

Etude de la décomposition des diazo-2 dicétones-1,3. I. Cas du diazo-2 diméthyl-5,5 cyclohexanedione-1,3

HENRI VESCHAMBRE¹ ET DANIEL VOCELLE²

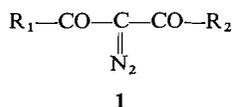
Département de Chimie, Université de Montréal, Montréal, Québec

Reçu le 16 octobre 1968

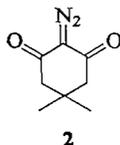
La décomposition thermique dans le xylène et les décompositions photochimiques dans le tétrachlorure de carbone, les alcools méthylique et éthylique, et le cyclohexène, du diazo-2 diméthyl-5,5 cyclohexanedione-1,3 (**2**) ont été étudiées. La thermolyse donne le composé **4**. La photolyse dans le CCl₄ fournit **4** et **5** tandis que dans le méthanol **6** et **7** sont obtenus. L'éthanol conduit aux composés **8**, **9**, **10** et **11**. Enfin la photolyse dans le cyclohexène donne les produits **5** et **12**. Un mécanisme, expliquant la formation de ces différents composés, sera proposé.

Canadian Journal of Chemistry, 47, 1981 (1969)

La décomposition de diazo-dicétones du type **1** est fort mal connue.



Quelques cas seulement ont été étudiés jusqu'à présent et souvent de façon incomplète (**1**, **2**). Devant ces résultats fragmentaires, nous avons voulu faire une étude complète et approfondie de la décomposition des diazo du type **1** dans différents solvants. Pour ce faire, l'étude de la décomposition du diazo-2 diméthyl-5,5 cyclohexanedione-1,3 (**2**) a été entreprise.



Le composé **2** a déjà été synthétisé. Pour notre étude nous avons utilisé la méthode mise au point par Yates *et al.* (**3**) en y apportant de très légères modifications (voir Partie expérimentale). Il existe deux modes principaux de décomposition de dérivés diazoïques (**4**): la thermolyse et la photolyse. Pour notre part, nous avons utilisé ces deux procédés; soit la thermolyse dans le benzène en présence de poudre de cuivre ou mieux encore

¹En congé du CNRS (1967-1968). Etudiant post-doctoral du Conseil National de Recherches du Canada. Adresse actuelle: Laboratoire de Chimie Organique 3, Faculté des Sciences, 17 ter rue Paul-Collomp, 63 Clermont-Ferrand, France.

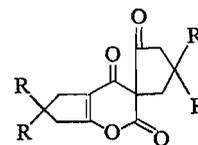
²Attaché de Recherche (1966-1968). Adresse actuelle: Collège Sainte-Marie, 1180 rue Bleury, Montréal, Québec et à qui toute demande d'information devra être adressée.

dans le xylène, et la photolyse dans le tétrachlorure de carbone, dans les alcools méthylique et éthylique et dans le cyclohexène.

Résultats

Thermolyse

Le diazo **2**, porté à reflux dans le benzène en présence de poudre de cuivre pendant 30 h, n'a subi aucune décomposition. Toutefois à 140 °C et dans le xylène, sans poudre de cuivre, **2** a conduit au tétraméthyl-6,6,4',4' trioxo-2,4,2' hexahydro-2,3,4,5,6,7 spiro[cyclopenta(*b*)pyran-3,1' cyclopentane] (**4**) avec un rendement de 76%.



3, R = H **4**, R = CH₃

Ce composé présente les caractéristiques suivantes: spectre infrarouge (i.r.): bandes à 1647, 1678, 1752 et 1788 cm⁻¹. Stetter et Kiehs (**1**) attribuent au composé non méthylé **3** des bandes à 1647, 1672, 1744 et 1786 cm⁻¹. Le spectre u.v. de **4** dans le chloroforme possède un maximum à 278 mμ (ε_{max} = 7940) alors que pour **3** Stetter et Kiehs (**1**) ont obtenu λ_{max} = 277 mμ (ε_{max} = 7900).

Le spectre de résonance magnétique nucléaire (r.m.n.) est constitué par deux systèmes de bandes ayant les caractéristiques suivantes: un système localisé à 8.81, 8.78 et 8.72 τ répondant pour 12 protons (soit 4 CH₃) et un système comportant deux séries de bandes, l'une sous forme de deux pics mals séparés à 7.7 et 7.65 τ et l'autre sous

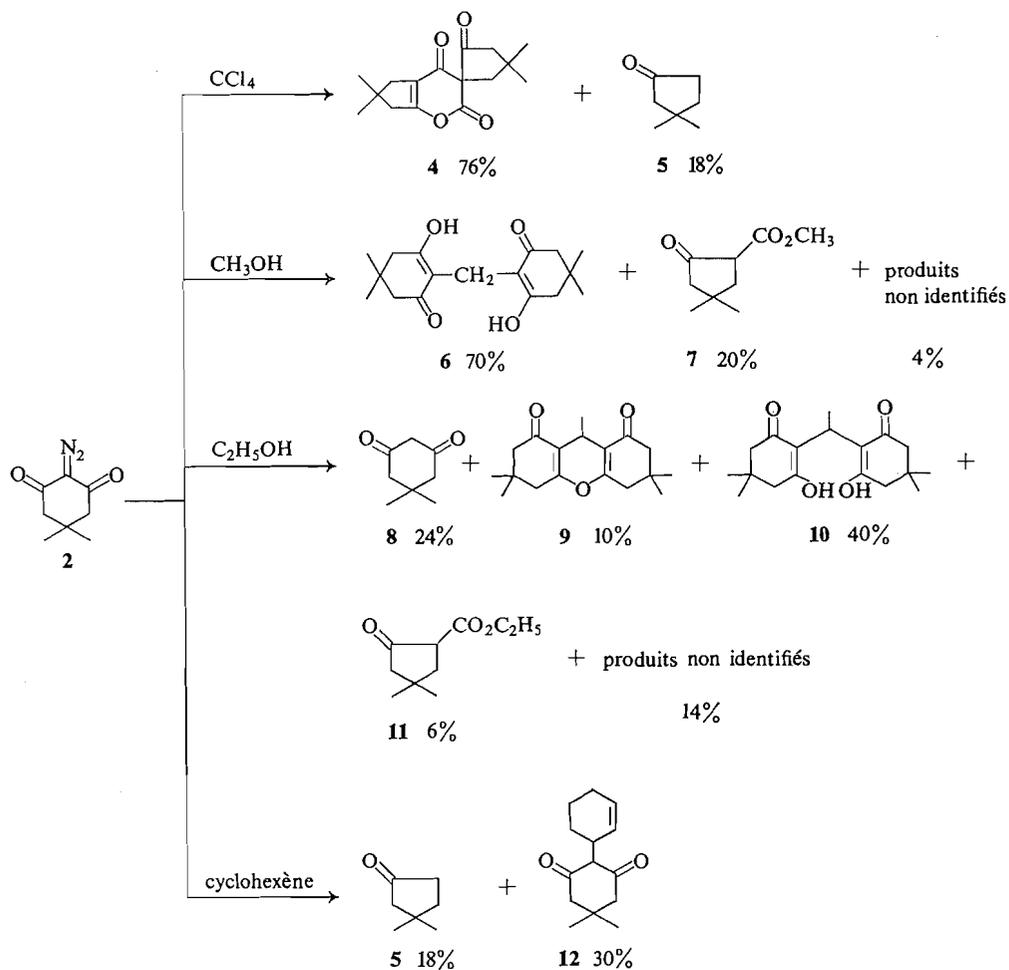


Schéma 1

forme de quatre pics mal résolus à 7.45, 7.37, 7.34 et 7.30 τ . L'ensemble de ce dernier système répond pour 8 protons (soit 4 CH₂). En outre l'analyse est en accord avec la formule brute de 4 soit C₁₆H₂₀O₄. L'ensemble de ces données vérifie bien la structure attribuée au composé 4 obtenu au cours de la thermolyse de 2 dans le xylène.

Photolyse

Les résultats de toutes les réactions photochimiques faites à partir de 2 paraissent au Schéma 1. Le même mode opératoire a été suivi dans presque tous les cas, soit une photolyse d'une heure sous atmosphère d'azote, avec une lampe Hanovia 450 W, sans filtre. Dans chaque cas, à la fin de la réaction, le solvant a été soigneusement éliminé

par distillation. Le résidu obtenu consistait en un mélange de solides et de liquides qui furent séparés par filtration. Des analyses par chromatographie sur couches minces, suivies par des chromatographies sur colonne permirent d'isoler les produits réactionnels. Les pourcentages paraissant au Schéma 1 sont des pourcentages de récupération qui furent dans la presque totalité des cas supérieurs à 90%.

(a) Photolyse dans le tétrachlorure de carbone

Le solide obtenu de la photolyse (76%) a présenté un point de fusion et des spectres i.r., u.v. et de r.m.n. rigoureusement identiques à ceux obtenus pour le composé 4; ce qui l'identifia.

Le liquide présentait après distillation une

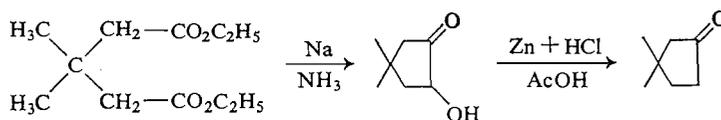


Schéma 2

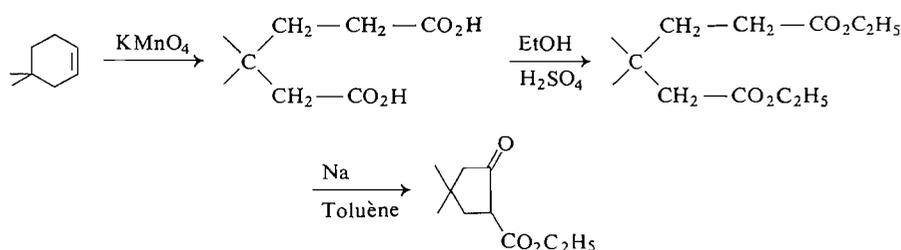


Schéma 3

bande i.r. à 1745 cm^{-1} , un dérivé dinitro-2,4 phénylhydrazone fondant à $145\text{--}146\text{ }^\circ\text{C}$ et une semicarbazone fondant à $180\text{--}181\text{ }^\circ\text{C}$. Ces dérivés se sont révélés identiques à ceux obtenus d'un échantillon authentique de diméthyl-3,3 cyclopentanone synthétisé selon le mode réactionnel décrit au Schéma 2. De la photolyse il a été tiré 18% de diméthyl-3,3 cyclopentanone (5).

(b) *Photolyse dans les alcools*

Les photolyses dans le méthanol et l'éthanol donnent essentiellement les mêmes types de composés.

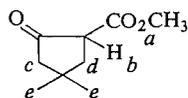
Dans le méthanol purifié, la photolyse de 2 donne 70% de dérivé dimédonique du méthanal (6) et 20% de diméthyl-4,4 oxo-2 cyclopentancarboxylate de méthyle (7). De plus la chromatographie sur colonne de silicagel permet d'isoler un mélange de liquides (4%) qui présente en i.r. des bandes hydroxyle et carbonyle. En outre le spectre de r.m.n. de ce mélange indique l'incorporation de groupements méthoxy. Ce mélange ne fut pas étudié plus à fond. Le composé 6 a été identifié à l'aide d'un échantillon authentique obtenu par réaction de la dimédone sur le formaldéhyde selon la méthode de Horning et

Horning (5). Le céto-ester a été identifié comme étant le diméthyl-4,4 oxo-2 cyclopentancarboxylate de méthyle (7), par ses bandes i.r. à 1750 et 1730 cm^{-1} et par son spectre de r.m.n. dont les valeurs sont données ci-dessous. De plus l'hydrolyse acide de 7 conduit à la diméthyl-3,3 cyclopentanone (5).

Dans l'éthanol, les mêmes types de produits ont été observés. Ainsi 40% de dérivé dimédonique de l'acétaldéhyde (10) et 10% de dioxo-4,5 pentaméthyl-2,2,7,7,9 octahydroanthène (9) ont été obtenus. Ils ont été identifiés à l'aide d'échantillons authentiques obtenus par réaction de la dimédone sur l'acétaldéhyde (5). De plus, 24% de dimédone (8) étaient présents de même que 6% de diméthyl-4,4 oxo-2 cyclopentancarboxylate d'éthyle (11). Ce dernier composé a été identifié de deux façons: d'une part à l'aide d'un échantillon authentique obtenu selon le mode opérationnel décrit au Schéma 3, et d'autre part au moyen d'une hydrolyse acide de 11 qui donna 5. Il a également été trouvé un mélange de plusieurs produits liquides (14%) qui n'ont pas été identifiés.

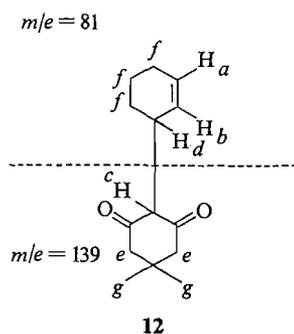
(c) *Photolyse dans le cyclohexène*

Lorsque nous avons utilisé du cyclohexène parfaitement pur, la photolyse a conduit aux composés 5 et 12 dans des proportions respectives de 18 et 30%. Un important résidu gommeux s'est également formé (1 g). Le composé 12 a été identifié par son spectre i.r.: bandes à 3020 , 1755 et 1720 cm^{-1} , par une détermination de masse moléculaire: 222 ± 2 (théorique 220.3),



- a: $6.24\text{ } \tau$ (singulet)
 b: $6.57\text{ } \tau$ (triplet)
 c: $7.78\text{ } \tau$ (singulet)
 d: $7.84\text{ } \tau$ (doublet)
 e: 8.77 et $8.93\text{ } \tau$ (singulet)

par analyse et par son spectre de r.m.n. dont les valeurs sont données ci-après:

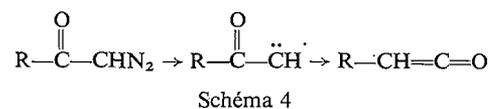


a et b : 4.0 à 4.5 τ (multiplet)
 c : 4.75 τ (singlet très large)
 d : 6.63 τ (triplet)
 e : 7.8 et 8.0 τ (singlet)
 f : 8.1 à 8.7 τ (multiplet)
 g : 8.78 et 8.94 τ (singlet)

De plus le spectre de masse montre des fragments importants à $m/e = 81$ et 139. Le pic parent n'est pas présent.

Discussion

Le décomposition thermique et photolytique des diazocétones est fort bien connue (4). Elle conduit généralement à un cétène selon le mécanisme ci-dessous (Schéma 4)



Ce dernier n'est qu'un intermédiaire, car il réagit habituellement avec le solvant ou se réarrange pour donner des composés plus stables.

Dans le cas du diazo-2 diméthyl-5,5 cyclohexanedione-1,3 un tel mécanisme semble intervenir à la fois dans la thermolyse dans le xylène et dans la photolyse dans le tétrachlorure de carbone.

Ainsi Stetter et Kiehs (1), dans la décomposition thermique du diazo-2 cyclohexanedione-1,3, ont obtenu le composé **3** et préconisé un intermédiaire cétène pour expliquer leur résultat (Schéma 5, R = H).

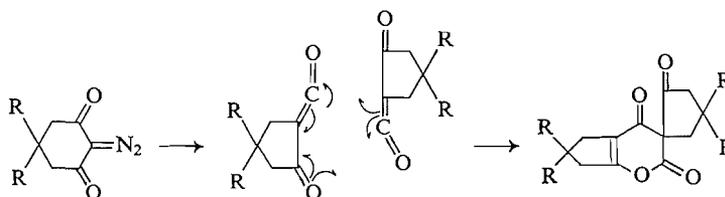


Schéma 5

La thermolyse de **2** donnant **4** (R = CH₃) a donc lieu selon le même mécanisme.

La photolyse du diazo **2** dans le tétrachlorure

de carbone, conduisant à **4** et à la diméthyl-3,3 cyclopentanone (**5**), peut également s'expliquer par un mécanisme admettant le même cétène comme intermédiaire (Schéma 6).

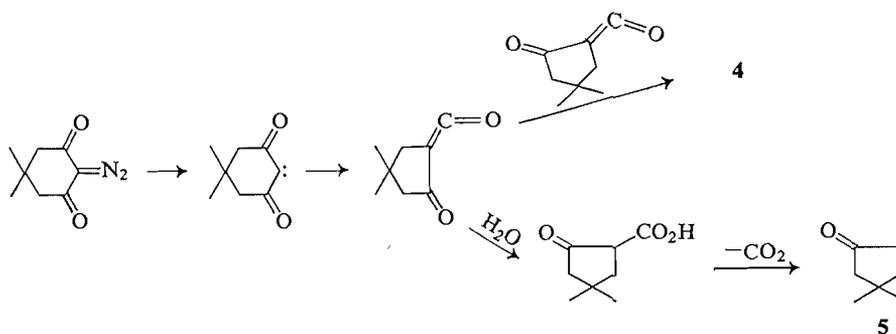
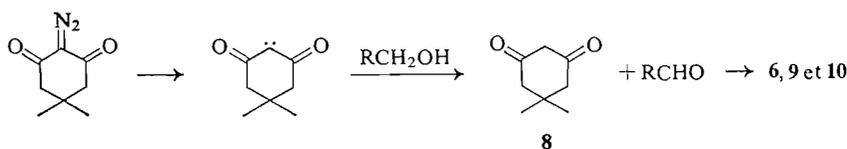


Schéma 6

La formation de la cétone **5** par réaction du cétène avec l'eau, suivie d'une décarboxylation, semble être confirmée par le fait que, plusieurs photolyses de **2** dans le tétrachlorure de carbone contenant une proportion variable d'eau, donnent un pourcentage plus élevé de **5** à mesure que la proportion d'eau dans le solvant augmentait. En effet, selon que l'on utilise un tétrachlorure de carbone séché, non séché ou saturé d'eau, les pourcentages en composé **5** passent respectivement de 18 à 40% et à 57%. (Il faudrait moins de 0.003% d'eau dans le tétrachlorure de carbone

pour éviter toute formation de **5**.)

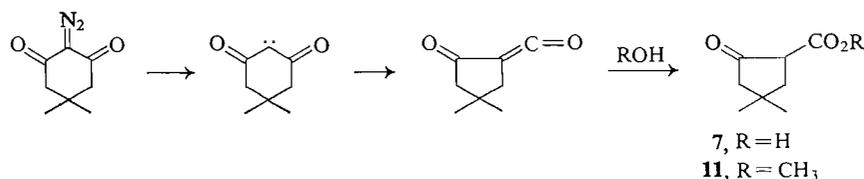
Les résultats des photolyses du diazo **2** dans les alcools méthylique et éthylique montrent que le mécanisme décrit au Schéma 6 n'est pas le seul à intervenir. En effet, la formation des composés **6**, **9** et **10**, ne peut que provenir d'une réaction de la dimédone sur le formaldéhyde et l'acétaldéhyde. Ceci implique d'une part l'oxydation du méthanol en formaldéhyde et de l'éthanol en acétaldéhyde et d'autre part la réduction du carbène en dimédone. Le mécanisme proposé pour le système d'oxydo-réduction est le suivant (Schéma 7).



Ce mécanisme est déjà confirmé par la présence de **8** dans les produits finaux de la réaction dans l'éthanol, et par la mise en évidence de la formation d'acétaldéhyde au cours de la réaction. Ainsi, lorsqu'on fait barbotter l'azote à la sortie de l'appareil de photolyse dans une solution de

dinitro-2,4 phénylhydrazine, un précipité de dinitro-2,4 phénylhydrazone de l'acétaldéhyde est obtenu. Un système d'oxydo-réduction du même type a déjà été mentionné par Weygand, Schwenke et Bestmann (6).

Les céto-esters **7** et **11** sont obtenus par un réarrangement de Wolff classique (4) (Schéma 8).



La formation de carbène, normale dans ces réactions (4), a cependant été confirmée par la photolyse du diazo **2** dans le cyclohexène. Elle donne le composé **12** typique d'une réaction d'un carbène sur une oléfine (2, 4).

Conclusion

L'ensemble des mécanismes, proposé pour expliquer la formation des composés obtenus au cours des décompositions du diazo-2 diméthyl-5,5 cyclohexanedione-1,3, montrent que ces produits se forment: soit par une contraction de cycle provenant de la transposition du carbène en cétène, soit par un système d'oxydo-réduction

faisant intervenir le solvant et le carbène lui-même.

Partie expérimentale

Les points de fusion ont été déterminés dans l'appareil Büchi Modèle Dr. Tottoli et sont donnés sans correction. Les spectres i.r. ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Beckman IR 8 et les spectres u.v. sur "spectronic 505" de Bausch and Lomb. Les spectres de r.m.n. ont été réalisés sur un appareil Jéol type C 60 H dans le chloroforme deutérié comme solvant. Les spectres de masse ont été pris sur un appareil Hitachi Perkin-Elmer RMU-6D. Les microanalyses ont été effectuées par "Schwarzkoﬀ Microanalytical Laboratory," Woodside, New York, U.S.A. Les poids moléculaires ont été déterminés sur un appareil Hewlett-Packard type Mechrolab 301 A. Les chromatographies en phase gazeuse ont été

réalisées sur un appareil F et M modèle 810; et les chromatographies sur couches minces ont été faites sur des "chromagram" Eastman-Kodak No. 6060. Dans ce dernier cas l'éluant utilisé a toujours été le mélange cyclohexane - acétate d'éthyle 75:25 en volume.

Synthèse du diazo-2 diméthyl-5,5 cyclohexanedione-1,3 (2)

Selon la méthode décrite par Rosenberg, Yates, Hendrickson et Wolf (3) un mélange de diméthyl-5,5 cyclohexanedione-1,3 et d'azoture de tosyle a été mis en suspension dans l'éther anhydre sous agitation. Lorsque la température est inférieure à 10 °C on ajoute rapidement de la triéthylamine et on abandonne 15 min à froid. Après 1 h à température ambiante, un abondant précipité s'est formé, il est filtré et lavé à l'éther. La solution éthérée est lavée à la soude 10 % et à l'eau. Après séchage et élimination du solvant, le solide restant est recristallisé dans l'alcool à 95°; rendement 75%; p.f. 106-108° (litt. p.f. 106-108° (3)).

Infrarouge (CHCl₃): 2180, 2130 et 1640 cm⁻¹; r.m.n.: 7.8 τ (singulet 4 H) et 8.88 τ (singulet 6 H).

Décomposition thermique du diazo-2 diméthyl-5,5 cyclohexanedione-1,3 (2)

En solution dans le benzène, et en présence de poudre de cuivre, le diazo 2 ne subit aucune décomposition apparente même après 30 h de reflux.

Dans le xylène la décomposition s'effectue facilement: dans un ballon de 100 ml à 2 tubulures, muni d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, 30 ml de xylène ont été placés. Lorsque la température du bain d'huile, dans lequel est placé le ballon, atteint 140°, on ajoute goutte à goutte une solution de 1.5 g de 2 dans 20 ml de xylène. Le dégagement gazeux cesse 15 min après la fin de l'addition de la solution de diazo. La solution encore chaude est traitée par du charbon actif et filtrée. On élimine le xylène sous vide partiel, il reste une huile jaune claire qui cristallise au refroidissement. Après recristallisation dans l'éther un solide blanc est obtenu, p.f. 110-120°. Les propriétés spectrales sont rapportées dans le texte.

Anal. Calc. pour C₁₆H₂₀O₄ (276.3): C, 62.59; H, 7.25. Trouvé: C, 62.29; H, 7.23.

Décomposition photochimique du diazo-2 diméthyl-5,5 cyclohexanedione-1,3 (2)

Toutes les photolyses ont été faites avec une lampe Hanovia 450 W et sous courant d'azote.

(a) Photolyse dans le tétrachlorure de carbone

Une solution de 5 g de diazo 2, dans 1 000 ml de tétrachlorure de carbone (Anachemia Reagent) séchés sur des tamis moléculaires, a été photolysée pendant 1 h. Après quoi, le solvant est éliminé par distillation. On obtient 3.8 g de résidu qui cristallise partiellement au refroidissement et dont les spectres i.r. indique l'absence complète de 2. Par filtration, il fut séparé 3.2 g d'un solide qui après recristallisation dans l'éther fut identifié comme étant 4 et 0.6 g d'un liquide qui s'avéra être la diméthyl-3,3 cyclopentanone (5).

Le solide blanc homogène en chromatographie sur couches minces, présentait les mêmes spectres i.r., u.v. et de r.m.n. qu'un échantillon authentique de 4. En outre, le point de fusion mixte ne donna aucune dépression.

Le liquide également homogène en chromatographie en

phase gazeuse (colonne de 8 pieds de polyester de Craig 20% sur chromosorb P; T °C: 160; temps de rétention: 11 min) présente en i.r. une bande à 1745 cm⁻¹. En outre il forme très facilement une dinitro-2,4 phénylhydrazone (p.f. 145-146 °C) et une semicarbazone (p.f. 180-181 °C). Ces deux dérivés possèdent les mêmes points de fusion et les mêmes caractéristiques spectrales que ceux obtenus de la diméthyl-3,3 cyclopentanone (5) synthétisée, via une condensation acyloïne du diméthyl-3,3 glutarate d'éthyle (voir plus loin).

Une photolyse de 2 dans un tétrachlorure commercial non séché nous permet d'isoler de la même manière 1.8 g de 4 et 1.7 g de 5. Une photolyse de 2, dans du tétrachlorure de carbone ayant séjourné 48 h sur de l'eau, fournit 1.5 g de 4 et 2.4 g de 5.

(b) Photolyse dans l'alcool méthylique

Une solution de 5 g de diazo-2 diméthyl-5,5 cyclohexanedione-1,3, dans 1000 ml de méthanol purifié selon la méthode de Lund et Bjerrum (7), a été photolysée pendant 1 h. Le méthanol est par la suite soigneusement distillé et le résidu obtenu cristallise en partie. Une filtration permet de recueillir 3.1 g de solide et 1 g de liquide.

Le produit solide est homogène (chromatographie sur couches minces) après une recristallisation dans le méthanol. Il fut identifié comme étant le dérivé dimédonique du formaldéhyde (6). Il présente en effet les caractéristiques suivantes: p.f. 191-192 °C (litt. p.f. 191-192 °C (5)); i.r. (CHCl₃): bande large entre 3400 et 2400 cm⁻¹, 1611 et 1592 cm⁻¹; u.v. (ethanol 95%): λ_{max} = 258 mμ ε_{max} = 20 300; r.m.n.: 8.96 τ (12 H singulet); 7.75 τ (4 H, singulet), 6.83 τ (2 H, singulet), -1.23 τ (2 H singulet).

Ces caractéristiques sont rigoureusement identiques à celles obtenues pour le dérivé dimédonique du formaldéhyde synthétisé à partir de dimédone et de formaldéhyde selon la méthode de Horning et Horning (5).

Le produit liquide est en fait un mélange assez complexe de plusieurs composés (chromatographie en phase gazeuse: colonne 8 pieds de Polyester de Craig 20% sur chromosorb P; T °C = 190; temps de rétention de 6 à 40 min). Toutefois un produit est nettement majoritaire. Une chromatographie sur colonne de silicagel (Baker Analyzed 150 g), en utilisant le mélange cyclohexane - acétate d'éthyle 75:25 en volume comme éluant, permet d'isoler le diméthyl-4,4 oxo-2 cyclopentane-carboxylate de méthyle ((7), 0.540 g, 20%). Les caractéristiques spectrales sont rapportées dans le texte.

La structure de ce composé a été confirmée par une hydrolyse acide qui donna la diméthyl-3,3 cyclopentanone (5). Celle-ci fut identifiée par le point de fusion mixte de sa semicarbazone et de son dérivé dinitro-2,4 phénylhydrazone.

La chromatographie sur colonne ne put séparer les autres constituants du mélange (0.160 mg) qui ne furent pas identifiés.

(c) Photolyse dans l'alcool éthylique

De la même façon que pour le méthanol, 5 g de diazo 2 dans 1 000 ml d'éthanol purifié selon la méthode de Lund et Bjerrum (7) ont été photolysés pendant 1 h. Le solvant a été soigneusement distillé, le résidu obtenu cristallise en partie et fournit après filtration une phase solide (3.3 g) et une phase liquide (1.2 g).

Une chromatographie sur couches minces du solide montra que celui-ci contenait au moins 3 produits. Une chromatographie sur colonne de silicagel (Baker Analyzed 300 g) fournit deux fractions. En éluant avec un mélange de cyclohexane - acétate d'éthyle (75:25 en volume) les composés **9** et **10** furent obtenus en mélange (2.3 g) et dans les proportions respectives de 20 et 80. Une cristallisation fractionnée dans le méthanol aqueux permet d'isoler d'abord le pentaméthyl-2,2,7,7,9 dioxo-4,5 octahydroanthène (**9**) p.f. 178-179 °C (litt. p.f. 176-177 °C (5)) dont es caractéristiques sont les suivantes: i.r.: 1660 et 1620 cm^{-1} ; u.v. (ethanol 95%): $\lambda_{\text{max}} = 232 \text{ m}\mu$ $\epsilon_{\text{max}} = 15\ 000$; r.m.n.: 6.34 τ (1 H quadruplet); 7.62 et 7.80 τ (8 H singulet); 8.86 (12 H singulet); 8.88 (3 H doublet).

L'addition supplémentaire d'eau permet d'obtenir le dérivé dimédonique de l'acétaldéhyde (**10**) pur, p.f. 142-143 °C (litt. p.f. 141-142 °C (5)). Dont les caractéristiques sont les suivantes:

Infrarouge: bande large entre 3400 et 2400 cm^{-1} et 1595 cm^{-1} ; r.m.n.: 5.84 τ (1 H quadruplet); 7.7 (8 H singulet); 8.22 τ (3 H doublet); 8.95 (12 H singulet); -3.5 τ (2 H singulet).

Ces deux composés se sont révélés identiques au dérivé dimédonique de l'acétaldéhyde et à l'octahydroanthène synthétisés à partir de la dimédone et d'acétaldéhyde selon le mode opératoire de Horning et Horning (5).

Le composé **10** obtenu par photolyse se transforme complètement en **11** par action de l'acide chlorhydrique en milieu éthanolique. Il a pu être montré que **9** est obtenu non pas au cours de la photolyse mais essentiellement pendant la distillation du solvant. En effet si le solvant est éliminé à froid, l'étude des composés obtenus ne montrent plus que la présence de traces de **9**.

La deuxième fraction de la chromatographie sur colonne est obtenue en éluant avec de l'acétate d'éthyle pur. Elle fournit 1 g de diméthyl-5,5 cyclohexanedione-1,3 (**8**) identifiée par comparaison avec un échantillon authentique.

La fraction liquide (1.2 g) était constituée de plusieurs composés comme le montra la chromatographie en couches minces. Elle fut traitée par la soude 10%. La solution sodique, acidifiée par HCl 10% et extraite à l'éther, fournit 0.500 g de diméthyl-4,4 oxo-2 cyclopentanecarboxylate d'éthyle (**11**). Ce composé présente les caractéristiques suivantes:

Infrarouge: 1745 et 1730 cm^{-1} ; r.m.n.: 5.80 τ (2 H quadruplet); 6.60 τ (1 H triplet); 7.80 τ (2 H singulet); 7.85 τ (2 H doublet); 8.72 τ (3 H triplet); 8.75 τ (3 H singulet); 8.92 τ (3 H singulet).

Ces caractéristiques sont rigoureusement identiques à celles obtenues pour le diméthyl-4,4 oxo-2 cyclopentanecarboxylate d'éthyle provenant d'une condensation de Dieckman sur le diméthyl-3,3 adipate d'éthyle (voir synthèse plus loin). En outre la structure de **11** a été confirmée de la façon suivante: 0.250 g de **11** a été chauffé en suspension dans une solution d'acide chlorhydrique 10%; après 3 h de reflux et extraction à l'éther, on isole la diméthyl-3,3 cyclopentanone (**5**) qui fut identifiée par le point de fusion mixte de son dérivé dinitro-2,4 phénylhydrazone. La fraction non soluble dans la soude 10% (0.7 g) est un mélange de plusieurs composés. La chromatographie en phase gazeuse (colonne 8 pieds Polyester de Craig 20% sur chromosorb P; $T^\circ\text{C} = 190$) a montré la présence d'au moins 4 produits qui n'ont pas été identifiés.

Le spectre de r.m.n. de ce mélange indique l'incorporation de groupements éthyles.

(d) Photolyse dans le cyclohexène

Cas du cyclohexène purifié—Diazo-2 diméthyl-5,5 cyclohexanedione-1,3 (5 g) a été photolysé en solution dans 1 000 ml de cyclohexène purifiés selon la méthode de Waterman et Van Wester (8). La pureté du solvant a été vérifiée par chromatographie en phase gazeuse. Pour que tout le diazo disparaisse il a été nécessaire d'effectuer la photolyse pendant 4 h. Le cyclohexène fut ensuite distillé et le résidu liquide, par distillation fractionnée fournit 2 fractions:

Fraction 1 (p.e.₇ = 48-50 °C (0.600 g))—Ce composé s'avéra être la diméthyl-3,3 cyclopentanone (**5**). Elle fut identifiée par comparaison des spectres i.r. et de r.m.n. et par le point de fusion mixte de son dérivé dinitro-2,4 phénylhydrazone.

Fraction 2 (p.e.₇ = 145-155 °C (2.6 g))—Le liquide légèrement souillé par deux autres composés (chromatographie sur couches minces) fut purifié par une chromatographie sur colonne de silicagel (200 g Baker Analyzed). En éluant avec un mélange cyclohexane - acétate d'éthyle 75:25 en volume on obtint en tête 2.0 g de liquide pur. Ce liquide répond à la structure du (cyclohexen-2)yl-2 diméthyl-5,5 cyclohexanedione-1,3 (**12**) dont les caractéristiques spectrales sont rapportées dans le texte.

Anal. Calc. pour $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (220.3): C, 76.33; H, 9.15. Trouvé: C, 76.14; H, 9.39.

Spectre de masse: pic important à 81 (100%) et 139 (30%). On a également obtenu un abondant résidu gommeux (1 g) non distillable.

Synthèse de la diméthyl-3,3 cyclopentanone (5)

La diméthyl-3,3 hydroxy-5 cyclopentanone est d'abord préparée par une synthèse acyloïne à partir de diméthyl-3,3 glutarate d'éthyle en présence de sodium dans l'ammoniac. La méthode utilisée est celle décrite par Kwart et Ford (9).

L'acyloïne obtenue a été réduite en diméthyl-3,3 cyclopentanone par la poudre de zinc et l'acide chlorhydrique en milieu acétique selon le procédé de Prelog, Frenkiel, Kolbe et Barman (10).

La distillation finale conduit à un liquide p.e.₁₂ = 55-60 °C (litt. p.e.₇₆₀ = 154-155 °C (11)); semicarbazone: p.f. 180-181 °C (litt. p.f. 178-179 °C (11)); dinitro-2,4 phénylhydrazone: p.f. 145-146.5°.

Synthèse du diméthyl-4,4 oxo-2 cyclopentanecarboxylate d'éthyle

L'acide diméthyl-3,3 adipique a été obtenu par oxydation du diméthyl-4,4 cyclohexène par le permanganate de potassium tel que décrit par Hibbitt et Linstead (12).

Le diméthyl-3,3 adipate d'éthyle a été ensuite transformé en diméthyl-4,4 oxo-2 cyclopentanecarboxylate d'éthyle par une réaction de Dieckman utilisant le sodium dans le toluène selon la méthode de Pinkney (13).

Par distillation, on obtient un liquide p.e.₇ = 100-105 °C et dont les caractéristiques spectrales sont les suivantes:

Infrarouge (pur): bandes à 1745 et 1730 cm^{-1} ; r.m.n.: bandes à 5.80 τ (2 H quadruplet); 6.60 τ (1 H triplet); 7.80 τ (2 H singulet); 7.85 τ (2 H doublet), 8.72 τ (3 H triplet); 8.76 τ (3 H singulet); 8.92 τ (3 H singulet).

Mise en évidence de la formation d'acétaldéhyde au cours de la photolyse de 2 dans l'éthanol

La formation d'acétaldéhyde au cours de la photolyse de 2 dans l'éthanol a été mise en évidence en faisant barboter l'azote, à la sortie de l'appareil de photolyse, dans une solution de dinitro-2,4 phénylhydrazine. Après 1 h de photolyse, un abondant précipité jaune orangé, s'est formé dans la solution-piège. Ce précipité était le dérivé dinitro-2,4 phénylhydrazone de l'acétaldéhyde, p.f. 159-161 °C. Le point de fusion mixte n'a donné lieu à aucune dépression.

Remerciements

Nous remercions Monsieur le Professeur H. Favre qui a gracieusement mis son laboratoire à notre disposition et sans qui ce travail n'aurait pu avoir lieu. Nos remerciements vont également à Monsieur R. Mayer pour les spectres de résonance magnétique nucléaire, à Monsieur J. C. Regenass pour les spectres de masse et à Monsieur R. Favier pour les déterminations de masse moléculaire. Finalement nous tenons à remercier le Conseil National de Recherches du Canada pour l'aide financière accordée et pour

une bourse de recherches post-doctorale (subvention A-14).

1. H. STETTER et K. KIEHS. *Chem. Ber.* **98**, 1181 (1965).
2. F. WEYGAND, H. DWORSCHAK, K. KOCH et S. T. KONSTAS. *Angew. Chem.* **73**, 409 (1961).
3. M. ROSENBERG, P. YATES, J. B. HENDRICKSON et W. WOLF. *Tetrahedron Letters*, **33**, 2285 (1964).
4. W. KIRMSE. *Carbene chemistry*. Academic Press, Inc., New York, 1964. p. 119.
5. E. C. HORNING et M. G. HORNING. *J. Org. Chem.* **11**, 95 (1946).
6. F. WEYGAND, W. SCHWENKE et H. J. BESTMANN. *Angew. Chem.* **70**, 506 (1958).
7. A. I. VOGEL. *A text-book of practical organic chemistry*. John Wiley and Sons, Inc., New York, 1966. p. 167.
8. H. I. WATERMAN et H. A. VAN WESTEN. *Rec. Trav. Chim.* **48**, 637 (1929).
9. H. KWART et J. A. FORD, JR. *J. Org. Chem.* **24**, 2060 (1959).
10. V. PRELOG, L. FRENKIEL, M. KOLBE et P. BARMAN. *Helv. Chim. Acta*, **30**, 1741 (1947).
11. G. BLANC. *Bull. Soc. Chim. France*, 783 (1908).
12. D. C. HIBBITT et R. P. LINSTED. *J. Chem. Soc.* 470 (1936).
13. P. S. PINKNEY. *Org. Syn. Coll. Vol. II*, 116 (1943).