

*Journal of Organometallic Chemistry*, 166 (1979) 87-100  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ACTION D'ORGANOMETALLIQUES AROMATIQUES SUR LES NITRILES OXYGENES  
 $RO-(CH_2)_n-CN$ . REACTIONS DE CYCLISATION

G.P. AXIOTIS, R. GAUTHIER et M. CHASTRETTE ▼

Laboratoire de Chimie Organique Physique, E.R.A. n°689, Université Claude  
 Bernard Lyon I, 43 Boulevard du 11 Novembre 1918, 69621 Villeurbanne (France).

(Reçu le 9 novembre 1978)

SUMMARY

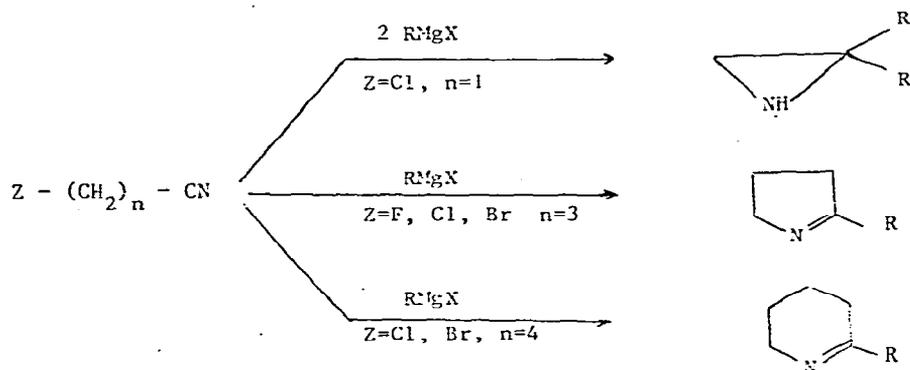
The reaction between organometallic reagents  $C_6H_5M$  ( $M = MgBr, Li$ ) and nitriles  $RO-(CH_2)_n-CN$  ( $R = alkyl, phenyl$ ;  $n=3$  to 5) was studied. Its evolution depends on the reaction temperature. In refluxing ether, only the monoaddition ketone is obtained with good yields. If the reaction mixture is subsequently heated in refluxing xylene the intermediate ketiminate leads to intramolecular cyclization reactions by substitution of the  $RO-$  group with formation of nitrogen-containing heterocycles and of phenylcycloalkylketones. The yields depend on the quantity of organometallic reagent, on the character of "good leaving group" of  $RO-$ , on the nature of organometallic reagent and on the value of  $n$ .

RESUME

L'étude de l'action d'organométalliques  $C_6H_5M$  ( $M = MgBr, Li$ ) sur les nitriles du type  $RO-(CH_2)_n-CN$  ( $R = alkyle, phényle$ ;  $n = 3 \text{ à } 5$ ) a été effectuée. La réaction peut évoluer de diverses façons selon la température. Au reflux de l'éther, seule la cétone de simple addition est obtenue avec de bons rendements. Lorsque les mélanges réactionnels sont chauffés au reflux du xylène, des réactions de cyclisation intramoléculaire ont lieu par substitution du groupe  $RO-$  au niveau du cétiminate et donnent des hétérocycles azotés et des cycloalkylphénylcétones. Les rendements en chacun de ces produits dépendent de la quantité d'organométallique employé, du caractère nucléofuge du groupe  $RO-$ , de la nature de l'organométallique et de la valeur de  $n$ .

L'addition d'une mole d'organométallique  $R'M$  sur une mole de nitrile  $RCN$  conduit intermédiairement à un cétimate  $RR'C=NM$ . Ce dernier peut conduire à des réactions de cyclisations diverses lorsque la chaîne  $R$  possède un groupement nucléofuge, en particulier un atome d'halogène.

Sous l'action d'organomagnésiens, les nitriles  $\alpha$ -chlorés fournissent des aziridines [1], les nitriles  $\beta$ -chlorés donnent des goudrons après formation intermédiaire d'acrylonitrile [2], tandis que les nitriles  $\gamma$ -halogénés et  $\delta$ -halogénés fournissent des alkyl-2 pyrrolines- $\Delta^1$  [3] et des alkyl-2 tétrahydro-3,4,5,6 pyridines [4] respectivement (schéma 1), selon un mécanisme qui correspond à une substitution intramoléculaire.



Les  $\alpha$ -aminonitriles réagissent avec les organométalliques soit par simple addition sur le groupe nitrile, soit par substitution de ce groupe nitrile en formant des amines [5]: les  $\beta$ -aminonitriles, comme les  $\beta$ -chloronitriles, fournissent aussi des goudrons [2a]. Les  $\gamma$ -aminonitriles enfin, traités avec des organomagnésiens, conduisent aux cétones de simple addition [6]. Aucune cyclisation n'est signalée dans ce cas, même à reflux du toluène [6a].

Pour notre part, nous avons étudié les nitriles possédant un groupe nucléofuge alkoxy. Nous avons ainsi montré que les  $\alpha$ -alkoxynitriles traités par des organométalliques peuvent fournir dans certains cas des dialkyl-2,2 aziridines et nous avons précisé le mode de formation de ces produits [7,8]. De même nous avons montré dans une note préliminaire [9], que les nitriles de type  $RO-(CH_2)_n-CN$  ( $n=3$  et  $5$ ) traités par le bromure de phénylmagnésium à reflux du xylène, conduisent à des phényl-2 pyrrolines- $\Delta^1$  ( $n=3$ ) et à des cycloalkylphénylcétones ( $n=3$  et  $5$ ).

Cet article présente une étude des réactions entre les nitriles de type  $\text{RO}-(\text{CH}_2)_n - \text{CN}$  ( $\text{R} = \text{alkyle, phényle}$  ;  $n = 3 \text{ à } 5$ ) et les organométalliques  $\text{C}_6\text{H}_5\text{M}$  ( $\text{M} = \text{MgBr}$  et  $\text{Li}$ ). Nous étudions plus précisément l'influence sur l'évolution de ces réactions du réactif organométallique, de la valeur de  $n$  et de la nature du groupe  $\text{RO}$  du nitrile de départ.

## RÉSULTATS

### Alkoxy (ou phénoxy)-4 butanenitriles (Tableau 1)

Nous avons fait agir des organométalliques  $\text{C}_6\text{H}_5\text{M}$  sur les nitriles  $\text{RO}-(\text{CH}_2)_3 - \text{CN}$  ( $\text{R} = \text{éthyle, phényle}$ ) à différentes températures. Lorsque la réaction est effectuée à reflux de l'éther, seule la cétone d'addition est obtenue, avec de très bons rendements (réactions 1 à 3).

Lorsque les mélanges réactionnels sont ensuite portés au reflux du xylène, de nouveaux produits apparaissent à côté de la cétone de simple addition. Ces produits qui ne présentent plus dans leur structure le groupe  $\text{RO}-$  du nitrile de départ sont la phényl-2 pyrroline- $\Delta^1$  et la phénylcyclopropylcétone. Dans des conditions de réaction comparables, le phénoxy-4 butanenitrile conduit aux produits cycliques avec des rendements supérieurs à ceux obtenus avec l'éthoxy-4 butanenitrile, les quantités de cétone d'addition étant plus faibles (réactions 4,5 ; 7,8 ; 9,10).

La formation de la phénylcyclopropylcétone est favorisée lorsque la quantité d'organométallique augmente, au détriment de la cétone d'addition et de la pyrroline (réactions 4 à 10).

Le phényllithium, utilisé à reflux du xylène, entraîne la formation de quantités importantes de goudrons (réactions 11 à 14).

### Méthoxy (ou phénoxy)-5 pentanenitrile

Le schéma suivant résume les résultats obtenus :

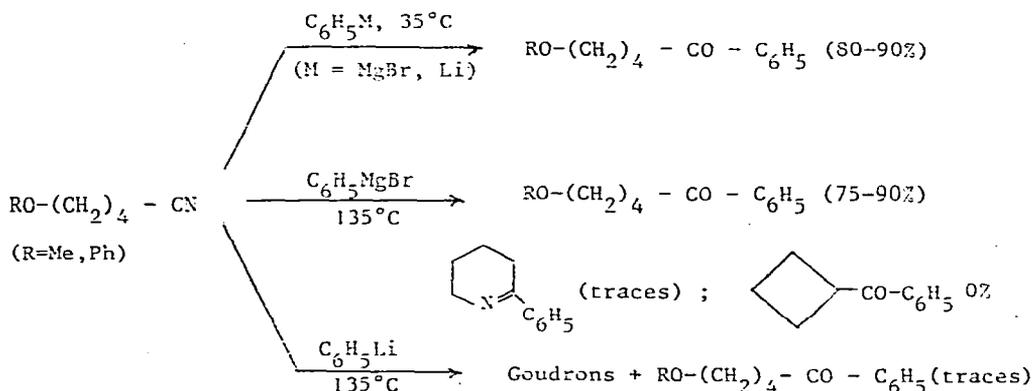
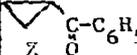
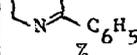


TABLEAU 1 : Action d'organométalliques  $C_6H_5M$  sur 1 mole de nitrile  $RO-(CH_2)_3-CN$ 

R =	Réaction N°	$C_6H_5M$	Conditions de réaction▼	$RO-(CH_2)_3-\overset{\overset{O}{  }}{C}-C_6H_5$ %	 %	 %
$C_2H_5^-$	1	$C_6H_5MgBr$	35°C, 10h	90	-	-
	2	$C_6H_5Li$	35°C, 10h	75	-	-
$C_6H_5^-$	3	$C_6H_5MgBr$	35°C, 10h	89	-	-
$C_2H_5^-$	4	$C_6H_5MgBr$	135°C, 15h	34	16	31
$C_6H_5^-$	5		135°C, 3h	traces	40	56
	6	135°C, 3h + 1 mole de $C_6H_5OMgBr$	15	-	63	
$C_2H_5^-$	7	$C_6H_5MgBr$	135°C, 15h	28	47	11
$C_6H_5^-$	8 <sup>a)</sup>		135°C, 3h	traces	50	5
$C_2H_5^-$	9	$C_6H_5MgBr$	135°C, 15h	10	65	5
$C_6H_5^-$	10 <sup>a)</sup>		135°C, 3h	traces	67	traces
$C_2H_5^-$	11 <sup>b)</sup>	$C_6H_5Li$	135°C, 15h	24	12	6
$C_6H_5^-$	12 <sup>b)</sup>		135°C, 3h	traces	45	traces
$C_2H_5^-$	13 <sup>b)</sup>	$C_6H_5Li$	135°C, 15h	traces	32	11
$C_6H_5^-$	14 <sup>b)</sup>		135°C, 3h	traces	traces	traces

▼ Toutes les condensations du nitrile sur l'organométallique ont été effectuées à 35°C puis les réactions ont été traitées comme indiqué. Les rendements concernent des produits purs isolés et sont calculés à partir du nitrile de départ.

a) Nous obtenons 17% (réaction 8) et 20% (réaction 10) de diphényl-2,2 pyrrolidine

b) Ces réactions donnent des quantités importantes de goudrons.

A reflux de l'éther le bromure de phénylmagnésium et le phényllithium fournissent la cétone d'addition avec des bons rendements.

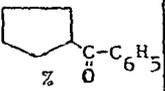
A 135°C, les cyclisations qui conduiraient à la phényl-2 tétrahydro-3,4,5,6 pyridine et à la cyclobutylphénylcétone n'ont lieu ni lorsque nous utilisons le bromure de phénylmagnésium (simple addition), ni avec le phényllithium (formation pratiquement exclusive de goudrons).

Phénoxy-6 hexanenitrile (Tableau 2)

Dans ce cas aussi la réaction s'arrête au stade de la monoaddition lorsque nous travaillons au reflux de l'éther (réaction 15). En poursuivant la réaction dans le xylène à reflux, nous observons l'apparition de la cyclopentylphénylcétone dont la formation est favorisée par un excès d'organométallique (réactions 16 à 19). La formation du produit cyclique azoté (qui serait, ici, à sept chaînons) n'a pas été observée.

Le phényllithium ne donne pas de goudrons, contrairement aux cas précédents. Il donne de meilleurs rendements en cétone cyclique que le bromure de phénylmagnésium et en un temps bien plus court (réactions 16,18 et 17,19)

TABLEAU 2 : Action d'organométalliques  $C_6H_5M$  sur 1 mole de nitrile  $C_6H_5O-(CH_2)_5-CN$

$C_6H_5M$	Réaction N°	Conditions de réaction ▼	$C_6H_5O-(CH_2)_5-CO-C_6H_5$ %	 %
1 $C_6H_5MgBr$	15	35°, 10h	90	-
1 $C_6H_5MgBr$	16	135°C, 15h	65	17
3 $C_6H_5MgBr$	17	135°C, 15h	15	67
1 $C_6H_5Li$	18	135°C, 3h	48	32
3 $C_6H_5Li$	19	135°C, 3h	10	72

▼ Toutes les condensations du nitrile sur l'organométallique ont été effectuées à 35°C puis les réactions ont été traitées comme indiqué.

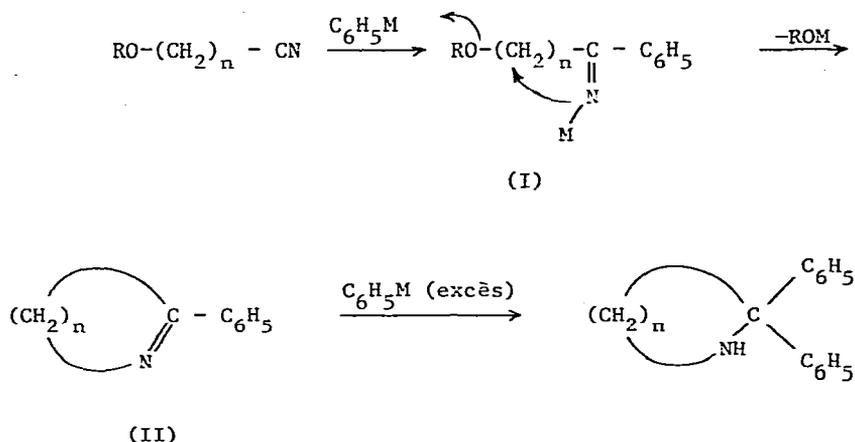
Les rendements indiqués concernent des produits purs isolés et sont calculés à partir du nitrile de départ.

DISCUSSION

A côté de la cétone de simple addition qui provient de l'hydrolyse du cétiminate intermédiaire (I), nous observons la formation d'hétérocycles azotés insaturés (II) et de cycloalkylphénylcétones (III).

1) Hétérocycles azotés (II)

La cyclisation du cétiminate (I) conduit à ces hétérocycles (Schéma 2) par élimination d'une molécule d'alcoolate :

Schéma 2

Or les hétérocycles azotés (II) présentent une insaturation  $>\text{C}=\text{N}$ -susceptible de réagir à nouveau avec une mole d'organométallique pour conduire à une amine secondaire après hydrolyse (Schéma 2). Avec un excès de bromure de phénylmagnésium cette addition sur l'imine cyclique est effectivement observée (réactions 8 et 10). Nous avons par ailleurs vérifié que l'action du bromure de phénylmagnésium en excès sur la phényl-2 pyrroline- $\Delta^1$  à reflux du xylène conduit bien à la diphényl-2,2 pyrrolidine. Le rendement obtenu est de 50% environ, tandis qu'une quantité importante de pyrroline n'ayant pas réagi a été mise en évidence.

Par contre, avec le phényllithium et dans les mêmes conditions que précédemment, nous obtenons exclusivement des goudrons.

2) Cycloalkyl phénylcétones (III)

Ces cétones (III) sont obtenues avec  $n=3$  et  $5$ , mais pas dans le cas où  $n=4$ . Elles se forment en quantités importantes même lorsqu'un seul

équivalent d'organométallique est utilisé par rapport au nitrile de départ (réactions 4,5 ; 11,12 et 16,18). Il est évident que ces cétones ne proviennent pas d'un cycloalkanenitrile se formant après déprotonation selon le schéma 3 :

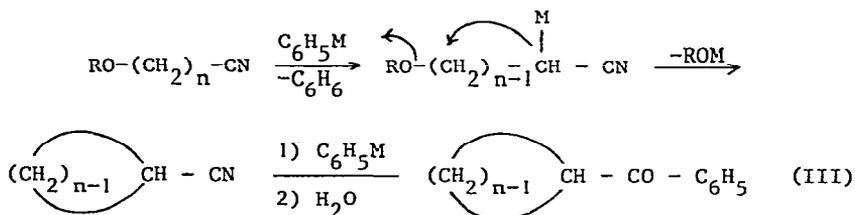


Schéma 3

En effet, déjà dans l'éther, le nitrile de départ donne le cétiminate d'addition (I) avec de bons rendements (réactions 1,2,3 et 15) et la réaction de déprotonation est très limitée. Les cétones (III) proviendraient donc d'une cyclisation du cétiminate (I) lors du chauffage, selon le schéma 4.

Ce schéma explique bien que lorsque le nombre de moles d'organométallique augmente, le rendement en cétone (III) augmente, la déprotonation étant favorisée dans ce cas.

Par contre il n'explique pas que lorsqu'une quantité équimoléculaire d'organométallique par rapport au nitrile est employée, le rendement en cétone (III) est déjà important (réactions 4,5 ; 11,12 et 16,18). Puisque le réactif organométallique est consommé pour la formation du cétiminate (I), il faut supposer que la déprotonation de celui-ci est faite soit par l'alcoolate libéré dans le milieu soit par une autre molécule de cétiminate (auto-déprotonation).

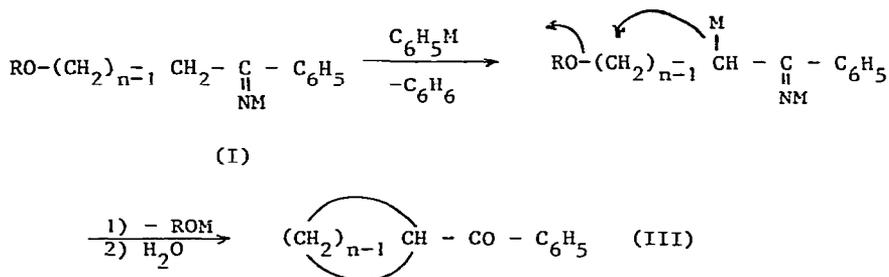


Schéma 4

Dans l'hypothèse où l'alcoolate ROM provoque la déprotonation, selon un schéma analogue au schéma 4, nous devrions observer une augmentation du ren-

dement en cétone (III) quant un excès d'alcoolate est ajouté dans le milieu (réaction 6). Or, il ne se forme pas de phénylcyclopropylcétone dans cette réaction. Nous excluons donc cette hypothèse.

L'autodéprotonation du cétiminate (I) explique en revanche bien ces résultats : une molécule de cétiminate (I) en déprotone une autre selon le schéma 5 :

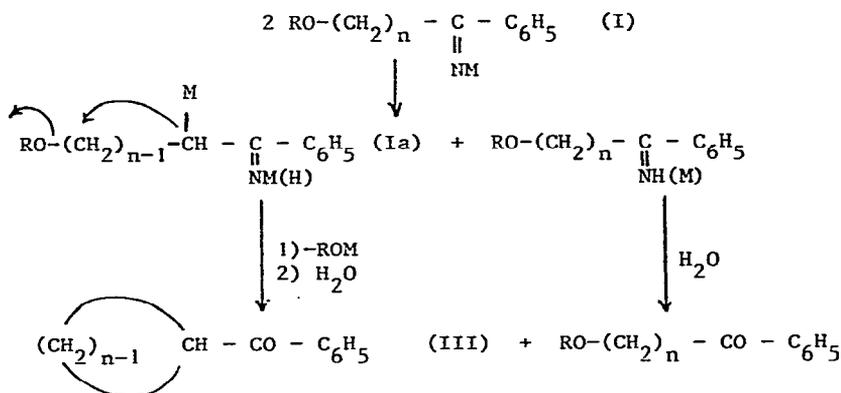


Schéma 5

Ce schéma est compatible avec le fait que l'excès d'organométallique favorise l'obtention de la cétone (III). En effet, plus la quantité d'organométallique employé est grande, plus la forme  $\alpha$ -métallée (Ia) du cétiminate est favorisée. Il est appuyé par les observations de CUVIGNY et NORMANT [10] qui, en traitant un nitrile  $\text{RR}'\text{CH-CN}$  par un équivalent d'organomagnésien, observent une autodéprotonation du cétiminate mise en évidence par alkylation. En admettant ce schéma il est en outre possible de supposer que le phénate ajouté dans la réaction 6 empêche cette autodéprotonation, ce qui explique l'absence de phénylcyclopropylcétone.

Nous venons d'examiner les mécanismes de formation des produits obtenus lors de l'action d'organométalliques  $\text{C}_6\text{H}_5\text{M}$  sur les nitriles  $\text{RO}-(\text{CH}_2)_n-\text{CN}$ , ainsi que l'influence de la quantité de ces organométalliques sur les rendements respectifs en ces produits. Or, les proportions des produits formés sont influencées par d'autres facteurs, notamment la nature du groupe Z du nitrile de départ et la nature du métal.

### 3) Influence du groupe Z

La nature du groupe Z joue un rôle important en ce qui concerne aussi bien la facilité que l'orientation de la réaction de cyclisation :

Avec le phénoxynitrile ( $Z = \text{phénoxy}$ ) les rendements de cyclisation sont élevés et on détecte seulement des traces de cétone d'addition. Pour les mêmes réactions avec l'alkoxynitrile ( $Z = \text{alkoxy}$ ) les quantités de cétone non transformée sont assez importantes (réactions 4,5 ; 7,8 ; 9,10 et 11,12). D'autre part le temps de chauffage nécessaire est considérablement réduit (3h au lieu de 15h) lorsque  $Z = \text{phénoxy}$ . Ceci est en accord avec le fait que le groupe phénoxy est meilleur partant que les groupes alkoxy.

En comparant les réactions dans des conditions identiques, sur les nitriles  $Z - (\text{CH}_2)_3\text{-CN}$  pour  $Z = \text{alkoxy}$  ou phénoxy, nous constatons que le rapport cyclopropylcétone/pyrroline varie selon la nature de  $Z$ . Ainsi ce rapport est égal à 0,52 pour  $Z = \text{éthoxy}$  (réaction 4), tandis qu'il atteint 0,71 pour  $Z = \text{phénoxy}$  (réaction 5). Le même effet est observé dans le cas des réactions 7,8 et 11,12 ; la formation du cyclopropane semble d'autant plus favorisée que  $Z$  est meilleur nucléofuge.

Cette conclusion n'est certainement pas valable pour tout groupe  $Z$ . En effet le fluoro-4 butanenitrile ( $Z = \text{fluor}$ ) qui réagit à froid avec le bromure de phénylmagnésium donne uniquement la phényl-2 pyrroline- $\Delta^1$  [3f]. Ainsi, bien que le fluorure soit un bon groupe partant dans cette réaction, on n'obtient que le produit hétérocyclique.

Cette différence de comportement nous a amenés à étudier les nitriles  $Z - (\text{CH}_2)_3\text{-CN}$  pour d'autres valeurs de  $Z$  et en particulier pour  $Z = \text{halogène}$ . Les résultats obtenus feront l'objet d'une prochaine publication.

#### 4) Influence de l'organométallique

En ce qui concerne la formation du cétimate (I), nous n'observons que très peu de différence entre le bromure de phénylmagnésium et le phényllithium dans l'éther à reflux (réactions 1 et 2). Par contre, lors de l'élévation de la température, les cétimates de magnésium et de lithium évoluent différemment. Avec le bromure de phénylmagnésium nous obtenons des taux élevés en produits cycliques lorsque  $n=3$ , tandis que pour  $n=4$  la cétone de monoaddition est essentiellement obtenue. Le phényllithium donne dans les deux cas ( $n=3,4$ ) des quantités importantes de goudrons qui pourraient résulter d'une polymérisation des hétérocycles azotés. En effet, nous avons vérifié dans un essai indépendant que la condensation d'un excès de phényllithium sur la phényl-2 pyrroline- $\Delta^1$ , à reflux du xylène, fournit uniquement des goudrons.

Avec  $n=5$ , le seul produit cyclique formé est la phénylcyclopentylcétone. L'hétérocycle azoté, qui aurait sept chaînons, n'est pas observé, probablement pour des questions de stabilité. En conséquence nous n'observons pas non

plus la formation de goudrons ni avec le bromure de phénylmagnésium ni même avec le phényllithium ; les rendements globaux des réactions du tableau 2 sont excellents. Le rendement en phénylcyclopentylcétone est meilleur dans la réaction 18 que dans la réaction 16. (Tableau 2). Ceci met en évidence le fait que le cétimate de lithium s'autodéprotone plus facilement que le cétimate de magnésium.

### CONCLUSION

Les nitriles oxygénés  $RO-(CH_2)_n-CN$  ont un comportement très variable vis-à-vis des organométalliques selon l'éloignement du groupe  $RO-$  par rapport à la fonction nitrile : ainsi pour  $n=1$ , la présence de l'oxygène en  $\alpha$  de la fonction nitrile permet, sous certaines conditions, une double addition conduisant à des amines [8,9] alors que pour  $n=2$ , on obtient intermédiairement de l'acrylonitrile puis des goudrons [2,11].

Nous avons montré dans le présent travail qu'à partir de  $n=3$ , le cétimate résultant d'une simple addition peut conduire à divers produits selon la température de réaction. Alors qu'au reflux de l'éther seule la cétone d'addition est obtenue, le cétimate intermédiaire se cyclise à reflux du xylène, soit directement pour fournir des hétérocycles azotés insaturés ( $n=3$ ), soit après autodéprotonation pour fournir des phénylcycloalkylcétones ( $n=3$  et 5). Les rendements en chacun de ces produits dépendent :

- de la quantité d'organométallique employé, dont l'excès favorise l'obtention de phénylcycloalkylcétone.

- du caractère nucléofuge du groupe  $RO-$  du nitrile de départ : plus  $RO-$  est nucléofuge plus les rendements en produits cycliques sont élevés.

- de la nature de l'organométallique : les organolithiens fournissent des phénylcycloalkylcétones avec de meilleurs rendements que les organomagnésiens ( $n=5$ ), mais par contre, ils sont susceptibles de réagir avec les hétérocycles azotés qui se forment intermédiairement ( $n=3,4$ ) en fournissent des goudrons.

- de la valeur de  $n$  : les phénylcycloalkylcétones sont obtenues avec  $n=3$  et 5 alors que les hétérocycles azotés ne sont obtenus que pour  $n=3$ .

### PARTIE EXPERIMENTALE

#### Réactifs

L'éthoxy-4 butanenitrile a été préparé à partir du propane diol-1,3 selon [12,13]. Le méthoxy-5 pentanenitrile a été préparé à partir du méthoxy-4 bromo-1 butane [13], selon [14]. Tous les autres nitriles de type

$C_6H_5O-(CH_2)_n-CN$  ( $n=3$  à  $5$ ) ont été préparés à partir des dibromures  $Br-(CH_2)_n-Br$  selon [15].

Les organomagnésiens sont préparés dans l'éther selon les conditions habituelles. Nous avons utilisé le phényllithium commercial (Fluka) après dosage acide-base. L'éther éthylique et le xylène nécessaires pour les différentes réactions ont été distillés et stockés sur sodium.

#### Modes opératoires

Toutes les opérations ont été effectuées sous atmosphère d'azote dans un ballon tétacol de 250ml équipé d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant surmonté d'une gaine de chlorure de calcium et d'une ampoule de coulée. Dans le ballon contenant la solution d'organométallique, nous ajoutons goutte à goutte et à reflux du solvant le nitrile dissous dans de l'éther. Nous laissons à reflux jusqu'à ce qu'un prélèvement indique la disparition du nitrile de départ (environ 5 à 10 heures). L'éther est alors distillé et en même temps du xylène est ajouté dans le milieu à une vitesse telle que le volume du milieu réactionnel reste sensiblement constant. Lorsque la température d'ébullition atteint  $135^\circ C$ , nous arrêtons la distillation et continuons le reflux 3 à 15 heures. Après refroidissement à  $0^\circ C$ , nous hydrolysons avec une solution 6N d'acide chlorhydrique et laissons le milieu sous agitation 2 à 3 heures. La solution refroidie à nouveau est rendue fortement alcaline par addition de soude en pastilles. Après extraction et séchage sur sulfate de magnésium, le solvant est évaporé sous vide et le mélange analysé.

Ce mode opératoire a été appliqué dans tous les cas sauf pour les réactions 1,2,3 et 15 qui ont été réalisées dans l'éther à reflux uniquement et dont l'hydrolyse a été faite en milieu acide chlorhydrique.

#### Identification des produits

Tous les produits ont été analysés par C.P.V. à l'aide d'un appareil Intersmat TGC12M à catharomètre (phase stationnaire DEGS ou SE 30, à température de colonne 160 à  $220^\circ C$ , injecteur  $240^\circ C$ , détecteur  $230^\circ C$ ).

Les produits ont été séparés par distillation sur colonne à bande tournante sauf pour les réactions avec les phénoxy-nitriles. Dans ce cas, la distillation n'a fourni que les produits à bas point d'ébullition. Les cétones d'addition ont été isolées à partir du pied de distillation par recristallisation dans l'éthanol. Les produits cycliques azotés ont été comparés avec des échantillons synthétisés par ailleurs selon [3a] et [4] par action du bromure de phénylmagnésium sur les nitriles  $\gamma$  et  $\delta$  chlorés correspondants. La phénylcyclopropylcétone a été comparée avec un échantillon connu préparé selon [16] et la phénylcyclopentylcétone avec un échantillon du commerce (Aldrich).

Les températures sont données non corrigées. Les principales bandes d'absorption en infra-rouge sont données en  $\text{cm}^{-1}$ . Pour les spectres en R.M.N. nous donnons successivement la valeur de  $\delta$  en ppm, la multiplicité du signal, la valeur de l'intégrale et la nature des protons.

(Ethoxy-3 propyl)phénylcétone

Liquide incolore, Eb.  $120-122^\circ\text{C}/3,5 \text{ mmHg}$  ;  $n_D^{20} = 1,5068$ . IR : 3080-3000 ; 1685 ; 1115 . RMN : 1,15 (t,3,CH<sub>3</sub>-) ; 1,95 (m,2,-CH<sub>2</sub>-) ; 3,05 (t,2,-CH<sub>2</sub>CO-) ; 3,45 (m,4,-CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>-) ; 7,55 (m,3,H arom.) ; 8,04 (m,2,H arom. en ortho du -CO-).

(Phénoxy-3 propyl)phénylcétone ■

Solide blanc, P.f.  $63^\circ\text{C}$ . IR : 3080-3000 ; 1685 ; 1250. RMN : 2,20 (q,2,-CH<sub>2</sub>-) ; 3,10 (t,2,-CH<sub>2</sub>CO-) ; 4,00 (t,2,OCH<sub>2</sub>) ; 6,85 (m,5,H arom. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O) ; 7,40 (m,3,H arom.) ; 8,05 (m,2,H arom. en ortho du -CO-). MASSE : 240 3,1% ; 147 100% ; 120 12,5% ; 105 75%.

(Méthoxy-4 butyl) phénylcétone

Liquide incolore, Eb.  $98-100^\circ\text{C}/0,2 \text{ mmHg}$  ;  $n_D^{20} = 1,5145$  (lit. [17])  
Eb.  $162^\circ\text{C}/12 \text{ mm Hg}$  ;  $n_D^{15} = 1,5120$  . IR : 3080-3000 ; 1690 ; 1160. RMN : 1,65 (m,4,-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-) ; 2,90 (m,2,-CH<sub>2</sub>CO-) ; 3,20 (s,3,CH<sub>3</sub>O-) ; 3,35 (t,2,-OCH<sub>2</sub>-) ; 7,40 (m,3,H arom.) ; 7,95 (m,2,H arom. en ortho du -CO-).

(Phénoxy-4 butyl) phénylcétone ■

Solide blanc, P.f.  $69^\circ\text{C}$ . IR : 3090-3000 ; 1690 ; 1250. RMN : 1,85 (m,4,-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-) ; 3,00 (m,2,-CH<sub>2</sub>CO-) ; 3,95 (m,2,-OCH<sub>2</sub>-) ; 6,90 (m,5,H arom. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O) ; 7,40 (m,3,H arom.) ; 7,95 (m,2,H arom. en ortho du -CO-). MASSE : 254 6,7% ; 161 100% ; 105 93%.

(Phénoxy-5 pentyl) phénylcétone

Solide blanc, P.f.  $54^\circ\text{C}$  (lit. [18] P.f.  $55^\circ\text{C}$ ) . IR : 3090-3000 ; 1685 ; 1220. RMN : 1,65 (m,6,-CH<sub>2</sub>-) ; 2,80 (t,2,-CH<sub>2</sub>CO-) ; 3,85 (t,2,-OCH<sub>2</sub>-) ; 6,85 (m,5,H arom. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O-) ; 7,35 (m,3,H arom.) ; 7,85 (m,2,H arom. en ortho du -CO-). MASSE : 268 61,8% ; 175 78,7% ; 105 100%.

■ Microanalyses en accord avec les structures proposées

Phényl-2 pyrroline- $\Delta^1$ 

Liquide incolore, Eb. 63°C/0,1 mmHg (lit. [3a] Eb. 102-104°C/5 mmHg) ;  
 $n_D^{20} = 1,5720$ . IR : 3060-3000 ; 1610 ; 1580. RMN : 1,90 (m,2,-CH<sub>2</sub>-) ; 2,80 (m,2,-CH<sub>2</sub>C=N-) ; 4,05 (m,2,-CH<sub>2</sub>-N=) ; 7,40 (m,3,H arom.) ; 7,95 (m,2,H arom en ortho de >C=N-). MASSE : 145 67% ; 144 20% ; 117 100% ; 105 15% ; 104 10% , 77 25%.

Phényl-2 tétrahydro-3,4,5,6 pyridine

Liquide incolore, Eb. 80°C/0,2 mmHg (lit. [4] Eb. 142-150°C/20 mmHg) ;  
 IR : 3060-3000 ; 1600 ; 1575. RMN : 1,55 (m,4,-CH<sub>2</sub>-) ; 2,35 (m,2,-CH<sub>2</sub>C=N-) ; 3,80 (m,2,-CH<sub>2</sub>-N=) ; 7,35 (m,3,H arom.) ; 7,80 (m,2,H arom. en ortho du >C=N-) ;  
 MASSE : 159 90% ; 158 100% ; 131 22,8% ; 130 27,3% ; 103 91% ; 77 36,4%.

Phénylcyclopropylcétone

Liquide incolore, Eb. 121°C/15 mmHg (lit. [16] Eb. 109°C/10 mmHg) ;  
 $n_D^{20} = 1,5530$ . IR : 3060-3000 ; 1680. RMN : 1,10 (m,4,-CH<sub>2</sub>-) ; 2,65 (m,1, CHCO-) ; 7,55 (m,3,H arom.) ; 8,15 (m,2,H arom. en ortho du -CO-). MASSE : 146 44,3% ; 105 100% ; 69 8,9%.

Phénylcyclopentylcétone

Liquide incolore, Eb. 84°C/0,2 mmHg (lit. [19] Eb. 136-140°C/16 mmHg) ;  
 $n_D^{20} = 1,5424$ . IR : 3080-3000 ; 1680. RMN : 1,75 (m,8,-CH<sub>2</sub>-) ; 3,65 (m,1, CHCO-) ; 7,45 (m,3,H arom.) ; 7,85 (m,2,H arom. en ortho du -CO-). MASSE : 174 28,9% ; 105 100%.

Diphényl-2.2 pyrrolidine

Solide jaunâtre. IR : 3300 (1 bande faible) ; 3090-3000 ; 1240. RMN : 1,85 (m,2,-CH<sub>2</sub>-) ; 2,00 (s,1,-NH-) ; 2,40 (t,2,-CH<sub>2</sub>-C-N) ; 3,00 (t,2,CH<sub>2</sub>-N) ; 7,10 (m,10,H arom.) MASSE : 223 26,5% ; 194 41,2% ; 146 100%.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) M. THEUNIS, Bull. Acad. Roy. Belg., 12 (1926) 785
- (2) a) P. BRUYLANTS et L. MATHUS, Bull. Acad. Roy. Belg., 11 (1925) 636
- b) M.F. SHOSTAKOVSKII, A.S. ATAVIN, V.I. LAVROV et B.A. TROFIMOV, Chem. Abstr., 67 (1965) 32315f

- (3) a) J.B. CLOKE, J. Amer. Chem. Soc., 51 (1929) 1174  
b) L.C. CRAIG, H. BULBROOK et R.M. HIXON, J. Amer. Chem. Soc., 53 (1931) 1831  
c) D.F. STARR, H. BULBROOK et R.M. HIXON, J. Amer. Chem. Soc., 54(1932) 3971  
d) P.J.A. DEMOEN et P.A.J. JANSEN, J. Amer. Chem. Soc., 81 (1959) 6281  
e) P. BRUYLANTS, Bull. Acad. Roy. Belg., (1908) 1011  
f) A.E. KEMPPAINEN, M.J. THOMAS et P.J. WAGNER, J. Org. Chem., 41 (1976) 1294
- (4) R. SALATHIEL, J.M. BURCH et R.M. HIXON, J. Amer. Chem. Soc., 59 (1937) 984
- (5) a) M. CHARPENTIER-MORIZE, H. RIVIERE et B. TCHOUBAR, Bull. Soc. Chim. Fr., (1962) 273  
b) S. SICSIC et Z. WELVART, Bull. Soc. Chim. Fr., (1967) 575  
c) G. CHAUVIERE, B. TCHOUBAR et Z. WELVART, Bull. Soc. Chim. Fr., (1963) 1428  
d) Z. WELVART, C.R. Acad. Sci., 250 (1960) 1870  
e) P. BRUYLANTS, Bull. Acad. Roy. Belg., 10 (1924) 126
- (6) a) J. ATTENBURROW, J. ELKS, B.A. HEMS et K.N. SPEVER, J. Chem. Soc., (1949) 510  
b) F. PETIT, Bull. Acad. Roy. Belg., (1926) 775
- (7) M. CHASTRETTE, G. AXIOTIS et R. GAUTHIER, Tetrahedron Lett., (1977) 23
- (8) R. GAUTHIER, G.P. AXIOTIS et M. CHASTRETTE, J. Organometal. Chem., 140 (1977) 245
- (9) M. CHASTRETTE, G.P. AXIOTIS et R. GAUTHIER, C.R. Acad. Sci., 286 (1978) 679
- (10) T. CUVIGNY et H. NORMANT, Bull. Soc. Chim. Fr., (1968) 4993
- (11) G.P. AXIOTIS, Thèse, Lyon 1978
- (12) A.A. NOYES, Amer. Chem. J., 19 (1897) 766
- (13) E. WERTHEIM, J. Amer. Chem. Soc., 56 (1934) 735
- (14) H. SCHMID, Helv. Chim. Acta, 27 (1944) 134
- (15) C.S. MARVEL et A.L. TATENBAUM, J. Amer. Chem. Soc., 44 (1922) 2645
- (16) W.J. CLOSE, J. Amer. Chem. Soc., 79 (1957) 1455
- (17) H. NORMANT, C.R. Acad. Sci., 231 (1950) 909
- (18) G.G. COKER, C.A. 54 (1960) 18567
- (19) D.H. HEY et O.C. MUSGRAVE, J. Chem. Soc., (1949) 3156