

# SUBSTITUTIONS NUCLEOPHILES SUR LES CHLORO-1 CYCLOHEXENES EN PRESENCE DE BASES DANS LE TETRAHYDROFURANNE—II\*

## ETUDE DE CHLORO-1 CYCLOHEXENES SUBSTITUES—MISE EN EVIDENCE DU CYCLOHEXYNE

P. CAUBERE et J. J. BRUNET

Laboratoire de Chimie Organique 1, 1, Rue Grandville—54-NANCY

(Received in France 25 January 1971; Received in the UK for publication 15 March 1971)

**Résumé**—L'action d'amines, amidures et thiolates de sodium sur divers chloro-1 cyclohexènes substitués en présence de la base complexe "tBuONa-NaNH<sub>2</sub>" dans le THF conduit à la formation d'énamines et de thio-ethers d'énols respectivement. Il est montré que l'intermédiaire de ces réactions est un cyclohexyne.

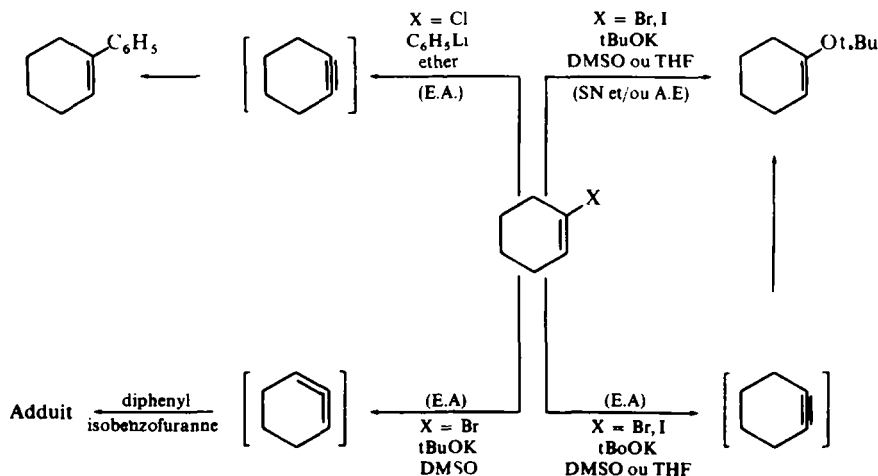
**Abstract**—Amines, amidures and sodium thiolates are condensed with several substituted chloro-1 cyclohexenes in presence of complex base "tBuONa-NaNH<sub>2</sub>" in THF to give enamines and thio-enol ethers respectively. Compelling evidence is given for a cyclohexyne intermediate.

### INTRODUCTION

L'INTERVENTION d'intermédiaires cycloalcyoniques<sup>1</sup> a été mise en évidence lors de l'action, sur le chloro-1 cyclohexène, du phényl lithium à 150°<sup>2,3,4,5</sup> ou du pipéridinyl lithium (pipéridine + C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Li) à 40°<sup>6</sup> dans l'éther.

Par contre, l'existence du cyclohexadiène-1,2 a été démontrée lors de l'action de t.BuOK sur le bromo-1 cyclohexène dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) à 40°.<sup>7</sup>

Enfin, récemment, Corson<sup>8</sup> a étudié la formation de t.Butoxy-1 cyclohexène par

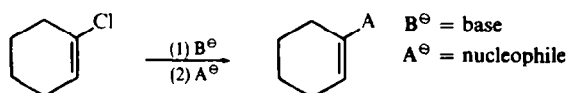


\* Ce mémoire, ainsi que les deux publications précédentes<sup>9,10</sup> font partie d'un travail en vue de la présentation, par Mr J. J. Brunet, d'une thèse de Doctorat d'Etat.

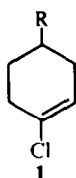
action de *t*.BuOK sur des halo-1 cyclohexènes à 70° au sein du DMSO et du THF. Outre la non réactivité du chloro-1 cyclohexène, il a montré que ces réactions pouvaient faire intervenir plusieurs mécanismes: arrachement de l'hydrogène allylique n'évoluant pas vers la formation de produits de substitution; élimination-addition (intervention du cyclohexyne); substitution directe et/ou addition-élimination.

Nous résumons ces résultats par le schéma ci-dessus.

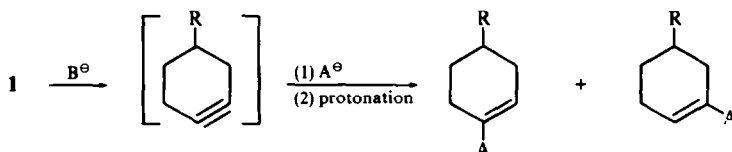
Dans toutes les substitutions nucléophiles rencontrées jusqu'à présent, la base utilisée joue *en même temps* le rôle de nucléophile. Cependant, nous avons antérieurement montré<sup>9, 10</sup> qu'il est possible de réaliser la réaction suivante:



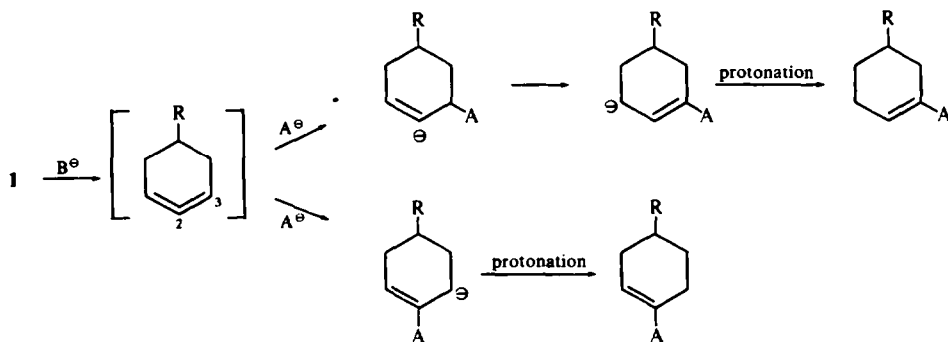
Ce type de condensation, faisant intervenir à la fois une base forte et un nucléophile ne semble pas avoir été étudié dans la littérature et peut, à priori, s'effectuer par divers mécanismes. Nous les illustrons sur un alcoyl-4 chloro-1 cyclohexène 1.



(1) *Elimination-addition: intervention du cyclohexyne*<sup>3, 4</sup>

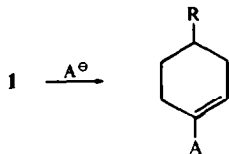


(2) *Elimination-addition: intervention du cyclohexadiène-1,2*

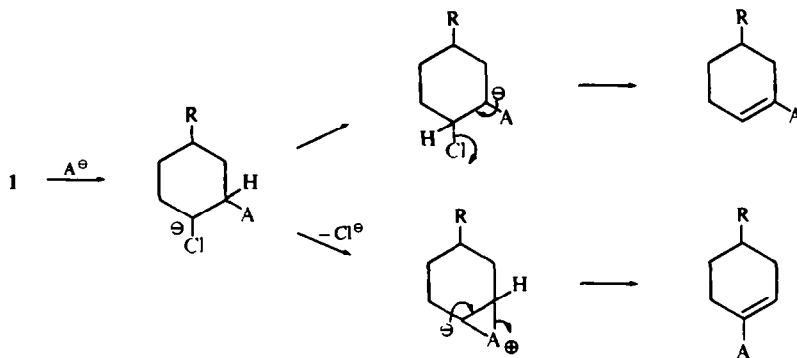


Aucune des attaques sur les carbones  $C_1$ ,  $C_2$  et  $C_3$  n'est à négliger, la réactivité de ces systèmes alléniques n'étant pas connue.<sup>11</sup>

(3) *Substitution nucléophile directe ou addition-élimination*<sup>8</sup>

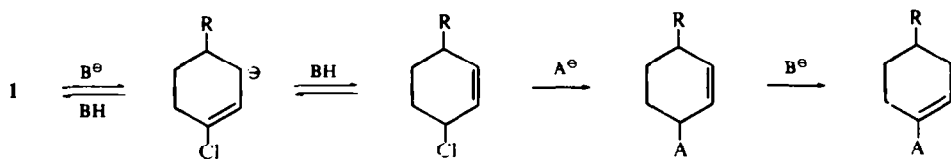


(4) *Addition-élimination inverse*

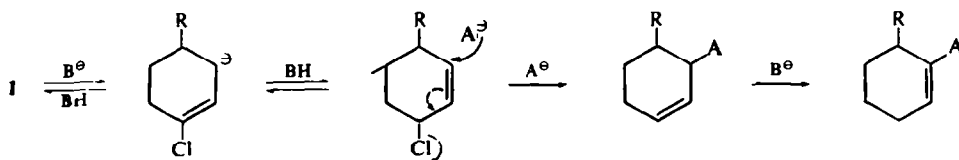


H. G. Viehe<sup>12, 13</sup> a décrit un mécanisme analogue pour l'action de certains nucléophiles sur les halogénures acétyléniques. Nous ne pouvons pas, à priori, écarter celui-ci sur les halogénures vinyliques.

(5) *Isomérisation-substitution  $SN_2$ -isomérisation*<sup>8</sup>



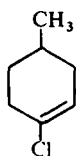
(6) *Isomérisation, substitution ( $SN_2'$ ), isomérisation*<sup>8</sup>



Dans le présent mémoire, nous rapportons l'étude de cinq chloro-1 cyclohexènes substitués dont le comportement devait, à priori, nous permettre de montrer l'intervention éventuelle du cyclohexyne intermédiaire.

Ces dérivés ont été soumis à l'action d'amines, amidures et thiolates de sodium en présence de la base complexe "tBuONa-NaNH<sub>2</sub>"<sup>14</sup> au sein du THF dans les conditions précédemment mises au point.<sup>9</sup>

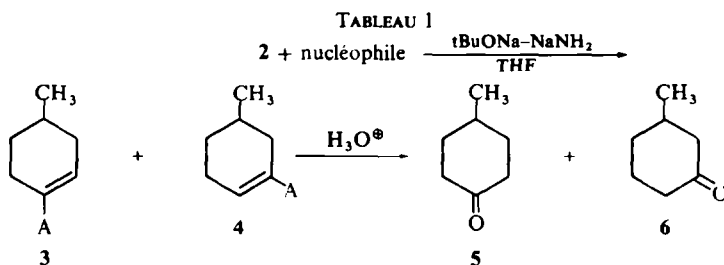
*Etude du méthyl-4 chloro-1 cyclohexène*



2

Ce dérivé, facile à obtenir par action de PCl<sub>5</sub> sur la cyclohexanone correspondante selon Mousseron et Jacquier,<sup>15</sup> devait nous permettre de savoir rapidement si les mécanismes 3 et 5 intervenaient seuls dans nos condensations. Dans ce cas, en effet, il ne devrait se former qu'un seul produit. Notons cependant que le fait qu'une base soit nécessaire à ces condensations<sup>9</sup> semble éliminer, d'ores et déjà, le mécanisme 3.

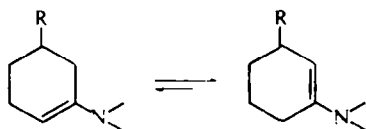
Les résultats obtenus sont réunis dans le Tableau 1.



A; substrat correspondant au nucléophile

No.	Nucléophile	(3 + 4) %	5%	6%
1		65	62	38
2		55	62	38
3	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH	35	58	42
4	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> NH	35	65	35
5	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> )NNa	80	72	28
6	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SNa	35	67	33
7	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SNa	28	75	25
8	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> SNa	35	75	25

Les produits de condensation (3 + 4) ont été identifiés par leurs analyses, spectres IR et RMN. Cependant, cette dernière méthode ne permet pas de doser les proportions d'isomères 3 et 4; en effet, d'une part, les déplacements chimiques des hydrogènes vinyliques sont très voisins, et, d'autre part, il est connu<sup>6</sup> que les enamines d'alcoyl-3 cyclohexanones s'isomérisent très facilement et donnent lieu à un équilibre du type:

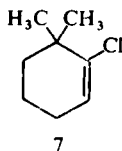


Par contre l'hydrolyse des mélanges (3 + 4) conduit, avec un rendement de l'ordre de 90%, aux cétones 5 et 6. Ces dernières ont été identifiées par comparaison avec des échantillons authentiques et dosées par chromatographie en phase vapeur (cpv).

Les rendements en enamines et thio-ethers d'enol sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus avec le chloro-1 cyclohexène.<sup>9</sup> D'après ces résultats, il est clair que les mécanismes 3 et/ou 5 n'interviennent pas seuls. Par ailleurs, le mécanisme 6 est éliminé du fait que nous n'obtenons pas, par hydrolyse quantitative, de méthyl-2 cyclohexanone.

De plus, il faut remarquer que, si 4 était le seul mécanisme de ces condensations, l'on pourrait s'attendre à des variations de proportions plus importantes que celles constatées lorsque l'on passe d'un nucléophile à l'autre.

#### *Etude du diméthyl-3,3 chloro-2 cyclohexène*



Ce dérivé est également préparé par action de  $\text{PCl}_5$  sur la cétone correspondante, elle-même obtenue par méthylation sélective de la méthyl-2 cyclohexanone.<sup>17, 18</sup>

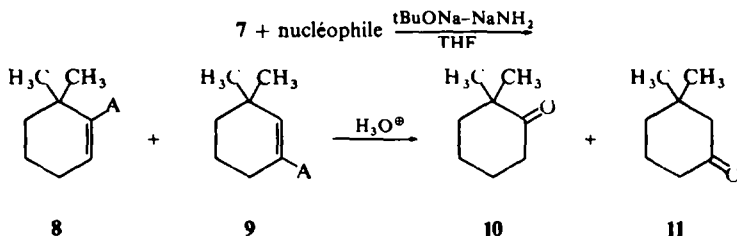
Il est évident que pour ce dérivé, l'intervention du mécanisme 2 est exclue.

Les résultats que nous avons obtenus sont réunis dans le Tableau 2.

Comme précédemment, les mélanges (8 + 9) ont été identifiés par leurs analyses, spectres IR et RMN. Les cétones 10 et 11, obtenues par hydrolyse quantitative sont séparées, identifiées et dosées en cpv. Bien que les déplacements chimiques des hydrogènes vinyliques ne soient pas identiques, le dosage des cétones 10 et 11 est le seul moyen de déterminer les proportions des isomères 8 et 9. En effet, les enamines des dialcoyl-3,3 cyclohexanones donnent lieu à un équilibre du même type que celui précédemment cité.<sup>19</sup>

Il est remarquable de noter que les rendements en (8 + 9) sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus avec les autres dérivés chlorés. Cette observation laisse supposer que le mécanisme 2, impossible pour le dérivé 7, n'intervient pas dans nos condensations.

TABLEAU 2



A: substrat correspondant au nucléophile,

No.	Nucléophile	(8 + 9)%	10%	11%
9		66	15	85
10		50	6	94
11	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{NNa}$	76	7	93
12	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SNa}$	35	55	45
13	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SNa}$	25	55	45
14	$\text{C}_4\text{H}_9\text{SNa}$	35	48	52

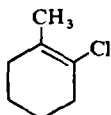
Le mécanisme 6 est éliminé par le fait que nous n'obtenons pas de diméthyl-4,4 cyclohexanone après hydrolyse quantitative des produits de condensation (8 + 9).

D'autre part, l'encombrement stérique des deux méthyls en  $\alpha$  joue un rôle important sur la distribution des isomères 8 et 9. La comparaison des Tableaux 1, 2 et 3 met en évidence, surtout pour les amines, le rôle non négligeable de l'effet stérique.

Par ailleurs, si les mécanismes 3 et 5 intervenaient, l'effet stérique des deux méthyls conduirait à une diminution des rendements globaux, ce qui n'est pas le cas.

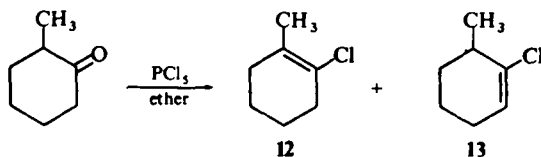
Par contre, les mécanismes 1 et 4 sont compatibles avec ces résultats.

#### Etude du méthyl-2 chloro-1 cyclohexène



12

L'étude de ce dérivé est particulièrement intéressante car tous les mécanismes envisagés peuvent intervenir, à l'exception du seul mécanisme 1. A notre connaissance, 12 n'a jamais été obtenu pur. En effet, l'action de  $\text{PCl}_5$  sur la méthyl-2 cyclohexanone conduit<sup>8, 20</sup> au mélange (12 + 13).

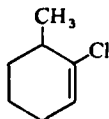


Cependant, si le cyclohexyne intervenait seul dans nos condensations, en traitant le mélange (12 + 13) par la pipéridine en présence de base complexe, nous pouvions espérer obtenir 12 pur, 13 étant transformé en enamine. C'est effectivement ce que nous avons constaté et le dérivé 12 a pu être isolé avec un rendement toutefois assez faible (20%) (Nous donnons ses caractéristiques dans la partie expérimentale).

Ce résultat montre que 12 est beaucoup moins réactif que 13, mais n'exclut pas la formation d'enamine à partir de 12. Pour préciser ce point, nous avons traité 12 seul par la pipéridine et le thiophénate de sodium. Bien que le dérivé chloré ne soit que partiellement récupéré (30%) aucun produit de substitution attendu n'a pu être mis en évidence. Il faut toutefois noter qu'avec la pipéridine, nous avons obtenu une *trace* d'un produit aminé éthylénique. Nous avons montré que l'hydrolyse de ce produit ne conduit ni à la méthyl-2, ni à la méthyl-3 cyclohexanone.

Il semble donc que les produits de condensation n'apparaissent plus dès que l'élimination en cyclohexyne ne peut plus se faire.

#### Etude du méthyl-3 chloro-2 cyclohexène



Nous n'avons jamais pu obtenir le dérivé 13 autrement qu'en mélange avec 12. Cependant, compte-tenu de la non réactivité de ce dernier, tout produit de condensation obtenu à parit du mélange (12 + 13) ne peut provenir que de 13.

Les résultats obtenus sont réunis dans le Tableau 3.

Les mélanges (14 + 15) sont identifiés par leurs analyses, spectres IR et RMN. Les cétones 16 et 17, dosées en cpv, sont séparées et identifiées par comparaison avec des échantillons authentiques.

Les rendements, calculés par rapport au dérivé 13 seul (dosé en cpv dans le mélange de départ), sont tout-à-fait semblables à ceux précédemment obtenus avec les autres dérivés chlorés,

Les résultats obtenus avec le dérivé 12, puis avec le mélange (12 + 13) mettent en évidence l'intervention du cyclohexyne. Ils montrent, en outre, qu'il n'y a pas, dans nos conditions, d'isomérisation 12 → 13.

#### Etude du diméthyl-1,3 chloro-2 cyclohexène

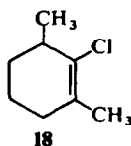
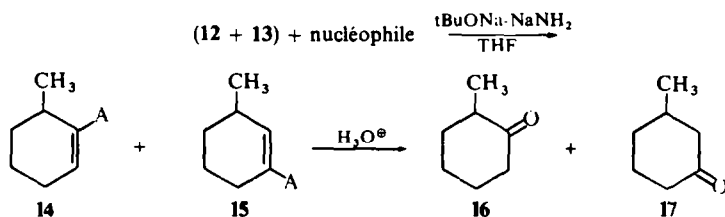


TABLEAU 3



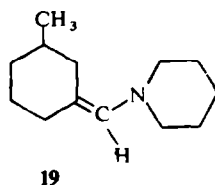
A: substrat correspondant au nucléophile

No.	Nucléophile	(14 + 15)%	16%	17%
15		70	40	60
16		53	50	50
17	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH	36	20	80
18	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> NH	32	20	80
19	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> )NNa	74	40	60
20	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SNa	37	65	35
21	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SNa	25	57	43

Pour confirmer nos observations précédentes avec **12**, nous avons choisi d'étudier le dérivé chloré **18** pour lequel le mécanisme 1 n'est pas possible. Ce dérivé chloré est obtenu, selon la méthode de Kwart et Hoffman, à partir de la cétone correspondante.<sup>21</sup>

Dans nos conditions, le thiophénate de sodium est sans action sur le dérivé **18**. Celui-ci est récupéré à 70% et aucun produit de substitution n'a pu être mis en évidence,

Lorsque **18** est traité par la pipéridine, il ne peut être récupéré qu'à 50%. Nous obtenons 15 à 20% d'un produit dont l'analyse, les spectres IR et RMN semblent indiquer la structure suivante:



L'hydrolyse quantitative conduit à un dérivé carbonylé qui, en raison des très faibles quantités obtenues, n'a pu être identifié. Néanmoins, à la suite d'une étude en cpv, nous pouvons affirmer qu'il ne s'agit pas de la diméthyl-2,6 cyclohexanone. Par ailleurs, aucune amine allylique n'a pu être mise en évidence dans la phase aqueuse



de l'hydrolyse. La formation de ce produit est à rapprocher des traces observées lors de l'étude du dérivé 12,

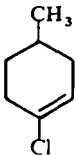
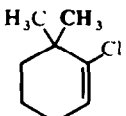
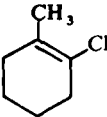
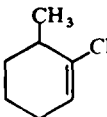
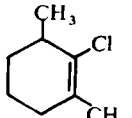
Nous poursuivons actuellement l'étude de cette réaction.

Ces résultats confirment les observations faites avec 12, à savoir que les produits de condensation n'apparaissent plus dès que l'élimination en cyclohexyne ne peut avoir lieu.

### Conclusion sur le mécanisme

Il nous a paru souhaitable, pour tirer une conclusion, de réunir tous les résultats dans le Tableau 4.

TABLEAU 4

Dérivé chloré	Mécanisme					
	1	2	3	4	5	6
	+	+	-		-	-
	+	-	-	+	-	-
	+	-	-	-	-	-
	+	+	-	+	-	-
	+	-	-	-	-	-

Dans celui-ci, les signes + signifient que les résultats obtenus *peuvent* être des arguments en faveur du mécanisme considéré seul, même si celui-ci paraît peu probable. Les signes—signifient que les résultats obtenus sont défavorables.

Les mécanismes 1 et 4 sont les mécanismes qui se détachent de ce tableau. Cependant, si l'on tient compte du fait qu'une base est absolument nécessaire à ces condensations, il apparaît que le mécanisme 4 n'est pas à retenir,

Nos résultats montrent que les produits de condensation obtenus sont certainement formés par attaque du nucléophile sur un cyclohexyne intermédiaire.

Dans le cas du chloro-1 cyclohexène,<sup>9</sup> d'une part, une base est également nécessaire aux condensations, d'autre part, les rendements obtenus sont tout-à-fait du même ordre. De ce fait, nous pensons que les conclusions sur le mécanisme des condensations sur les alcoyl chloro-1 cyclohexènes peuvent être étendues au chloro-1 cyclohexène.

Cependant, nous avons noté que les dérivés chlorés (en particulier ceux pour lesquels l'élimination en cyclohexyne ne peut se faire), sont partiellement détruits, dans nos conditions, en donnant des produits généralement lourds que nous n'avons pas identifiés.

Si l'on tient compte de l'étude très complète de Bottini et Corson,<sup>22</sup> et des travaux de Wittig,<sup>7, 23</sup> il faut conclure que d'autres mécanismes (en particulier 2) peuvent intervenir dans la destruction des dérivés chlorés.

Nous poursuivons nos études sur les effets stériques et électroniques ainsi que sur les effets de solvant, afin de préciser la nature de la "triple liaison" du cyclohexyne. Parallèlement, nous essayons de développer les applications synthétiques de ces condensations; nous pensons, en particulier, pouvoir étendre ces réactions à d'autres nucléophiles.

## PARTIE EXPERIMENTALE

### Indications générales

Les spectres infra-rouge ont été enregistrés sur des spectromètres Perkin-Elmer 137 ou 457 et sont réalisés en film liquide.

Les spectres de RMN ont été enregistrés sur des appareils Varian A60 ou Jeol C60 HL en utilisant le tétraméthylsilane en référence interne. D'une manière générale, ceux-ci sont effectués sans solvant; lorsqu'un solvant a été utilisé, il sera mentionné à côté du déplacement chimique.

Les cpv analytiques ont été réalisées sur des appareils aerograph 1200 ou Girdel 75 CD/PT, colonnes de 2 ou 3 m, support chromosorb W-HMDS, 60/80, imprégné à 10%, les cpv préparatives sur un appareil Carlo-Erba G.V.

Nous utilisons l'amidure de sodium Fluka lavé plusieurs fois avec du THF et finement broyé dans ce solvant.

Les réactions, filtrations et distillations sont effectuées sous atmosphère d'azote R.

### Résultats

*Condensations sur le méthyl-4 chloro-1 cyclohexène Tableau 1.* No. 1: Eb<sub>11</sub> = 112–113°. (Calc. pour C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>N: C, 80.44; H, 11.73; N, 7.82. Tr.: C, 79.67; H, 11.66; N, 7.70%). IR:  $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1645 \text{ cm}^{-1}$ ; RMN:  $\delta\text{H}$  vinylique = 4.50 ppm (massif).

No. 2: Eb<sub>18</sub> = 138–140° (litt<sup>24</sup>; Eb<sub>17</sub> = 138–140°). (Calc. pour C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>NO: C, 72.98; H, 10.50; N, 7.72. Tr.: C, 73.14; H, 10.60; N, 7.59%). IR:  $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1645 \text{ cm}^{-1}$ ; RMN:  $\delta\text{H}$  vinylique = 4.55 ppm (massif).

No. 3: Eb<sub>14</sub> = 84–85°. (Calc. pour C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>N: C, 79.04; H, 12.57; N, 8.37. Tr.: C, 78.96; H, 12.83; N, 8.46%). IR:  $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1640 \text{ cm}^{-1}$ ; RMN:  $\delta\text{H}$  vinylique = 4.40 ppm (massif).

No. 4: Eb<sub>14</sub> = 130–132°. (Calc. pour C<sub>13</sub>H<sub>29</sub>N: C, 80.72; H, 13.00; N, 6.28. Tr.: C, 80.52; H, 12.97; N, 6.31%). IR:  $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1650 \text{ cm}^{-1}$ ; RMN:  $\delta\text{H}$  vinylique: 4.40 ppm (massif).

No. 5: Eb<sub>13</sub> = 143–146°. (Calc. pour C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>N: C, 83.58; H, 9.54; N, 6.96. Tr.: C, 83.08; H, 9.38; N, 6.92%). IR:  $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1650 \text{ cm}^{-1}$ ; RMN  $\delta\text{H}$  vinylique: 5.20 ppm (massif).

No. 6: Eb<sub>15</sub> = 125–127° (fluorescent bleu-violet). (Calc. pour C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>S: C, 76.47; H, 7.84; S, 15.68. Tr.: C, 76.62; H, 8.01; S, 15.30%). IR:  $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1645 \text{ cm}^{-1}$ ; RMN:  $\delta\text{H}$  vinylique = 6.0 ppm (massif).

No. 7:  $E_{b_{13}} = 112-113^\circ$ . (Calc. pour  $C_{11}H_{20}S$ : C, 71-74; H, 10-87; S, 17-39. Tr.: C, 72-06; H, 10-92; S, 17-22%). IR:  $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1650 \text{ cm}^{-1}$ ; RMN:  $\delta\text{H}$  vinylique = 5-50 ppm (massif).

No. 8:  $E_{b_{14}} = 86-87^\circ$ . (Calc. pour  $C_9H_{16}S$ : C, 69-23; H, 10-26; S, 20-51. Tr.: C, 68-94; H, 10-13; S, 20-05%). IR:  $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1645 \text{ cm}^{-1}$ ; RMN:  $\delta\text{H}$  vinylique: 5-55 ppm (massif).

No. 1 à 8: Tous ces produits ont été hydrolysés et conduisent à un mélange de méthyl-3 et méthyl-4 cyclohexanones identifiées par comparaison (IR, RMN, cpv) avec des échantillons authentiques.

*Condensations sur le diméthyl-3,3 chloro-2 cyclohexène Tableau 2.*

No. 9:  $E_{b_{13-14}} = 114-117^\circ$ . (Calc. pour  $C_{13}H_{23}N$ : C, 80-84; H, 11-91; N, 7-25. Tr.: C, 80-76; H, 11-84; N, 7-46%). IR:  $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1650 \text{ cm}^{-1}$ ; RMN:  $\delta\text{H}$  vinylique: 4-55 ppm (triplet), 4-30 ppm (singlet).

No. 10:  $E_{b_{14}} = 136-138^\circ$  (litt<sup>19</sup>  $E_{b_{14}} = 138^\circ$ ). (Calc. pour  $C_{12}H_{21}NO$ : C, 73-84; H, 10-76; N, 7-16. Tr.: C, 74-00; H, 11-01; N, 7-22%). IR:  $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1660 \text{ cm}^{-1}$ ; RMN:  $\delta\text{H}$  vinylique: 4-55 ppm (triplet), 4-30 ppm (singlet), [litt<sup>19</sup>  $\delta\text{H}$ : 4-55 ppm (t) et 4-30 ppm (s)].

No. 11:  $E_{b_9} = 115-117^\circ$ . (Calc. pour  $C_{14}H_{21}N$ : C, 83-72; H, 9-76; N, 6-51. Tr.: C, 83-91; H, 9-63; N, 6-40%). IR:  $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1650 \text{ cm}^{-1}$ ; RMN:  $\delta\text{H}$  vinylique = 5-0-5-35 ppm (massif).

No. 12:  $E_{b_{03}} = 106-112^\circ$ . (Calc. pour  $C_{14}H_{18}S$ : C, 77-00; H, 8-31; S, 14-68. Tr. C, 76-98; H, 8-58; S, 14-42%). IR:  $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1640 \text{ cm}^{-1}$ ; RMN:  $\delta\text{H}$  vinylique = 5-65-5-90 ppm (massif).

No. 13:  $E_{b_{04}} = 84-88^\circ$ . (Calc. pour  $C_{12}H_{22}S$ : C, 72-66; H, 11-17; S, 16-16. Tr.: C, 72-73; H, 10-98; S, 16-00%). IR:  $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1650 \text{ cm}^{-1}$ ; RMN:  $\delta\text{H}$  vinylique = 5-3-5-4 ppm ( $\text{CDCl}_3$ ) (massif).

No. 14:  $E_{b_{15}} = 84-87^\circ$ . (Calc. pour  $C_{10}H_{18}S$ : C, 70-59; H, 10-59; S, 18-82. Tr.: C, 70-62; H, 10-51; S, 18-87%). IR:  $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1655 \text{ cm}^{-1}$ ; RMN:  $\delta\text{H}$  vinylique = 5-4-5-7 ppm ( $\text{CDCl}_3$ ) (massif).

No. 9 à 14: Tous ces produits ont été hydrolysés et conduisent à un mélange de diméthyl-2,2 et diméthyl-3,3 cyclohexanones séparées en cpv préparative.

(a) *Diméthyl-2,2 cyclohexanone*: Son spectre se superpose à celui d'un échantillon authentique. En particulier, les  $\text{CH}_3$  donnent un seul signal.  $\delta\text{CH}_3 = 1-13 \text{ ppm}$  (s) ( $\text{CDCl}_3$ ), [litt<sup>25</sup>  $\delta\text{CH}_3 = 1-12 \text{ ppm}$  (s) ( $\text{CDCl}_3$ )].

(b) *Diméthyl-3,3 cyclohexanone*: RMN:  $\delta\text{CH}_3 = 0-96 \text{ ppm}$  (s) ( $\text{CDCl}_3$ ) [litt<sup>25</sup>  $\delta\text{CH}_3 = 0-96 \text{ ppm}$  (s) ( $\text{CDCl}_3$ )] semi carbazone: F = 219° (litt<sup>26</sup> F = 219°).

*Etude du méthyl-2 chloro-1 cyclohexène*. En traitant le mélange (12 + 13) dans les conditions habituelles par la pipéridine, on isole le méthyl-2 chloro-1 cyclohexène 12.  $E_b = 153-154^\circ$ , IR:  $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1670 \text{ cm}^{-1}$ ; RMN:  $\delta\text{ppm}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1-8-2-4 (2 massifs) et 1-5-1-9 (massif avec forte résonance à 1-75 ppm).

*Condensations sur le méthyl-3 chloro-2 cyclohexène Tableau 3.*

No. 15:  $E_{b_{13}} = 114-115^\circ$  (litt<sup>19</sup>  $E_{b_{20}} = 129^\circ$  pour 15). (Calc. pour  $C_{13}H_{21}N$ : C, 80-44; H, 11-73; N, 7-82. Tr.: C, 80-54; H, 11-81; N, 7-76%). IR:  $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1650 \text{ cm}^{-1}$ ; RMN:  $\delta\text{H}$  vinylique = 4-45 ppm (massif) et 4-60 ppm (massif) (litt<sup>19</sup>  $\delta\text{H}$  vinylique = 4-45 ppm pour 15) (litt<sup>27</sup>  $\delta\text{H}$  vinylique = 4-61 ppm pour 14).

No. 16:  $E_{b_{11}} = 119-120^\circ$  (litt<sup>24</sup>  $E_{b_{15}} = 124-127^\circ$  pour 15); (Calc. pour  $C_{11}H_{19}NO$ : C, 72-98; H, 10-50; N, 7-72. Tr.: C, 73-02; H, 10-60; N, 7-81%). IR:  $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1655 \text{ cm}^{-1}$  (litt<sup>19</sup>  $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1655 \text{ cm}^{-1}$  pour 15); RMN:  $\delta\text{H}$  vinylique = 4-40-4-70 ppm (massif) (litt<sup>19</sup>  $\delta\text{H}$  vinylique = 4-47 ppm pour 15) (litt<sup>28</sup>  $\delta\text{H}$  vinylique = 4-60 pour 14).

No. 17:  $E_{b_{18}} = 86-90^\circ$ ; (Calc. pour  $C_{11}H_{21}N$ : C, 79-04; H, 12-57; N, 8-37. Tr.: C, 79-00; H, 12-60; N, 8-45%). IR:  $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1645 \text{ cm}^{-1}$ ; RMN  $\delta\text{H}$  vinylique = 4-30-4-60 ppm (massif) (litt<sup>28</sup>  $\delta\text{H}$  vinylique = 4-55 ppm pour 14).

No. 18:  $E_b = 120-125^\circ$ ; (Calc. pour  $C_{13}H_{29}N$ : C, 80-72; H, 13-00; N, 6-28. Tr.: C, 80-61; H, 13-10; N, 6-30%). IR:  $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1650 \text{ cm}^{-1}$ ; RMN:  $\delta\text{H}$  vinylique: 4-20-4-50 ppm ( $\text{CDCl}_3$ ) (massif).

No. 19:  $E_{b_1} = 108-110^\circ$ ; (Calc. pour  $C_{11}H_{19}N$ : C, 83-58; H, 9-54; N, 6-96. Tr.: C, 83-47; H, 9-70; N, 6-89%). IR:  $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1630 \text{ cm}^{-1}$ ; RMN:  $\delta\text{H}$  vinylique: 5-15-5-50 ppm (massif).

No. 20:  $E_{b_{13}} = 135-138^\circ$ ; (Calc. pour  $C_{13}H_{16}S$ : C, 76-47; H, 7-84; S, 15-68. Tr.: C, 76-52; H, 7-96; S, 15-47%). IR:  $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1645 \text{ cm}^{-1}$ ; RMN:  $\delta\text{H}$  vinylique: 5-75-6-15 ppm (massif).

No. 21:  $E_{b_{13}} = 80-85^\circ$ ; (Calc. pour  $C_9H_{16}S$ : C, 69-23; H, 10-26; S, 20-51. Tr.: C, 69-40; H, 10-11; S, 20-25%). IR:  $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1645 \text{ cm}^{-1}$ ; RMN:  $\delta\text{H}$  vinylique = 5-40-5-70 ppm (massif) ( $\text{CDCl}_3$ ).

No. 15 à 21: Tous ces composés ont été hydrolysés quantitativement et conduisent, dans tous les cas, à un mélange de méthyl-2 et méthyl-3 cyclohexanones séparées en cpv préparative et identifiées par comparaison (IR, RMN, dinitro-2,4-phényl-hydrazone) avec des échantillons authentiques.

*Etude du diméthyl-1,3 chloro-2 cyclohexène*. Traité par la pipéridine dans les conditions habituelles, 18 conduit à la formation (15 à 20%) d'un composé de formule brute  $C_{13}H_{23}N$ .  $E_{b_{11}} = 110-112^\circ$ ; (Calc. pour  $C_{13}H_{23}N$ : C, 80-84; H, 11-91; N, 7-25. Tr.: C, 80-89; H, 12-01; N, 7-18%); IR:  $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1640 \text{ cm}^{-1}$ ; RMN: ( $\delta\text{ppm}$  ( $\text{CDCl}_3$ )): 5-40 (massif) 1H; 2-75 (s) 2H; 2-25 (m) 4H; 1-2-2-1 (m) 13H; 0-95 (d) 3H.

*Remerciements*—Les analyses ont été effectuées au laboratoire de Microanalyse (Faculté des Sciences de Paris) par Monsieur Dorme que nous remercions ainsi que ses collaborateurs.

Les spectres de RMN ont été effectués par Monsieur Bourguignon à qui nous exprimons nos remerciements.

Nous remercions vivement le Centre National de la Recherche Scientifique pour l'aide financière dont il nous fait bénéficier.

#### BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup> Pour une revue détaillée des travaux publiés sur ce sujet consulter "*Dehydrobenzene and Cyclalkynes*" R. W. Hoffman, Verlag Chemie, Academic Press, (1967)
- <sup>2</sup> G. Wittig et G. Harborth, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **77**, 306 (1944)
- <sup>3</sup> L. K. Montgomery et J. D. Roberts, *Tetrahedron* **1**, 343 (1957)
- <sup>4</sup> L. K. Montgomery, F. Scardiglia et J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 1917 (1965)
- <sup>5</sup> L. K. Montgomery, A. Clause et L. E. Applegate, *Ibid.* **89**, 3453 (1967)
- <sup>6</sup> L. K. Montgomery et L. E. Applegate, *Ibid.* **89**, 5307 (1967)
- <sup>8</sup> G. Wittig et P. Fritze, *Liebigs Ann.* **711**, 82 (1968)
- <sup>8</sup> F. P. Corson, Diss. Abstracts, **29**, (3), 934, (1968) et Thèse à l'Université de Californie (1967)
- <sup>9</sup> P. Caubere et J. J. Brunet, *Bull. Soc. Chim.* **2418** (1970)
- <sup>10</sup> P. Caubere et J. J. Brunet, *Tetrahedron Letters* **3323** (1969)
- <sup>11</sup> L. K. Montgomery et J. D. Roberts, *Tetrahedron* **1**, 343 (1957)
- <sup>12</sup> H. G. Viehe, Annual Reports B, *J. Chem. Soc.* **64**, 152 (1967)
- <sup>13</sup> H. G. Viehe et Y. D. Delavarenne, *Chem. Ber.* **103**, 1209 1216 (1970)
- <sup>14</sup> P. Caubere et B. Loubinoux, *Bull. Soc. Chim.* **2483** (1969)
- <sup>15</sup> M. Mousseron et R. Jacquier, *Ibid.* **648** (1950)
- <sup>16</sup> Pour une revue détaillée sur les enamines, consulter: "*Enamines, their Synthesis, Structure and Reactions*" Cook, Dekker, (1969)
- <sup>17</sup> W. S. Johnson et H. Posvic, *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 1361 (1947)
- <sup>18</sup> R. E. Ireland et J. A. Marshall, *J. Org. Chem.* **27**, 1615 (1962)
- <sup>19</sup> M. Charles, G. Descotes, J. C. Martin et Y. Querou, *Bull. Soc. Chim.* **4159** (1968)
- <sup>20</sup> L. K. Montgomery et L. E. Applegate, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 2952 (1967)
- <sup>21</sup> H. Kwart et D. M. Hoffman, *J. Org. Chem.* **31**, 419 (1966)
- <sup>22</sup> A. T. Bottini, F. P. Corson R. Fitzgerald et K. A. Frost, *Tetrahedron Letters* **54**, 4753 et 4757 (1970)
- <sup>23</sup> G. Wittig et P. Fritze, *Angew. Chem.* **78**, 905 (1966)
- <sup>24</sup> G. Stork, A. Brizzolara, H. Landesman, J. Szmuskovicz et R. Terrell, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 207 (1963)
- <sup>25</sup> M. Fetizon, J. Gore, P. Lasso et B. Waegell, *J. Org. Chem.* **4047** (1966)
- <sup>26</sup> Chavanne, Miller et Cornet, *Bull. Soc. Chim. Belge* **40**, 673 (1931)
- <sup>27</sup> W. D. Gurowitz et M. A. Joseph, *J. Org. Chem.* **32**, 3289 (1967)
- <sup>28</sup> W. D. Gurowitz et M. A. Joseph, *Tetrahedron Letters* **4433** (1965)