm<sup>-1</sup>): ν<sub>C=O</sub> (doublet): 1730, 1710 (F); cétoénol: 1670 (F); 1645 (F); 1600 (FF). RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 1.45 (d) (J = 6 Hz); massif culminant à 2.25 et 2.50; 4.9 à 6.1 (m).

**Diméthyl-4,9S-spiro[4.4]nonanedione-1,6 27.** On l'isole dans les conditions ci-dessus après un temps de rétention de 25 min (80 μl, Rdt: 10%). Masse: M<sup>+</sup>: 180; autres pics: 125, 099 (calc pour C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>: 125.099), 55, 53, 41, 39. ν<sub>C=O</sub> (film): 1743 et 1707 cm<sup>-1</sup> (FF); δ<sub>CH<sub>3</sub></sub>: 1380 cm<sup>-1</sup> (m). RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 1.05 (d) (J = 6 Hz) (6H); 1.9 à 2.3 (m) (10H).

**Diméthyl-4,9S-spiro[4.4]nonanedione-1,6 28.** On l'isole dans les conditions ci-dessus après un temps de rétention de 38 min (140 μl, Rdt: 18%). Masse: M<sup>+</sup>: 180.115 (23%) (calc pour C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>: 180.115); 125, 098 (calc pour C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>: 125.097).

**Tridécadiène-1,12 dione-6,8 25.** Elle a été obtenue avec un rendement de 40% (E<sub>b</sub>: 76°) à partir de l'hexène-5 oate de méthyle et de l'heptène-6 one-2 en suivant le mode opératoire décrit pour 24. IR (film) (cm<sup>-1</sup>): ν<sub>C=O</sub> (doublet): 1740 et 1715 (F); ν<sub>C=O</sub> (cétoénol): 1645 (F); ν<sub>C=C</sub>: 1615 (F) large.

**Trans octadiène-3,7 one-2.** Selon Réf. 26, à 100 cm<sup>3</sup> d'une soln étherée (0.6 M) de bromure de (butène-1 yl)-4 magnésium agitée mécaniquement, protégée par un courant d'azote et refroidie à 0°, on ajoute 7.5 g (0.041 mole) de CdCl<sub>2</sub> préalablement séché pen-

dant 48 h à 120°. Après 8 h à 0° on refroidit à -15° et ajoute 30 mg de CuCl (1% par rapport à R<sub>2</sub>Cd). Au bout de 30 min une soln de 2.95 g (0.0283 mole) de chloro-4 butène-3 one<sup>31</sup> dans 25 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre est ajoutée en 30 min. On agit encore 30 min à -15° et 1 h à température ordinaire, puis on hydrolyse sur 100 g de glace acidulée par 8 cm<sup>3</sup> d'HCl 12M. La phase étherée est décantée, la phase aqueuse est extraite à l'éther (3 fois 50 cm<sup>3</sup>), les phases étherées sont rassemblées lavées à l'eau et séchées (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). L'éther est évaporé et le résidu rectifié. On isole 1.23 g (Rdt: 35%) de trans-octadiène-3,7 one-2. ν<sub>C=O</sub> (film): 1670 cm<sup>-1</sup>; RMN (CCl<sub>4</sub>) δ (ppm): 2.07 (s) (3H); 2.2 (m) (4H); 4.8 à 6.8 (m) (5H) dont 5.92 (d) (J = 15 Hz) et 6.66 (d) (J = 15 Hz).

**(Butène-3'yl)-4 octène-7 one-2 29.** A 100 cm<sup>3</sup> d'une soln étherée 0.6 M de bromure de (butène-1 yl)-4 magnésium, agitée mécaniquement, protégée par un courant d'azote et refroidie à -80°, on ajoute une soln de 27.4 g (0.07 mole) du complexe n-Bu<sub>3</sub>P, CuI<sup>32</sup> dans 100 cm<sup>3</sup> d'éther, puis après 30 min une soln de 2.7 g (0.022 mole) de trans-octadiène-3,7 one-2 dans 20 cm<sup>3</sup> d'éther. Après 30 min à -80° puis 15 min à 0°, on hydrolyse en versant la suspension en 15 min sur 500 g de glace acidulée par 12 cm<sup>3</sup> d'HCl 12M. Au bout de 30 min la phase étherée est décantée et la phase aqueuse extraite à l'éther (3 fois 50 cm<sup>3</sup>). Les phases étherées réunies sont lavées à l'eau et séchées (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). L'éther est évaporé et le résidu (20 g) chromatographié sur 60 g de silice. Les composés phosphorés sont élués au pentane et la cétone 29 est éluee avec un mélange pentane:éther 85:15. Les fractions contenant la cétone sont réunies et concentrées. La cétone brute est ensuite chromatographiée sur 90 g de silice (éluant pentane:éther 95:5 puis 90:10). On obtient 2.8 g (Rdt: 70%) de (butène-3'yl)-4 octène 7-one-2 29. Masse: pas de M<sup>+</sup>; pics principaux: 165 (M-15)<sup>+</sup>, 137, 125, 122, 81, 61. ν<sub>C=O</sub> (film): 1715 cm<sup>-1</sup>. RMN (CCl<sub>4</sub>) δ (ppm): 1 à 1.5 (m) (5H); 1.6 à 2.35 (m) (9H) dont 1.99 (s); 4.7 à 6.0 (m) (6H).

**Traitement thermique de la (butène-3' yl)-4 octène-7 one-2 29: acétyl-3a cis, trans diméthyl-3,4 cis perhydropentalène 32 et acétyl-3a cis, cis diméthyl-3,4 cis perhydropentalène 33**

2 cm<sup>3</sup> d'une soln à 15% de (butène-3' yl)-4 octène-7 one-2 dans le cyclododécane (F: 40°) sont chauffés à 335° pendant 16 h (durée non optimisée) dans une ampoule scellée de 5 cm<sup>3</sup>. Le thermolysate brut est injecté dans une colonne de CPV de 4 m (Réoplex 400 à 20%; four: 158°, d = 50 cm<sup>3</sup>/min). Les produits de cyclisation 32 et 33 sont collectés simultanément (105 μl) (Rdt: 35%). Masse: M<sup>+</sup>: 180, 160 (Calc pour C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O: 180, 151) pics principaux: 165, 137, 125, 95, 81, 43. IR (film) (cm<sup>-1</sup>): ν<sub>C=O</sub>: 1710 (FF); δ<sub>CH<sub>3</sub></sub>: 1380 (F). RMN (CCl<sub>4</sub>) δ (ppm): 32: 0.87 (d) (J = 6 Hz) (3H); 1.06 (d) (J = 6 Hz) (3H); 2.01 (s) (3H); 33: 0.87 (d) (J = 6 Hz) (6H); 1.96 (s) (3H). Les différents signaux de méthyles ont été attribués à 32 et 33 en fonction de leurs hauteurs relatives.

## BIBLIOGRAPHIE

1. J. M. Conia, *J. Pure Appl. Chem.* (Boston), 1, 219 (1971).
2. J. M. Conia et P. Le Perchec, *Synthesis* 1 (1975).
3. H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* 8, 556 (1969).
4. P. Le Perchec, F. Rouessac et J. M. Conia, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 826 (1967).
5. G. Moinet, J. Brocard et J. M. Conia, *Tetrahedron Letters* 4461 (1972); <sup>6</sup>J. Brocard, G. Moinet et J. M. Conia, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1711 (1973).
6. J. M. Conia et P. Beslin, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 483 (1969); <sup>7</sup>J. M. Conia et G. Moinet, *Ibid.* 500 (1969); <sup>8</sup>R. Bloch, J. L. Bouquet et J. M. Conia, *Ibid.* 489 (1969); <sup>9</sup>J. M. Conia et J. L. Bouquet, *Ibid.* 494 (1969).
7. P. Beslin, R. Bloch, G. Moinet et J. M. Conia, *Ibid.* 508 (1969).
8. J. M. Conia et P. Le Perchec, *Ibid.* 278 (1966); <sup>9</sup>F. Leyendecker, G. Mandville et J. M. Conia, *Ibid.* 549 (1970); <sup>10</sup>F. Leyendecker, G. Mandville et J. M. Conia, *Ibid.* 556 (1970); <sup>11</sup>J. M. Conia et F. Leyendecker, *Ibid.* 830 (1967); <sup>12</sup>G. Mandville, F. Leyendecker et J. M. Conia, *Ibid.* 963 (1973); <sup>13</sup>G. L. Lange et J. M. Conia, *Novo. J. Chim.* 1, 189 (1977); J. M. Conia et G. L. Lange, *J. Org. Chem.* 43, 564 (1978).

- <sup>9</sup>P. Beslin et J. M. Conia, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 959 (1970).
- <sup>10</sup>W. S. Emerson et R. I. Longley, *Org. Synth. Coll. Vol. IV*, p. 302 (1962).
- <sup>11</sup>S. Rajagopalan et P. V. A. Raman, *Org. Synth. Coll. Vol. III*, p. 425 (1955).
- <sup>12</sup>M. Tamura et J. Kochi, *Synthesis* 303 (1971).
- <sup>13</sup>A. Haller et E. Bauer, *Ann. Chem. Phys.* 29, 335 (1913).
- <sup>14</sup>J. M. Conia, *Rec. Chem. Prog.* 24, 48 (1963).
- <sup>15</sup>M. E. Tran Huu Dau, M. Fetizon et Nguyen Trong Anh, *Tetrahedron Letters* 851 (1973).
- <sup>16</sup>D. E. Bergbreiter et J. M. Killough, *J. Org. Chem.* 41, 2750 (1976).
- <sup>17</sup>F. Rouessac, P. Le Percec et J. M. Conia, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 818 (1967).
- <sup>18</sup>J. Toullec et J. E. Dubois, *Tetrahedron Letters* 3377 (1971).
- <sup>19</sup>B. G. Kovalen, M. P. Dormidontova, E. M. Al't Mark et A. A. Shamshurin, *Probl. Poluch. Poluprod.: Prom. Org. Sin., Akad. Nauk, SSSR, otd. Obshch. ch. Tekh. Khim.* 53, 5 (1967) (Suppl. to *Zhurnal Organische kol Khimii*); *CA* 68, 113993y (1968).
- <sup>20</sup>M. Barbier et M. F. Hugel, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 951 (1961).
- <sup>21</sup>F. Bohlmann, E. Inhoffen et P. Herbst, *Chem. Ber.* 90, 1661 (1957); E. Truscheit et K. Eiter, *Ann.* 658, 65 (1962); C. D. Bergelson et M. M. Shemyakin, *Tetrahedron* 19, 149 (1963).
- <sup>22</sup>A. Horeau, *C. R. Acad. Sci.* 228, 2039 (1949); H. Gerlach et W. Müller, *Helv. Chim. Acta* 55, 2277 (1972); *Angew. Chem. Int. Ed.* 11, 1030 (1972).
- <sup>23</sup>J. D. Connolly et R. C. McGrindle, *Chem. & Ind.* 379 (1965).
- <sup>24</sup>H. O. House, W. L. Respass et G. M. Whitesides, *J. Org. Chem.* 31, 3128 (1966).
- <sup>25</sup>G. Martin, *Ann. Chim.* 582, 13, 541 (1959).
- <sup>26</sup>M. Gocmen et G. Soussan, *J. Organomet. Chem.* 61, 919 (1973).
- <sup>27</sup>R. M. Lukes, G. I. Poos et L. H. Sarett, *J. Am. Chem. Soc.* 74, 1401 (1952).
- <sup>28</sup>L. H. Smith, *Org. Synth., Coll. Vol. III*, p. 793 (1955).
- <sup>29</sup>R. C. Lamp et P. W. Ayers, *J. Org. Chem.* 27, 1441 (1962); 27, 4718 (1962).
- <sup>30</sup>J. J. Bloomfield, *J. Org. Chem.* 27, 2742 (1962).
- <sup>31</sup>R. B. Turner, D. E. Nettleton et R. Ferebee, *J. Am. Chem. Soc.* 78, 5923 (1956).
- <sup>32</sup>G. B. Kaufman et L. A. Teter, *Inorg. Synth.* 7, 9 (1963).
- <sup>33</sup>F. Leyendecker, J. Drouin et J. M. Conia, *Tetrahedron Letters* 2934 (1974).