



1 peut être aisément alkylé après un traitement par un équivalent de n butyllithium dans le THF (15mn à  $-50^{\circ}$ ), puis par un léger excès du dérivé iodé choisi <sup>6</sup> à  $0^{\circ}$  (Tableau 1).

L'examen de la réaction en CCM montre la présence d'un composé unique dont le spectre de RMN du proton indique que l'alkylation a lieu uniquement au carbone.

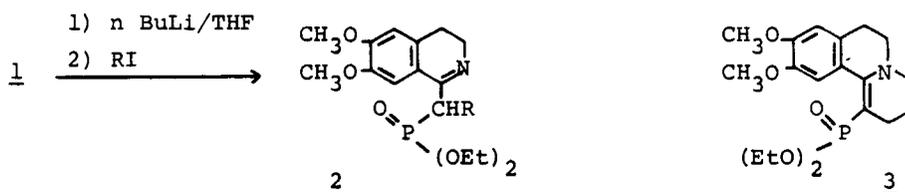


Tableau 1

R <sup>13</sup>	Rdt %	F <sup>o</sup> C	Forme	IR <sup>5</sup>	RMN <sup>4</sup> (CDCl <sub>3</sub> )
CH <sub>3</sub>	85 <u>2</u>	78	imine	1615 C=N abs. de NH	1,55 <u>CH</u> <sub>3</sub> -CH-P (3H, d. de d. J <sub>PH</sub> =19H <sub>z</sub> )
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	83 <u>2</u> huile		énamine imine	3430 NH	0,90 <u>CH</u> <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH (3H,lt)
(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Cl <sup>7</sup>	60 <u>3</u>	116	énamine	1610 C=C	6,54 et 7,80 (2HAr,2s)

1 et 2 sont des mélanges de formes tautomères; cependant 1 cristallise sous la forme énamine et 2 (R=CH<sub>3</sub>) sous la forme imine <sup>8</sup>.

Les carbanions issus de 1 et 2 se condensent ensuite régulièrement sur les aldéhydes et les cétones (Tableau 2). La réaction est conduite dans le diméthoxyéthane en ajoutant l'hydrure de sodium au phosphonate à  $0^{\circ}$ . Après cessation du dégagement gazeux, on ajoute le composé carbonylé et on agite à la température ambiante. On observe la formation d'un précipité gommeux et la disparition du produit de départ (1 à 20 h selon le carbonylé).

La réaction est alors rapidement traitée (hydrolyse suivie d'extraction à l'éther) et parfois les dérivés iminoéthyléniques immédiatement réduits (cas des aldéhydes aliphatiques).

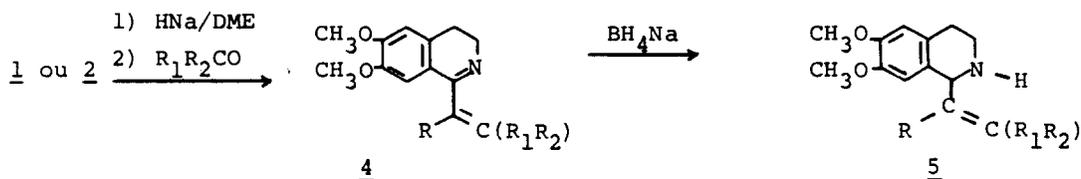
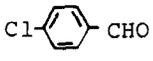
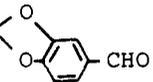
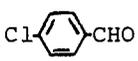


Tableau 2

Carbonylé	R <sup>13</sup>	Rdt % *	F° C	RMN <sup>4</sup> (CDCl <sub>3</sub> )
	H	82 <u>4</u>	(HCl) 202 Litt. <sup>9</sup> 196	7,18 et 7,62 <u>-CH=CH-</u> (2H, système AB, J <sub>AB</sub> =16H <sub>z</sub> )
	H	75 <u>4</u>	136-138	7,05 et 7,42 <u>-CH=CH-</u> (2H, système AB, J <sub>AB</sub> =16H <sub>z</sub> )
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	H	81 <u>4</u>	(ICH <sub>3</sub> ) 211-213 Litt. <sup>10</sup> 205-207	1,69 et 2,18 (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=(6H, 2s)
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-CHO	H	92 <u>5</u>	(HCl) 230-232	4,34 ArCH-N(1H, d); 5,6 <u>-CH=CH-</u> (2H, multi)
	CH <sub>3</sub>	68 <u>4</u>	96-98	2,25 CH <sub>3</sub> -C= (3H, s); 6,80 CH = (1H, s)

\*Après recristallisation

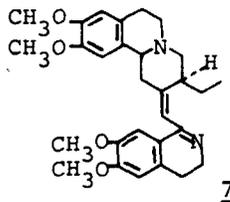
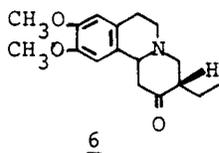
Au départ des aldéhydes et du phosphonate 1, la réaction est stéréosélective et mène principalement aux composés E.

Enfin, l'intérêt synthétique du réactif apparaît clairement dans l'exemple suivant : la cétone 6<sup>11</sup> conduit à 7 avec un rendement brut de 92% (temps de réaction 8 h à 25°).

7 F = 87-88°

RMN<sup>4</sup> 0,75 CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub> (3H, m); 6,12 et 6,22 -CH=C (0,25H et 0,75H, 2s).  
Mélange de deux formes à éthyl axial<sup>12</sup>.

C<sub>29</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> = 476,59 C;H;N (Calc.) : 73,08;7,61;5,88  
(Trouvé) : 72,95;7,62;5,87



Ces réactions sont généralisées aux dérivés de la  $\beta$  carboline.

## BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

- (1) a) M. SHAMMA, "The Isoquinoline Alkaloids", Acad. Press. N.Y. 1972  
b) E.C. TAYLOR et S.F. MARTIN, J. Amer. Chem. Soc., 96, 8095 (1974)  
c) N. KUMAR, P.C. JAIN et N. ANAND, Ind. J. Chem., 13, 285 (1975)  
d) E.M. KAISER et P.L.A. KNUTSON, Tetrahedron Letters, 3583 (1975)
- (2) G. STURTZ, G. LAVIELLE et H. NORMANT, Chemiker Zeitung, 96, 503 (1972)
- (3) On ajoute le mélange équimoléculaire, homovératrylamine et triéthylamine, au bromure de bromacétyle en solution.
- (4) R 32 PERKIN-ELMER 90MHz
- (5) IR KBr ou film PERKIN-ELMER 257
- (6) Solution de n butyllithium dans l'hexane (Merck). L'addition de HMPT au milieu réactionnel ne permet pas de condenser les dérivés bromés dans de bonnes conditions.
- (7) Le iodochloropropane est condensé en présence de deux équivalents de n BuLi et de TMEDA à -5°. Le mélange brut, après disparition du produit de départ puis traitement, est cyclisé totalement en 3 par la soude dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.
- (8) W. NAGATA et Y. HAYASE, J. Chem. Soc. (C), 460 (1969)
- (9) A. BROSSI, H. BESENDORF, B. PELLMONT, M. WALTER et O. SCHNIDER, Helv. Chem. Acta, 43, 1459 (1960)
- (10) R.E. HARMON, B.L. JENSEN, S.K. GUPTA et J.D. NELSON, J. Org. Chem., 35, 825 (1970)
- (11) H.T. OPENSHAW et N. WHITTAKER, J. Chem. Soc., 1449 (1963)
- (12) L'isomère équatorial possède un point de fusion de 137-139° selon N.WHITTAKER, J. Chem. Soc. (C), 94 (1969)
- (13) Tous les composés nouveaux ont fourni des résultats analytiques correspondant à la formule.