

## CATALYSE HETEROGENE PAR DES SELS ET SANS SOLVANT

### III \*. SYNTHÈSE DE COMPOSÉS CARBONYLES $\alpha,\beta$ INSATURÉS A PARTIR D'ETHERS D'ENOLS SILYLES

J. BOYER, R.J.P. CORRIU \*, R. PERZ et C. REYE

*Laboratoire des Organométalliques, Equipe de Recherche associée au C.N.R.S., No. 554, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34060 - Montpellier-cedex (France)*

(Reçu le 8 juin 1979)

#### Summary

The reactions of silyl enol ethers with carbonyl compounds are activated by heterogeneous catalysis. Caesium fluoride is the best catalyst. Unsaturated ketones are directly obtained by condensation reactions of silyl enol ethers with aldehydes and ketones. 1,4 Addition with  $\alpha,\beta$ -unsaturated carbonyl compounds gives 1,5 dicarbonyl products. This method is very convenient and the compounds obtained can easily be separated. We assume that the role of the salt in these reactions is to activate the silicon atom by anionic coordination to form a pentacoordinated silicon intermediate.

#### Résumé

Nous montrons que les sels utilisés en phase hétérogène activent les éthers d'énols silylés et permettent leurs réactions sur différents composés carbonylés.

Les meilleurs résultats sont obtenus avec FCs. La réaction des éthers d'énols avec les aldéhydes et les cétones permet une réaction d'aldolisation conduisant directement aux cétones éthyléniques. La réaction avec les composés carbonylés  $\alpha,\beta$ -insaturés (cétones et esters) donne le produit d'addition-1,4 et conduit ainsi à des produits dicarbonylés-1,5. L'intérêt de cette méthode réside essentiellement dans la commodité des conditions opératoires (utilisation du sel sans solvant). Nous pensons que le rôle du sel est d'activer l'énoxysilane par coordination anionique sur le silicium.

---

\* Pour partie II voir réf. 3.

Nous avons précédemment montré [1–3] que la silylation d'alcools et de composés carbonylés pouvait se faire en milieu hétérogène en présence de sels et sans solvant. Cette réaction est tout à fait générale, elle s'applique à des silanes arylés ou aliphatiques, à des alcools, des aldéhydes et des cétones saturés ou insaturés. Elle s'effectue avec de bons rendements et permet une séparation facile des alcooxysilanes formés. Nous pensons que le sel provoque une activation de la liaison Si–H par coordination anionique sur l'atome de Si. Cette hypothèse est en accord avec l'ordre d'efficacité observé: FCs > FK > FLi. Ainsi le FCs qui de tous les sels utilisés est celui dont la charge anionique est la plus libre se trouve être le catalyseur le plus efficace.

Nous avons voulu voir si une telle activation toujours en phase hétérogène était susceptible de favoriser la réaction d'énosylanes avec différents types de composés carbonylés.

Plusieurs auteurs ont récemment mis en évidence l'intérêt des éthers d'énols silylés activés en phase homogène par  $\text{TiCl}_4$  à basse température [4,5]: FN-n-Bu<sub>4</sub> [6],  $\text{ZnCl}_2$  [7] pour la synthèse d'aldols et de cétoles.

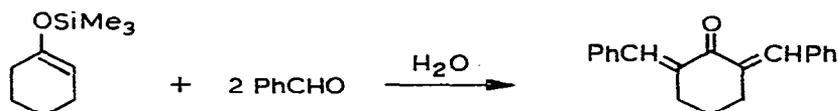


Il nous a semblé intéressant d'étudier les possibilités d'activation de ces éthers d'énols en phase hétérogène en raison de l'intérêt de cette méthode: elle évite l'emploi de solvants, permet une séparation facile des produits par simple décantation ainsi qu'une récupération facile du sel utilisé comme catalyseur.

## Résultats

Nous avons d'abord étudié la réaction du triméthylsiloxy-1 cyclohexène sur le benzaldéhyde en phase hétérogène et sans solvant en présence de différents sels. Au préalable nous avons vérifié qu'aucune réaction thermique ne pouvait se produire à la température de l'expérience.

Dans chaque cas le seul produit isolé après hydrolyse est la dibenzylidène-1,3 cyclohexanone-2, le groupement triméthylsilyl étant éliminé sous forme de siloxane.



La réaction a été effectuée en présence de FLi, FK, FCs,  $\text{ZnCl}_2$ , et phthalate de K.

Les conditions opératoires et les rendements en cétone diénique formée sont indiqués ci-dessous:

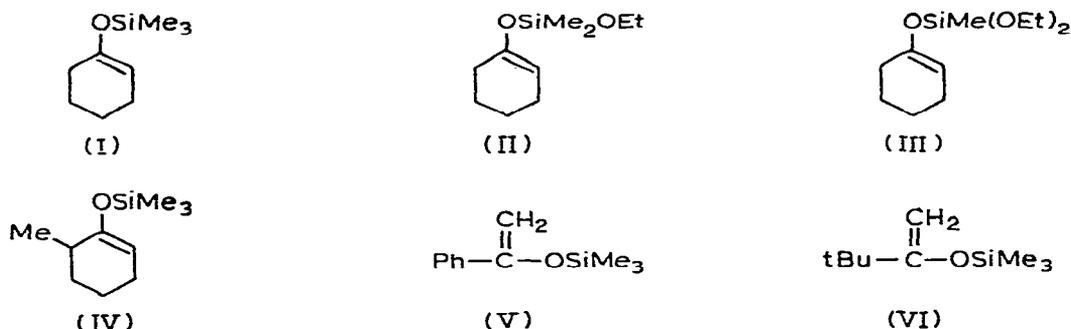
Sels	Conditions opératoires	Rdt. (%)
FLi	8 h à 100°C	traces
$\text{ZnCl}_2$	5 h à 100°C	20
phthalate K	20 h à 150°C	60
FK	6 h à 150°C	67
FCs	3/4 h à 25°C	85

Il faut souligner ici la différence de comportement entre  $\text{ZnCl}_2$  en phase hétérogène sans solvant et  $\text{ZnCl}_2$  en milieu  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [5]. Ce dernier permet l'obtention d'aldols alors qu'en phase hétérogène c'est le produit de deshydratation et de disubstitution qui est obtenu.

Nos résultats montrent que le FCs est le sel le plus efficace. C'est donc celui que nous avons utilisé pour les condensations d'énoxysilanes avec différents composés: aldéhydes, cétones, composés carbonylés  $\alpha,\beta$  insaturés. Il ne nous a pas permis de faire réagir les cétales contrairement à ce qui se passe en présence d'acides de Lewis [7].

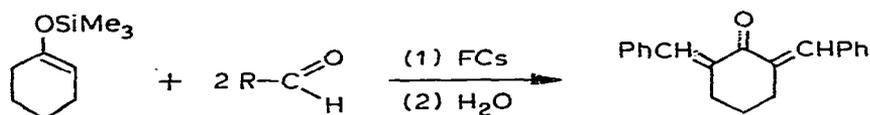
### Réaction avec les aldéhydes

Nous avons étudié la réaction des énoxysilanes I–VI sur quelques aldéhydes.



Nos résultats sont indiqués dans le Tableau 2.

Les cétones  $\alpha,\beta$ -éthyléniques sont obtenues dans tous les cas et les aldols n'ont jamais été isolés. Avec I, II et III nous avons toujours condensation de 2 mol d'aldéhyde sur une mol d'éther d'énol silylé.



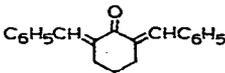
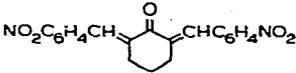
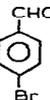
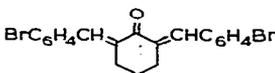
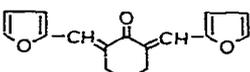
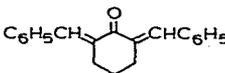
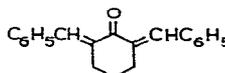
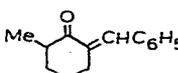
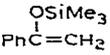
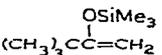
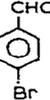
Avec IV, V et VI on observe la réaction normalement attendue:



Les éthers d'énol alcoxylés ont été envisagés en supposant une réactivité plus grande due au caractère plus électrophile du Si, permettant une coordination plus facile avec  $\text{F}^-$ . Malheureusement le triéthoxysiloxycyclohexane est trop instable pour être isolé dans des conditions pratiques, le phényl-1 triéthoxysiloxy-1 éthylène, également synthétisé, se décompose sur FCs. Les composés II et III ne s'étant pas révélés beaucoup plus réactifs que I nous n'avons pas poursuivi l'étude de ces éthoxysiloxanes dont l'accès est moins facile que les triméthylsiloxanes (Cf. partie expérimentale).

TABLEAU 1

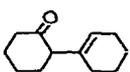
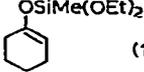
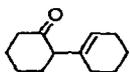
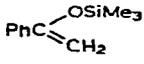
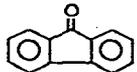
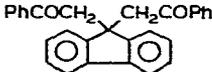
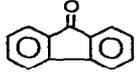
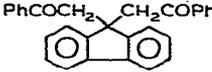
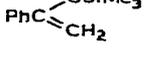
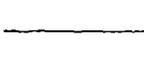
SYNTHÈSE DE CÉTONES  $\alpha,\beta$ -ÉTHYLENIQUES À PARTIR D'ETHERS D'ENOLS SILYLES ET D'ALDÉHYDES CATALYSÉE PAR  $\text{FC}_5^a$ 

Ether d'énol silylé	Aldéhyde	Produit obtenu (Rdt, %)	Condition (h/°C)
 (1 eq.)	 (2 eq.)	 (85)	3/25
	 (2 eq.)	 (90)	6/40
	 (2 eq.)	 (80)	2/80
	 (2 eq.)	 (80)	1/25
 (1 eq.)	 (2 eq.)	 (70)	1/25
 (1 eq.)	 (2 eq.)	 (85)	1/25
 (1 eq.)	 (1 eq.)	 (40)	12/25
 (1 eq.)	 (1 eq.)	$\text{PhCOCH=CHPh}$ (75)	3/25
	 (1 eq.)	$\text{PhCOCH=CH-}$  -Br (95)	1/4/80
	 (1 eq.)	$\text{PhCOCH=CH-}$  (85)	1/6/25
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CHO}$ (1 eq.)	$\text{PhCOCH=CH}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ (65)	1/2/25
 (1 eq.)	 (1 eq.)	$(\text{CH}_3)_3\text{C-C(=O)-CH=CHPh}$ (70)	3/25
	 (1 eq.)	$(\text{CH}_3)_3\text{C-C(=O)-CH=CH-}$  -Br (95)	5/60

<sup>a</sup> 1 g de sel/gramme de silane. Les rendements obtenus sont les rendements en produit isolé après hydrolyse.

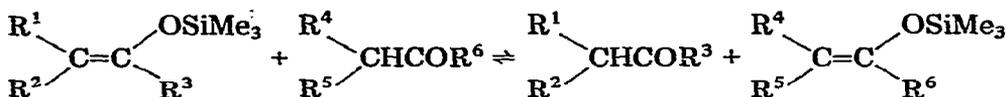
TABLEAU 2

## ADDITION DE CÉTONES SUR DES ÉTHERS D'ÉNOLS SILYLES EN PRÉSENCE DE FCs

Ether d'énol silylé	Cétone	Composé obtenu (Rdt,%)	Conditions (h/°C)
 (1eq.)	 (1eq.)	 (55)	11/60
 (1eq.)	 (1eq.)	 (90)	1/2/80
 (1eq.)	 (1eq.)	 (50)	1/2/100
 (2eq.)	 (1eq.)	 (75)	8/100
 (1eq.)	PhCOPh (1eq.)	Ph <sub>2</sub> C(CH <sub>2</sub> COPh) <sub>2</sub> (15)	1/2/100
 (2eq.)	PhCOPh (1eq.)	Ph <sub>2</sub> C(CH <sub>2</sub> COPh) <sub>2</sub> (25)	8/100

## Réaction avec les cétones

Les cétones se révèlent moins réactives que les aldéhydes vis-à-vis des énoxy-silanes. Les réactions moins rapides nécessitent des températures plus élevées qui favorisent la décomposition de l'énoxy-silane sur le FCs. Il y a donc compétition entre cette décomposition et la réaction avec les cétones. En outre, il est probable qu'avec les cétones énoylisables il se produit une *trans*-siloxylation suivant:



Le mélange réactionnel est donc complexe et les rendements en produits de condensation sont faibles. Nos résultats sont indiqués dans le Tableau 2. Avec la cyclohexanone on obtient le produit de dehydration intracyclique thermodynamiquement le plus stable. Avec la benzophénone et la fluorénone deux molécules d'énoxy-silane interviennent pour former le produit de disubstitution qui est le seul produit isolable. Sa formation peut s'expliquer par desiloxylation in situ du produit de monosubstitution puis réaction de type Michaël d'une deuxième molécule d'énoxy-silane sur la cétone conjuguée ainsi obtenue suivant le schéma:

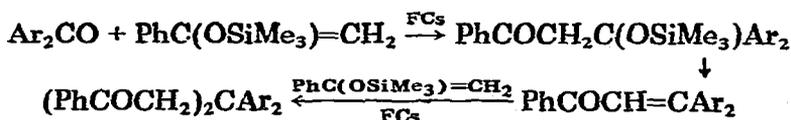
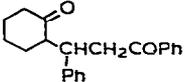
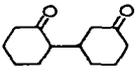
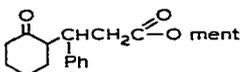
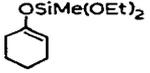
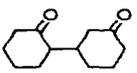
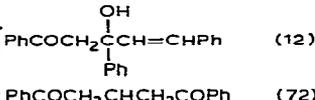
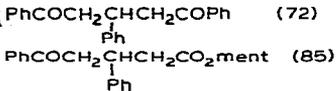
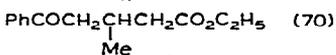
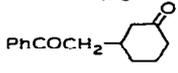
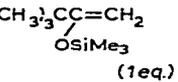


TABLEAU 3

REACTIONS D'ETHERS D'ENOLS SILYLES AVEC DES COMPOSES CARBONYLES  $\alpha,\beta$ -INSATURES EN PRESENCE DE FCs<sup>a</sup>

Ether d'énol silylé	Composé carbonyle $\alpha,\beta$ insaturé	Produit obtenu (Rdt, %)	Condition (h/°C)
 (1eq.)	PhCH=CHCHO (2 eq.)	PhCH=CHCH  (70)	5/25
	PhCH=CHCOPh (1 eq.)	 (80)	1/2/25
	 (2 eq.)	 (40)	1/80
	PhCH=CHC(=O)ment (1eq.)	 (80)	12/100
 (1eq.)	 (2 eq.)	 (40)	1/80
 (1eq.)	PhCH=CHCHO (1 eq.)	PhCOCH=CHCH=CHPh (70)	3/25
	PhCH=CHCOPh (1 eq.)	 (12)	1/2/50
	PhCH=CHC(=O)ment (1eq.)	PhCOCH2  (85)	5/100
	CH3CH=CHC(=O)OC2H5 (1eq.)	PhCOCH2  (70)	3/4/60
	 (1eq.)	PhCOCH2  (55)	4/25
 (1eq.)	PhCH=CHCHO (1eq.)	(CH3)3CCOCH=CHCH=CHPh (65)	5/80

<sup>a</sup> 1 g de FCs par g d'éther d'énol silylé, les rendements obtenus sont les rendements en produits isolés après hydrolyse.

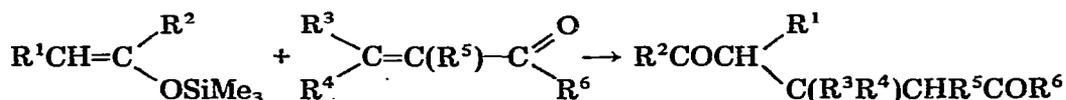
Réactions avec les composés  $\alpha,\beta$  insaturés

L'activation du carbonyle par la double liaison est suffisante pour rendre les réactions plus sélectives. Les résultats obtenus sont indiqués dans le Tableau 3.

Le cinnamaldéhyde se condense dans tous les cas en 1,2 avec de bons rendements. Seule la cétone diénique de deshydratation est obtenue.

Avec les  $\alpha$ -énons, cyclohexenone et benzalacétophénone, nous observons la

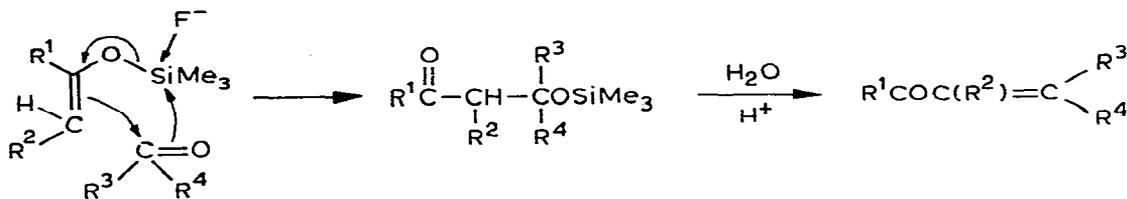
formation largement prédominante du produit d'addition-1,4 donnant les 1,5 dicétones. Ce résultat est analogue à celui obtenu par Mukaiyama [8].



C'est également le produit d'addition-1,4 auquel conduisent dans de bons rendements les esters  $\alpha,\beta$ -insaturés que nous avons étudiés: l'acrylate d'éthyle et le cinnamate de menthyle.

### Discussion

Nous pensons que le sel active l'énoxysilane par coordination anionique rendue possible par une extension de coordination de l'atome de silicium. Cette extension de coordination a été démontrée dans d'autres cas [9-14]. L'intervention d'un intermédiaire pentacoordonné a déjà été invoqué [15]. Nous proposons donc le schéma suivant:



Cette interprétation nous semble plus raisonnable que celle précédemment proposée [6] impliquant la formation de Me<sub>3</sub>SiF et de l'énolate alcalin. La formation de Me<sub>3</sub>SiF, gazeux à la température ordinaire aurait dû provoquer aux températures où nous avons travaillé (de 25 à 100°C) une consommation au moins partielle de sel catalyseur. Cette consommation n'a jamais été constatée.

Notre méthode de catalyse hétérogène basique en présence de sel permet donc la préparation de cétones  $\alpha,\beta$ -insaturées et de produits dicarbonylés-1,5 à partir d'énoxysilanes. Son application est moins générale que l'utilisation de TiCl<sub>4</sub> qui permet en particulier des réactions sélectives sur les cétones [5] ainsi que sur diverses fonctions. Cependant la méthode hétérogène est plus avantageuse que la réaction effectuée en phase homogène avec le fluorure de tétrabutylammonium qui permet seulement la condensation d'aldéhydes [6]. Elle ne s'applique pas aux cétales et est donc complémentaire de la catalyse acide par ZnCl<sub>2</sub> en présence duquel seuls les cétales réagissent dans de bonnes conditions [7]. L'intérêt de notre méthode réside essentiellement dans la facilité des conditions opératoires: les cétones  $\alpha,\beta$ -éthyléniques sont obtenues en une seule étape sans formation intermédiaire de l'aldol. En outre, il est plus pratique de travailler à température ambiante ou même à 100°C qu'à -78°C température en général utilisée en présence de TiCl<sub>4</sub>. Enfin la séparation des produits de la réaction et du sel catalyseur est facile. La récupération de ce sel se fait sans difficulté alors

que le  $\text{TiCl}_4$ , qui doit être utilisé en quantité stoechiométrique, intervient directement dans la réaction et est consommé au fur et à mesure de son avancement.

### Partie expérimentale

Les réactions sont effectuées sous argon et suivies par chromatographie en phase gazeuse (colonne SE 30 de 1.50 m de long). Le mélange réactionnel hétérogène est repris dans de l'éther anhydre, filtré, concentré, hydrolysé (mélange HCl 1 N, acétone). Les produits isolés ont été identifiés à partir de leur spectre RMN, IR et de l'analyse élémentaire. La spectrographie de masse a aussi été utilisée.

Les spectres infrarouge ont été enregistrés sur un spectrographe Perkin—Elmer 257. Les spectres RMN sur appareil Varian EM 390. Les déplacements chimiques sont notés en ppm par rapport au TMS. A côté des  $\delta$  nous indiquons le nombre de protons ( $n\text{H}$ ) correspondant au signal et la nature de ce dernier (s, singulet; d, doublet; t, triplet; q, quadruplet; m, multiplet).

#### Produits de départ

Les triméthylénoxysilanes ont été synthétisés à partir des cétones et du triméthylchlorosilane produit commercial par les méthodes décrites dans la littérature [16]. Les alcoxyénoxysilanes ont été préparés de façon analogue à partir des chloroéthoxysilanes eux-mêmes synthétisés suivant les indications de la littérature: diméthylchloroéthoxysilane [17], méthylchlorodiéthoxysilane [18] chlorotriéthoxysilane par action de la *N*-chlorosuccinimide sur le triéthoxysilane dans le tétrachlorure de carbone.

#### Analyse des produits

Produits d'addition d'aldéhydes aux éthers d'énol silylés:

Dibenzylidène-1,3 cyclohexanone-2: F 115°C (benzène/pentane) (litt. [19] 117°C). IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1670. RMN ( $\delta$ , ppm): 1.7 (2 H, m), 2.95 (4 H, t), 7.4 (10 H, m), 7.8 (2 H, s). Analyse trouvée: C, 87.35; H, 6.58.  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}$  calcd.: C, 87.59; H, 6.56%.

1,3-Bis(4-nitrobenzal)cyclohexanone-2: F 208°C (alcool/chloroforme) (Litt. [20] 207°C). IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{CO})$  1675. RMN ( $\delta$ , ppm): 8.3 (1 H, s), 8.25 (1 H, s), 7.68 (8 H, m), 2.9 (4 H, t), 1.85 (2 H, t). Analyse trouvée: C, 65.65; H, 4.61; N, 7.48.  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}_2$  calc.: C, 65.93; H, 4.39; N, 7.69%.

1,3-Bis(4-bromobenzal)cyclohexanone-2, F 156°C (éther/éther de pétrole) (Litt. [21] 155°C). IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{C}=\text{O})$ : 1660. RMN ( $\delta$ , ppm): 7.5 (10 H, m), 2.9 (4 H, m) 1.8 (2 H, m). Analyse trouvée: C, 55.66; H, 3.70.  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{OBr}_2$  calc.: C, 55.55; H, 3.70%.

1,3-Bis(furanacrylidène)cyclohexanone-2: F 157°C (éther/éther de pétrole) (Litt. [22] 159°C). IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1660. RMN ( $\delta$ , ppm): 7.6 (2 H, s), 7.3 (2 H, d), 6.6 (2 H, d), 6.45 (2 H, q), 3 (4 H, m), 1.9 (2 H, m). Analyse trouvée: C, 75.34; H, 5.56.  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$  calc.: C, 75.59; H, 5.56%.

Méthyl-3 benzylidène-1 cyclohexanone-2: Eb. 140°C/1.5 mmHg. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1680. RMN ( $\delta$ , ppm): 7.3 (6 H, m), 2.1 (7 H, m), 1.1 (3 H, d). Analyse trouvée: C, 84.07; H, 8.07.  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}$  calc.: C, 84.0; H, 8.0%.

Bromochalcone: F 124°C (alcool absolu) (Litt. [23] 123.5°C). IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):

$\nu(\text{C}=\text{O})$  1660. RMN ( $\delta$ , ppm): 7.7 (9 H aromatique, 2 H vinylique, m). Analyse trouvée: C, 62.80; H, 3.92; Br, 27.55.  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{BrO}$  calc.: C, 62.71; H, 3.83; Br, 27.87%.

Furfurylidène acétophénone: Eb. 187°C/11 mmHg. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{CO})$  1685. RMN ( $\delta$ , ppm): 7.9 (3 H, m), 7.4 (5 H, m), 6.6 (1 H, d), 6.4 (1 H, q). Analyse trouvée: C, 78.54; H, 5.44.  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2$  calc.: C, 78;78; H, 5.05%.

2-Nonenophénone: Eb. (Litt. [24] 118–125°C/45 mmHg) IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{CO})$  1710. RMN ( $\delta$ , ppm): 7.9 (2 H, m), 7.4 (5 H, m), 2.9 (2 H, t), 1.2 (11 H, m). Analyse trouvée: C, 82.50; H, 9.28.  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}$  calc.: C, 83.33; H, 9.25%.

Benzylidène pinacolone: Eb. (Litt. [25] 152°C/17 mmHg). IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{CO})$  1685. RMN ( $\delta$ , ppm): 7.4 (7 H, m), 1.2 (9 H, s). Analyse trouvée: C, 82.57; H, 8.61.  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}$  calc.: C, 82.97; H, 8.51%.

Diméthyl-4,4 (bromo-4 phényl-1)pentène-1 one -3. F. 101°C (éthanol) (Litt. [26] 97°C). IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{CO})$  1685. RMN ( $\delta$ , ppm): 7.5 (6 H, m), 1.2 (9 H, s). Analyse trouvée: C, 58.63; H, 5.72; Br, 29.77.  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{BrO}$  calc.: C, 58.42; H, 5.61; Br, 29.96%.

### *Produits d'addition de cétones aux éthers d'énols silylés*

Cyclohexèn-2yl cyclohexanone. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1710. RMN ( $\delta$ , ppm): 2 (17 H, m), 5.3 (1 H, t). Analyse trouvée: C, 80.60; H, 10.05;  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$  calcd.: C, 80.89; H, 10.11%.

Diphénacyl-9,9 fluorène. F 207°C (benzène) (Litt. [27] 204°C). IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{CO})$  1680. Spectre de masse 402. Analyse trouvée: C, 86.11; H, 5.38;  $\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{O}_2$  calc.: C, 86.54; H, 5.55%.

Diphényldiphénacylméthane: F 189°C (hexane) (Litt. [28] 186°C). IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1670. RMN ( $\delta$ , ppm): 7.5 (18 H, m), 4.4 (4 H, s). Spectre de masse 404.

1,3-Bis(cinnamylidène) cyclohexanone-2. F 183°C (Litt. [29] 182°C). IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{C}=\text{O})$ : 1660. RMN ( $\delta$ , ppm): 7.3 (16 H, m), 2.5 (6 H, m). Analyse trouvée: C, 88.08; H, 6.70.  $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}$  calc.: C, 88.34; H, 6.74%.

(Oxo-3 diphényl-1,3 propyl-2) cyclohexanone: F 140°C (éther/éther de pétrole) (Litt. [8] 132°C). IR ( $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1680 et 1710. RMN ( $\delta$ , ppm): 7.5 (10 H, m), 2.1 (12 H, m). Spectre de masse 306. Analyse trouvée: C, 81.83; H, 7.28.  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_2$  calc.: C, 82.32; H, 7.33%.

Bicyclohexyl-1,1' dione-2,3': F 195°C (éther de pétrole/benzène). IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1710. RMN ( $\delta$ , ppm): massif centré sur 1.75 ppm aucun pic après 2.5 ppm. Analyse trouvée: C, 74.38; H, 8.51.  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$  calc.: C, 74.23; H, 9.08%. DNP \*: 235° (alcool) Litt. [30] 235°.

Phényl-3 cyclohexyl-3 (one-2') propanoate de menthyle. F 150°C. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1700. RMN ( $\delta$ , ppm): 7.15 (5 H, m), 4.4 (1 H, m), 3.5 (2 H, m), 1.5 (28 H, m). Analyse trouvée: C, 78.45; H, 9.24.  $\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{O}_3$  calc.: C, 78.12; H, 9.37%.

Diphényl-1,5 pentadienone-1: F 100°C (alcool). IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1670. RMN ( $\delta$ , ppm): 7.4 (14 H, m). Analyse trouvée: C, 87.12; H, 5.90.  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}$  calc.: C, 87.17; H, 5.98%.

Triphényl-1,3,5 pentène-1 ol-3 one-5: F 247°C (alcool/acétone). IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{OH})$  3440,  $\nu(\text{CO})$  1670. RMN ( $\delta$ , ppm): 7.5 (2 H, d), 7 (15 H, m), 4.2 (2 H,

\* DNP = dinitro-2,4-phényl hydrazone.

m). Analyse trouvée: C, 83.94; H, 5.99.  $C_{23}H_{20}O_2$  calc.: C, 84.14; H, 6.09%.

Triphényl-1,3,5 pentanedione-1,5: F 81°C (éthanol). Litt. [31] 83°C. IR ( $cm^{-1}$ ):  $\nu(CO)$  1670. RMN ( $\delta$ , ppm): 7.3 (15 H, m), 4.1 (1 H, t), 3.4 (4 H, q). Analyse trouvée: C, 83.83; H, 6.15.  $C_{23}H_{20}O_2$  calc.: C, 84.14; H, 6.09%.

Oxo-5 diphenyl-3,5 pentanoate de menthyle: F 94°C (éthanol). IR ( $cm^{-1}$ ):  $\nu(CO)$  1725, 1690. RMN ( $\delta$ , ppm): 7.35 (10 H, m); 4.5 (1 H, m), 3.8 (1 H, m), 3.25 (2 H, d), 2.65 (2 H, d), 1 (18 H, m). Analyse trouvée: C, 79.23; H, 8.41.  $C_{27}H_{34}O_3$  calc.: C, 79.80; H, 8.37%.

Phényl-1 (cyclohexanone-3 yl)-2 éthanone (Litt. [8]). IR ( $cm^{-1}$ ):  $\nu(CO)$  1680; 1720. RMN ( $\delta$ , ppm): 7.5 (5 H, m), 2.9 (2 H, d), 1.9 (9 H, m). Analyse trouvée: C, 77.50; H, 7.43.  $C_{14}H_{16}O_2$  calc.: C, 77.77; H, 7.40%.

Diméthyl-2,2 phényl-7 heptadiène-4,6-one 3: F 61°C (éthanol) (Litt. [32] 60°C). IR ( $cm^{-1}$ ):  $\nu(CO)$  1675. RMN ( $\delta$ , ppm): 7.3 (5 H, m), 6.65 (4 H, m), 1.2 (9 H, s). Analyse trouvée: C, 84.23; H, 8.50.  $C_{15}H_{18}O$  calc.: C, 84.11; H, 8.41%.

Méthyl-3 phényl-5 pentanoate d'éthyle-one 5. IR ( $cm^{-1}$ ):  $\nu(CO)$  1735 et 1690 RMN ( $\delta$ , ppm): 7.7 (5 H, m), 4.1 (2 H, q), 2.5 (5 H, m), 1.15 (3 H, t), 1 (3 H, d). Analyse trouvée: C, 71.59; H, 7.53.  $C_{14}H_{18}O_3$  calc.: C, 71.79; H, 7.69%.

## Bibliographie

- 1 J. Boyer, R.J.P. Corriu, R. Perz et C. Reye, *J. Organometal. Chem.*, 148 (1978) C1.
- 2 J. Boyer, R.J.P. Corriu, R. Perz et C. Reye, *J. Organometal. Chem.*, 157 (1978) 153.
- 3 J. Boyer, R.J.P. Corriu, R. Perz et C. Reye, *J. Organometal. Chem.*, 172 (1979) 143.
- 4 T. Mukaiyama, K. Narasaka et K. Banno, *Chem. Lett.*, (1973) 1011.
- 5 T. Mukaiyama, F. Banno et K. Narasaka, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 7503.
- 6 R. Noyori, K. Yokoyama, J. Sabata, I. Kuwajima, E. Nakamura et M. Sehimizu, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 1265.
- 7 P. Chabardes, Communication privée.
- 8 K. Narasaka, K. Soai, Y. Aikawa et T. Mukaiyama, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 49 (1976) 779.
- 9 R.J.P. Corriu et M. Leard, *Chem. Commun.*, (1971) 1086.
- 10 R. Corriu et M. Henner, *J. Organometal. Chem.*, 74 (1974) 1.
- 11 R.J.P. Corriu, F. Larcher et G. Royo, *J. Organometal. Chem.*, 129 (1977) 299.
- 12 R.E. Vasylishen, G.S. Birdi et A.F. Jansen, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 3054.
- 13 D.P. Graddon et B.A. Rana, *J. Organometal. Chem.*, 136 (1977) 315.
- 14 R. Corriu, G. Dabosi et M. Martineau, *Chem. Commun.*, (1977) 649.
- 15 M. Deneux, I.C. Akhrem, D.V. Avetissian, E.I. Myssof et M.E. Volpin, *Bull. Soc. Chim. France*, (1973) 2638.
- 16 H.O. House, L.I. Czuba, M. Gall et H.D. Olmstead, *J. Org. Chem.*, 34 (1969) 2324.
- 17 L.M. Shorr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76 (1954) 1390.
- 18 L.W. Breed, W.J. Haggerty et F. Baiocchi, *J. Org. Chem.*, 25 (1960) 1623.
- 19 H. Vorlander et W. Kreuze, *Ber.*, 59 (1926) 2082.
- 20 V. Wallach, *Chem. Zentralblatt*, 1 (1908) 639.
- 21 C.E. Garland et E. Emmet Reid, *J. Amer. Chem. Soc.*, 47 (1925) 2333.
- 22 Ch. Chao-Tung, Y. Tu-Hsvan, Ch. Sunmao et M. Eng-Chun, *Bull. Inst. Chem. Acad. Sinica*, 16 (1969) 1; *Chem. Abstr.*, 72 (1970) 90164v.
- 23 H. Weygand, *Ann. Chem.*, 459 (1927) 118.
- 24 N.A. Portnoy, C.I. Morrow, M.S. Chatliha, J.C. Williams et A.M. Aguiar, *Tetrahedron.Lett.*, 13 (1971) 1401.
- 25 J. Colonge et J. Grenet, *C.R. Acad. Sci. (Paris)* 234, (1952) 118.
- 26 V.I. Savin et Yu.A. Kitaev, *Zh. Org. Khim.*, 9 (1973) 1101.
- 27 P. de Carvalho, *Ann. Chim.*, 11 (1935) 449.
- 28 Ch. Dufraisse et P. de Carvalho, *Bull. Soc. Chim. France*, 3 (1936) 882.
- 29 R. Cornubert et H.G. Eggert, *Bull. Soc. Chim. France*, (1954) 531.
- 30 Y. Michiko, *Chem. Lett.*, (1975) 89.
- 31 J.P. Montillier et J. Dreux, *Bull. Soc. Chim. France*, (1969) 3638.
- 32 G.R. Ames et W. Davey, *J. Chem. Soc.*, (1956) 3001.