

# CONDENSATIONS EN MILIEU APROTIQUE DES ENOLATES DE CETONES SUR LE CHLORO-1 CYCLOHEXENE EN PRESENCE DE BASES—II\* SYNTHÈSE D'ALKYLIDÈNE-2 CYCLOHEXYL CÉTONES ET DE BICYCLO [4.2.0] OCTÈNE-1 OLS-7

P. CAUBERE et J. J. BRUNET

Laboratoire de Chimie Organique I, Université de Nancy I, Case Officielle n° 72, 54—Nancy 01

(Received in France 4 May 1972; Received in the UK for publication 12 June 1972)

**Résumé**—La condensation en milieu aprotique des énolates de la diisopropyl et de la diéthyl cétone sur le chloro-1 cyclohexène conduit essentiellement à des alkylidène-2 cyclohexyl cétones et à des bicyclo [4.2.0] octène-1 ols-7. Cette réaction constitue une bonne voie d'accès à ces alcools dont la stéréochimie est déterminée à l'aide du complexe Eu(DPM)<sub>3</sub>. L'orientation de ces réactions en fonction du solvant est étudiée et le mécanisme discuté.

**Abstract**—Aprotic condensation of diisopropyl and diethyl ketone enolates with 1-chlorocyclohexene leads to 2-alkylidene cyclohexyl ketones and bicyclo [4.2.0] 1-octene-7-ols in good yields. Their stereochemistry is determined by NMR studies with Eu(DPM)<sub>3</sub>. Solvent effects are studied and the mechanism of these reactions is discussed.

## INTRODUCTION

D'APRÈS nos études précédentes,<sup>1</sup> la réaction la plus générale que l'on puisse rencontrer lors de la condensation d'un énolate de cétone sur le chloro-1 cyclohexène, en présence de bases, au sein d'un solvant aprotique, peut se résumer par le schéma I que nous décrivons avec une cétone cyclique afin de mieux faire ressortir la stéréochimie des alcools tricycliques obtenus.

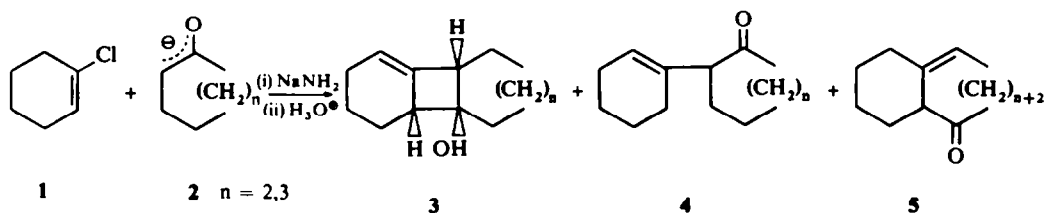


SCHÉMA I

Ce schéma général est tout à fait analogue à celui décrit pour les halobenzènes.<sup>2,3</sup>

Nous avons entrepris l'étude des condensations d'énolates de cétones aliphatiques pour essayer de clarifier le mécanisme de ces réactions et pour répondre aux questions suivantes:

\* Ce mémoire, ainsi que les publications précédentes<sup>1,6,7,8</sup> font partie d'un travail en vue de la présentation par M. Brunet d'une Thèse de Doctorat d'Etat.

—Dans le cas du benzyne, il n'a jamais été possible<sup>4</sup> d'obtenir des benzocyclobuténols avec les cétones aliphatiques. En est-il de même avec le chloro-1 cyclohexène? Dans la négative, les alcools obtenus auront-ils toujours la stéréochimie "cis" de 3?

—Quelle est la portée synthétique de cette nouvelle réaction?

Dans le présent travail, nous avons porté notre attention sur les énolates de la diisopropyl et de la diéthyl cétone, composés dont la réactivité sur le benzyne est bien connue<sup>4,5</sup> et susceptibles de nous donner quelques réponses aux questions posées.

#### RESULTATS OBTENUS

Les Schémas II et III rendent compte des résultats obtenus et des identifications réalisées par voie chimique. Les déterminations de structure par spectroscopie seront exposées plus loin.

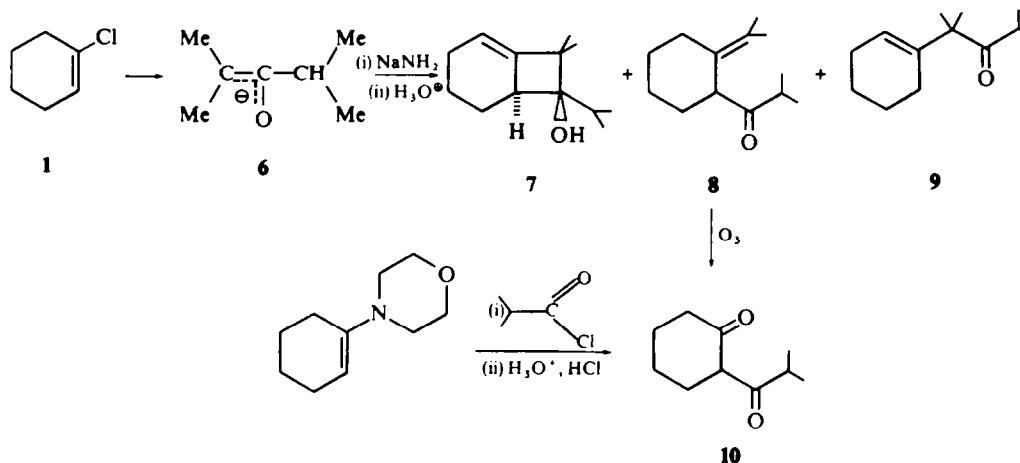


SCHÉMA II

Divers essais préliminaires que nous ne ferons que mentionner nous ont montré que, toutes choses égales par ailleurs, les énolates ne se condensent pas sur le chloro-1 cyclohexène en l'absence de NaNH<sub>2</sub>, ce qui est en faveur d'un mécanisme d'élimination-addition, et que le rapport NaNH<sub>2</sub>, 1 = 4 est le plus favorable à ces réactions.

A la différence de ce qui a été observé<sup>4,5</sup> lors des condensations d'énolates de cétones aliphatiques sur les halobenzènes, il est possible, à partir du chloro-1 cyclohexène, d'obtenir des alcools alkylidène-cyclobutaniques.

L'étude portant sur la diéthyl cétone montre que la réaction de cyclisation n'est pas stéréospécifique, contrairement à ce que nous aurions pu supposer à la suite des condensations d'énolates de cétones cycliques.<sup>1</sup> Nous remarquerons également que le composé 17 n'est présent qu'à l'état de traces dans ces réactions. De ce fait, nous n'avons pu en déterminer la structure. Nous savons cependant, par son spectre IR, qu'il s'agit d'un alcool tertiaire éthylénique, vraisemblablement un isomère de 15 et 16.

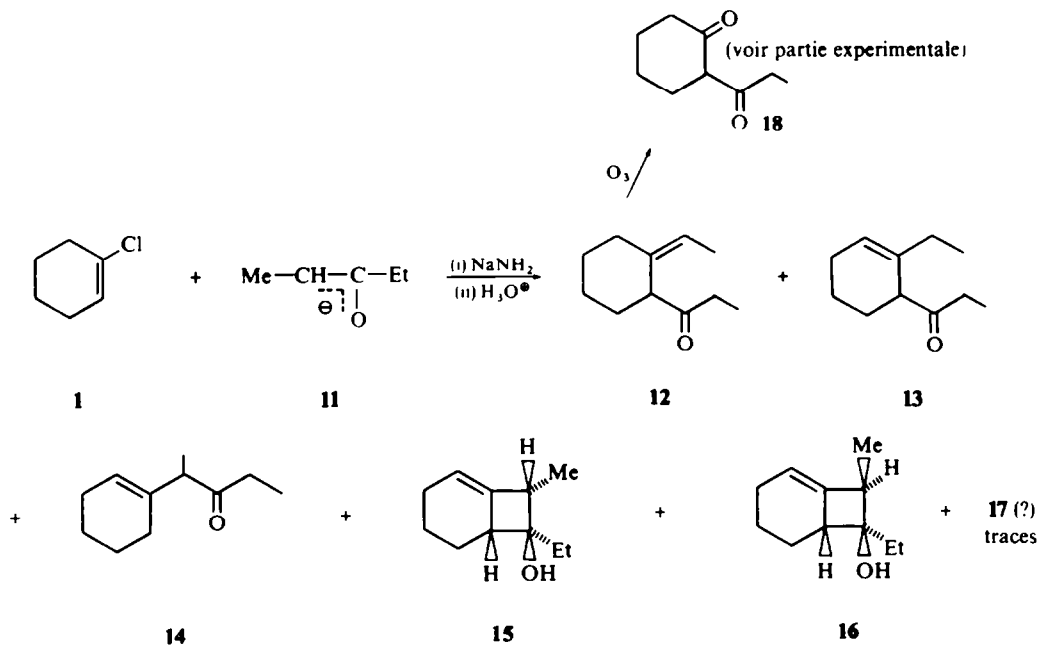


SCHÉMA III

Il nous a alors paru intéressant d'étudier l'influence des conditions opératoires sur ces réactions. Nous avons résumé dans les Tableaux I et II (*cf.* partie expérimentale), quelques uns des essais effectués.

De cette étude, il ressort clairement que l'évolution de ces réactions est semblable à ce que nous avons précédemment rencontré,<sup>1</sup> à savoir que pour un solvant donné, l'augmentation du temps de réaction provoque la disparition des alcools au profit

 TABLEAU I. CONDENSATION DE 6 (50 mM) SUR 1 (25 mM) EN PRÉSENCE DE NaNH<sub>2</sub> (100 mM) À 30–35°.

No.	Solvant <sup>a</sup>	Temps (h)	7 % <sup>b</sup>	8 % <sup>b</sup>	9 % <sup>b</sup>	(7 + 8 + 9) % <sup>c</sup>
1	THF	16	53	42	5	50
2	THF	24	47	48	5	50
3	THF	62	25	65	10	75
4	DME	24	25	60	15	75
5	HMPT	24	0	30	70	38

<sup>a</sup> 40 ml THF = tétrahydrofurane, DME = diméthoxy-1,2 éthane, HMPT = hexaméthylphosphotriamide.

<sup>b</sup> Déterminés par CPV sur Carbowax 150°.

<sup>c</sup> Rendement en produits rectifiés.

TABLEAU II. CONDENSATION DE 11 (50 mM) SUR 1 (25 mM) EN PRÉSENCE DE  $\text{NaNH}_2$  (100 mM) A 30–35°.

No.	Solvant <sup>a</sup>	Temps (h)	12 % <sup>b</sup>	13 % <sup>b</sup>	14 % <sup>b</sup>	15 % <sup>b</sup>	16 % <sup>b</sup>	17 % <sup>b</sup>	Rendement % global <sup>c</sup>
6	THF	24	55	10	traces	25	10	traces	50
7	THF	112	≈ 90	≈ 10	traces	traces	traces	0	50
8	DME	24	50	30	20	0	0	traces	50
9	HMPT	24	traces	≈ 15	≈ 85	0	0	0	30

<sup>a</sup> 40 ml.

<sup>b</sup> Déterminés en CPV sur Carbowax 120°.

<sup>c</sup> Rendements en produits rectifiés.

des cétones. Le même effet est observé lorsque l'on passe d'un solvant donné à un solvant plus polaire. De plus, nous avons vérifié sur 7 et 15 que ces alcools "s'ouvrent" en milieu basique suivant une réaction semblable à celle précédemment rencontrée,<sup>1</sup> (Schéma IV).

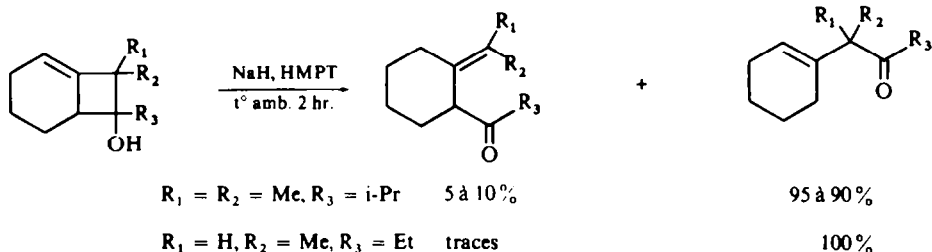


SCHÉMA IV

Si l'on compare les proportions relatives de 8 et 9 dans cette dernière réaction (Schéma IV,  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{Me}$ ,  $\text{R}_3 = \text{i-Pr}$ ) avec celles obtenues dans la réaction de condensation correspondante (n° 5, Tableau I), on constate qu'elles diffèrent d'une quantité bien supérieure aux erreurs d'expériences. Autrement dit, l'ouverture de l'alcoolate formé au cours de la condensation n'est pas équivalente à l'ouverture de l'alcool remis en milieu basique.

Ce résultat a été confirmé de la manière suivante:

Nous effectuons simultanément, et dans des conditions identiques, deux réactions correspondant à l'essai n° 5 (Tableau I). Après 23 hr, nous vérifions, par une prise d'essai, que les deux réactions sont au même point d'évolution et ajoutons dans l'une des deux une quantité connue d'alcool 7.

Après une heure de contact et traitement classique, on constate que la première réaction correspond exactement à l'essai n° 5 (Tableau I). Dans la seconde, on observe la disparition totale de l'alcool 7 ajouté et une augmentation du pourcentage relatif de 9 par rapport à 8.

Ces résultats montrent, une fois de plus, que les cétones sont formées, au moins en partie en ce qui concerne les cétones "normales", par "ouverture" des alcoolates intermédiaires.

Par ailleurs, des prises d'essais effectuées lors de réactions réalisées dans le THF, montrent que, dès la première heure, tous les constituants des mélanges (Schémas II et III) sont présents et que l'évolution vers les cétones avec disparition quasi totale des alcools, est très lente.

Enfin, les cétones **8** et **13**, mises en contact avec  $\text{NaNH}_2$  dans le THF pendant 24 hr à  $35^\circ$ , restent inchangées.

#### DISCUSSION DES RESULTATS

L'observation la plus intéressante concerne l'ouverture des alcoolates.

En effet, les cétones "transposées" **8**, **12** ou **13**, ne peuvent provenir que des alcoolates intermédiaires.

Par contre, les cétones "normales" **9** ou **14**, peuvent provenir de l'attaque (sans cyclisation) de l'énolate sur un cyclohexyne ou cyclohexadiène-1.2 intermédiaire<sup>6, 7, 8</sup> aussi bien que de "l'ouverture" de l'alcoolate bicyclique.

Les réactions de condensation effectuées dans les solvants solvant le moins bien les cations, conduisent aux rapports cétones "transposées"/cétones "normales" les plus forts.

De plus, on constate qu'aux solvants solvant le mieux les cations, correspondent les plus faibles proportions d'alcools.

Ces observations nous conduisent à penser que la complexation de l'alcoolate par le cation antagoniste est un des facteurs importants de la facilité et du sens "d'ouverture".

Il paraît logique d'admettre que lors d'une condensation en milieu solvant moyennement le cation  $\text{Na}^+$ , ce dernier reste constamment au voisinage de l'oxygène, conduisant ainsi à un alcoolate plus complexé que lorsque la réaction est effectuée dans un solvant aprotique dipolaire comme le HMPT.

Autrement dit:

—les alcoolates fortement complexés par  $\text{Na}^+$  "s'ouvrent" difficilement et préférentiellement en cétone "transposée".

—les alcoolates peu complexés "s'ouvrent" plus facilement que les précédents et préférentiellement en cétone "normale".

Par contre, lorsqu'on soumet l'alcool lui-même à l'action d'une base, l'ouverture peut être une réaction concertée (Schéma V).

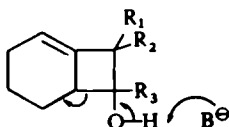


SCHÉMA V

Les deux situations ne sont donc pas équivalentes.



Par contre, en milieu aprotique dipolaire, milieu solvant des cations, la forme en W, possédant la répulsion électronique la plus faible, sera la plus stable.

Donc, dans nos réactions, l'augmentation de la polarité du solvant doit amener une augmentation de la proportion de cétone "transposée" possédant la double liaison endocyclique. Ceci est en accord avec les résultats décrits avec la diéthylcétone et avec ceux obtenus lors de la condensation de la cyclopropyl méthylcétone.<sup>1</sup>

Il semble également que d'autres facteurs doivent intervenir en particulier l'effet des substituants en position 8. Il paraît raisonnable de penser que dans l'anion 20, l'importance de la charge portée par le carbone 2 variera dans le sens  $R_1 = R_2 = H < R_1 = H, R_2 = \text{alkyl} < R_1 = R_2 = \text{alkyl}$ . Donc, s'il y a "ouverture" de l'alcoolate, la proportion relative de cétone à double liaison exocyclique ira en croissant dans le même sens.

Il s'en suit également que la facilité "d'ouverture" des alcoolates 19 en cétones "transposées" ira dans le sens  $R_1 = R_2 = H > R_1 = H, R_2 = \text{alkyl} > R_1 = R_2 = \text{alkyl}$ , ce qui est vérifié par nos résultats puisque nous n'obtenons pas d'alcool avec la méthyl cyclopropylcétone ( $R_1 = R_2 = H$ )<sup>1</sup> et que le pourcentage d'alcool obtenu avec la diisopropylcétone ( $R_1 = R_2 = \text{Me}$ ) est supérieur à celui obtenu avec la diéthylcétone ( $R_1 = H, R_2 = \text{Me}$ ).

Enfin, nous remarquerons qu'il n'est pas aisé d'expliquer la variation des proportions relatives de cétones "transposées" et "normales" en fonction des conditions opératoires, les relations entre les nombreux paramètres qui interviennent n'étant pas connues pour l'instant.

## CONCLUSION

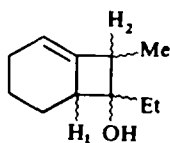
Du point de vue synthétique, l'obtention des alcools, même lorsqu'il s'agit d'isomères, est aisée. Ces réactions constituent donc une bonne voie d'accès aux bicyclo[4.2.0]-octène-1 ols-7.

En ce qui concerne les cétones, l'emploi de conditions opératoires convenables permet de préparer facilement les alkylidène-2 cyclohexyl cétones.

Par contre, la méthode est moins générale pour l'obtention des cyclohexène-1 yl cétones et surtout des cétoalkyl-6 alkyl-1 cyclohexènes.

### Etude spectroscopique des alcools 7, 15 et 16

L'analyse centésimale et les spectres IR montrent que 15 et 16 sont deux alcools isomères. La comparaison des spectres IR et RMN avec ceux du tricyclo[6.5.0.0<sup>2,7</sup>]-tridéca-6 ol-1 précédemment obtenu<sup>1</sup> nous laissait supposer la formule générale suivante:



Cependant, les spectres RMN sont plus complexes que ceux précédemment rencontrés; pour cette raison, nous avons tout d'abord vérifié en RMN à 90 MHz la présence des enchainements supposés.

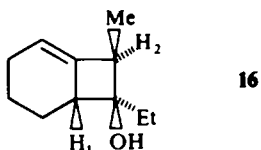
De fait, pour chacun des isomères **15** et **16**, on peut mettre en évidence, par double irradiation, les enchaînements Me—CH, Et et la présence d'un proton tertiaire non couplé aux groupes Me.

La structure générale des ces molécules étant ainsi confirmée, nous en avons déterminé la stéréochimie par une étude à l'aide du complexe  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ .<sup>12</sup> Nous avons représenté sur la Fig. 1 les déplacements subits par les signaux des protons  $\text{H}_1$  et  $\text{H}_2$  et des groupes Me tertiaires de **15** et **16** en fonction de la concentration en  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ .

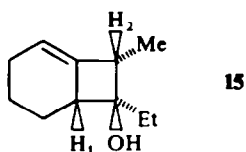
Pour **15**, nous trouvons, comme dans le cas des alcools tricycliques "tout cis"<sup>1</sup> deux protons tertiaires dont les signaux sont déplacés vers les champs faibles, de façon semblable. A priori, ils peuvent être soit "cis", soit "trans" par rapport au OH.

Pour **16**, les signaux des deux protons  $\text{H}_1$  et  $\text{H}_2$  ne subissent pas la même variation  $\Delta\delta$ ; de plus, nous avons montré, par des expériences de double irradiation sur l'alcool **16** complexé que le signal le moins déplacé est celui qui est couplé au Me tertiaire.

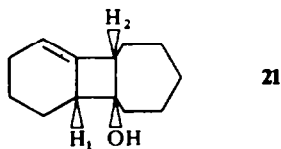
Il est donc clair que la stéréochimie de **16** est la suivante:



Si l'on compare maintenant les courbes obtenues pour  $\text{H}_1$  et  $\text{H}_2$  de **15** et  $\text{H}_1$  de **16**, il apparaît que ces trois protons sont à des distances comparables du groupe OH (ou du centre paramagnétique). Nous en déduisons donc la stéréochimie "toute cis" de **15** confirmée par le fait que le Me tertiaire de **15** est moins sensible à l'effet de l'euprium que celui de **16**.



Ces résultats sont confirmés par la comparaison des courbes obtenues pour  $\text{H}_1$  et  $\text{H}_2$  de **21** (dont la structure a été prouvée par le spectre de diffraction des rayons X)<sup>1</sup>



avec celles des protons correspondants de **15** et **16** (Fig. 1).



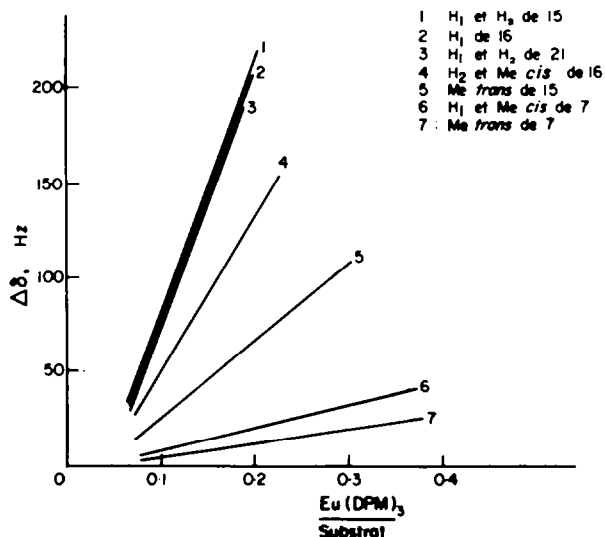


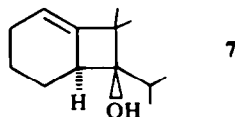
FIG 1. Variation des déplacements chimiques des Me tertiaires de 15, 16, 7 et des protons H<sub>1</sub> et H<sub>2</sub> de 15, 16, 7 et 21 en fonction de la concentration en Eu(DPM)<sub>3</sub> dans CDCl<sub>3</sub>.

Les résultats de cette étude à l'aide du complexe Eu(DPM)<sub>3</sub> étant acquis, il nous est maintenant possible de déterminer la stéréochimie de l'alcool 7 obtenu lors de la condensation de la diisopropyl cétone. En effet, d'après la Fig. 1, il est clair que les pentes des droites obtenues pour un proton tertiaire "trans" et un Me "cis" (par rapport à OH) sont identiques (cf. courbe n° 4).

De plus, les pentes des droites relatives aux hydrogènes "cis" sont sensiblement plus importantes que celles des hydrogènes "trans" (cf. courbes n° 1 et n° 4).

Or, il apparaît sur la Fig. 1 que pour 7 les courbes correspondant au proton tertiaire et au Me *cis* (courbe n° 6) sont confondues.

D'après ce qui précède, nous pouvons en déduire la stéréochimie de 7



L'examen des modèles moléculaires montre d'ailleurs que cette stéréochimie est stériquement plus favorisée que celle qui correspond à un hydrogène tertiaire "cis".

#### PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer 457. Les spectres de RMN ont été effectués sur des appareils Varian A 60, Jeol C60 HL ou Bruker 90 MHz; les déplacements chimiques sont donnés en  $\delta$  (ppm) par rapport au TMS en référence interne. Les CPV analytiques sont réalisées sur des appareils Girdel 75 CD/PT ou Carlo Erba GI 452, détecteurs à ionisation de flamme, les CPV préparatives

sur Aerograph 700 ou Carlo-Erba GV, colonnes de 2, 4 ou 6 mètres. Les chromatographies en phase liquide sont effectuées sur colonne de silice Merck (70–230 mesh ASTM) avec de l'éther de pétrole 45°–60°. Le chloro-1 cyclohexène est préparé selon Jacquier et Mousseron.<sup>13</sup> Nous l'utilisons fraîchement distillé sur colonne à bande tournante NFT 50. Nous employons l'amidure de sodium Fluka lavé plusieurs fois avec du THF et finement broyé dans le solvant désiré. Les réactions sont effectuées sous atmosphère d'azote R. Les ozonolyses sont effectuées selon la méthode de Knowles.<sup>14</sup> Les complexes cuivriques sont préparés selon Lamant.<sup>15</sup> Les points de fusion sont instantanés.

#### Mode opératoire général

A une suspension de  $\text{NaNH}_2$  (150 mM) dans le solvant désiré, on ajoute goutte à goutte 50 mM de cétone à température ambiante, porte le mélange à 35–40° pendant deux hr, laisse ensuite revenir à 30–35°, ajoute le chloro-1 cyclohexène et laisse à 30–35° pendant les temps indiqués dans les tableaux. On jette sur glace, acidifie par HCl N/5, extrait à l'éther puis sèche sur  $\text{MgSO}_4$ . Après évaporation des solvants, on isole la fraction principale par distillation sous vide.

#### Condensation d'énolates de cétones sur le chloro-1 cyclohexène

*Cas de la diisopropyl cétone.* Tableau I. Le mélange (7 + 8 + 9) est obtenu par distillation  $E_{b,2} = 110\text{--}115^\circ$ . Les différents composants sont alors séparés par CPPV (Carbowax 140°).

7: (Calc.  $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}$ : C, 80.37; H, 11.40. Tr.: C, 80.50; H, 11.20%). IR ( $\text{CCl}_4$ ): OH libre 3620  $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1710\text{ cm}^{-1}$ . RMN ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta(\text{ppm}) = 5.30$  (m, 1 H); 2.65 (m, 1 H); 1.4–2.2 (m, 8 H dont un disparaît par addition de  $\text{D}_2\text{O}$ ); 1.23 (s, 3 H); 1.04 (s, 3 H); 0.85 (d, 6 H,  $J$  7 Hz).

8 (Calc.  $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}$ : C, 80.37; H, 11.40. Tr.: C, 80.12; H, 11.46%). IR (film):  $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1705\text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1660\text{ cm}^{-1}$  (très faible). RMN ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta(\text{ppm}) = 3.70$  (m, 1 H); 2.4–2.9 (m, 2 H) sur lequel se détache un signal à 5 bandes  $J$  7 Hz; 1.3–2.2 (m, 13 H) sur lequel se détachent 2 singulets à 1.75 et 1.80 ppm; 1.0 (d, 3 H,  $J$  7 Hz); 0.95 (d, H,  $J$  7 Hz).

Par ozonolyse de 8 et destruction de l'ozonide en milieu réducteur, on isole 10 qui est purifié par son complexe cuivrique.

10—IR (film):  $\nu(\text{C}=\text{O})$  bande large à  $1640\text{ cm}^{-1}$ . RMN ( $\text{CCl}_4$ ): OH énolique (hors échelle) disparaît par addition de  $\text{D}_2\text{O}$ .  $\delta(\text{ppm}) = 2.85$  (quintuplet, 1 H); 2.30 (m, 4 H); 1.70 (m, 4 H); 1.08 (d, 6 H,  $J$  6.5 Hz).

10 est en tout point identique à un échantillon authentique préparé selon.<sup>16</sup>  $F_{\text{cuprate}} = 203\text{--}204^\circ$ ,  $F_{\text{mel.}} = 203\text{--}204^\circ$ .

9 (Calc.  $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}$ : C, 80.37; H, 11.40. Tr.: C, 80.20; H, 11.20%). IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1705\text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1650\text{ cm}^{-1}$ . RMN ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta(\text{ppm}) = 5.70$  (m, 1 H); 3.0 (q, 1 H,  $J$  7 Hz) 1.4–2.2 (m, 8 H) divisé en 2 massifs centrés à 1.6 et 2.05 ppm; 1.17 (s, 6 H); 0.93 (d, 6 H,  $J$  7 Hz).

Ce spectre de RMN met en évidence la présence de 2 Me équivalents non couplés, d'un groupe isopropyle, d'un proton vinylique cyclohexénique et l'absence de proton allylique tertiaire en  $\alpha$  d'un groupe carbonyle du type de celui observé dans 8. Ces résultats permettent d'attribuer à 9 la structure donnée dans le Schéma II.

*Cas de la diéthyl cétone.* Les différents mélanges sont obtenus par distillation ( $E_{b,5} = 113\text{--}120^\circ$ ). Les différents constituants sont alors séparés par CPPV (Carbowax 130°).

12 (Calc.  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$ : C, 79.52; H, 10.89. Tr.: C, 79.43; H, 10.82%). IR (film):  $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1710\text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1670\text{ cm}^{-1}$ . RMN ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta(\text{ppm}) = 5.38$  (q, 1 H,  $J$  7 Hz); 3.50 (m, 1 H); 2.35 (q, 2 H,  $J$  Hz); 1.1–2.2 (m, 11 H) (dont se détache un double à 1.7 ppm,  $J$  7 Hz); 0.95 (t, 3 H,  $J$  7 Hz).

Par ozonolyse de 12 et destruction de l'ozonide en milieu réducteur, on obtient 18 qui est purifié par son dérivé cuivrique. RMN ( $\text{CCl}_4$ ): OH énolique hors échelle, disparaît par addition de  $\text{D}_2\text{O}$ .  $\delta(\text{ppm}) = 2.3$  (massif, 6 H, sur lequel se détache un quadruplet,  $J$  7 Hz); 1.7 (m, 4 H); 1.1 (t, 3 H,  $J$  7 Hz).

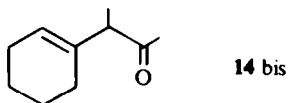
Le produit obtenu est en tout point semblable à un échantillon authentique fourni par M. Lamant.\*  $F_{\text{cuprate}} = 184\text{--}185^\circ$ ;  $F_{\text{mel.}} = 184\text{--}185^\circ$ ; (lit.<sup>17</sup>  $F = 183^\circ$ ) 13 (Calc.  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$ : C, 79.52; H, 10.84. Tr.: C, 79.39; H, 10.97%). IR (film):  $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1710\text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1670\text{ cm}^{-1}$ . RMN ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta(\text{ppm}) = 5.60$  (m, 1 H); 3.10 (m, 1 H); 1.3–2.6 (m, 10 H) (dont se détache à 2.4 un signal à forme de quadruplet,  $J$  7 Hz); 1.01 (t, 3 H,  $J$  7 Hz); 0.96 (t, 3 H,  $J$  7 Hz).

Ce spectre est analogue à celui de l'acétyl-6 éthyl-1 cyclohexène décrit dans la littérature.<sup>18</sup> On note en particulier la présence d'un proton allylique tertiaire en  $\alpha$  d'un groupe carbonyle (comparaison au spectre de 12). Le spectre effectué à 90 MHz et des expériences de double irradiation mettent en évidence la présence de deux enchainements Et (dont l'un en  $\alpha$  du C=O) et l'absence de couplage direct entre le proton tertiaire et le proton vinylique.

\* Nous remercions vivement Monsieur Lamant pour l'échantillon de propanoyl-2 cyclohexanone qu'il nous a aimablement fourni.

**14** (Calc.  $C_{11}H_{18}O$ : C, 79.52; H, 10.84. Tr: C, 79.70; H, 10.72%). IR ( $CCl_4$ ):  $\nu(C=O) = 1715$ ,  $\nu(C=C) = 1665$   $cm^{-1}$  (peu nette). RMN ( $CDCl_3$ ):  $\delta$ (ppm) = 5.5 (m, 1H); 3.08 (q, 1H,  $J = 6.7$  Hz); 1.2-2.5 (massif, 10H) dont se détache à 2.4 ppm un signal à forme de quadruplet  $J = 7.2$  Hz; 1.12 (d, 3H,  $J = 6.7$  Hz); 1.0 (t, 3H,  $J = 7.2$  Hz).

Le spectre à 60 MHz est analogue à celui de **14** bis décrit dans la littérature.<sup>18</sup>



Le spectre à 90 MHz et des expériences de double irradiation permettent, en particulier, de préciser la présence des enchainements Me—CH et Et en  $\alpha$  d'un groupe carbonyle. Compte tenu de la présence d'un seul proton vinylique, ce résultat lève toute ambiguïté quant à la formule de **14**.

**15** (Calc.  $C_{11}H_{18}O$ : C, 79.52; H, 10.82. Tr: C, 79.50; H, 10.80%). IR ( $CCl_4$ ): OH libre 3620,  $\nu(C=C) = 1715$   $cm^{-1}$ . RMN ( $CDCl_3$ ):  $\delta$ (ppm) = 5.27 (m, 1H); 3.25 (s, 1H) disparaît par addition de  $D_2O$ ; 2.9 (m, 1H); 2.7 (m, 1H); 1.1-2.2 (massif, 8H) dont se détache un signal à forme de quadruplet à 1.25 ppm,  $J$  7 Hz; 1.0 (d, 3H,  $J$  7 Hz); 0.93 (t, 3H,  $J$  7 Hz).

**16** (Calc.  $C_{11}H_{18}O$ : C, 79.52; H, 10.84. Tr: C, 79.46; H, 10.88%). IR ( $CCl_4$ ): OH libre 3620,  $\nu(C=C) = 1715$   $cm^{-1}$ . RMN ( $CDCl_3$ ):  $\delta$ (ppm) = 5.35 (m, 1H); 3.6 (s, 1H) disparaît par addition de  $D_2O$ ; 2.75 (m, 2H); 1.2-2.25 (massif 8H) dont se détache à 1.40 ppm un signal à forme de quadruplet,  $J$  7 Hz; 1.15 (d, 3H,  $J$  7 Hz); 0.88 (t, 3H,  $J$  7 Hz).

**Remerciements**—Nous remercions Monsieur Dorme et ses collaborateurs (Laboratoire de Micro-Analyse, Paris VI) qui ont effectué les analyses et Monsieur Bourguignon qui a enregistré les spectres de RMN.

Nous remercions tout particulièrement Monsieur D. Canet (Laboratoire du Professeur Barriol) pour son aide précieuse et les fructueuses discussions que nous avons eues avec lui.

Nous adressons nos vifs remerciements à la Société Uginé Kuhlmann qui nous a fourni de nombreux échantillons.

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

#### BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup> P. Caubere et J. J. Brunet, *Tetrahedron* **28**, 4835 (1972)
- <sup>2</sup> P. Caubere, G. Guillaumet et M. S. Mourad, *Ibid.* **28**, 95 (1972)
- <sup>3</sup> P. Caubere, N. Derozier et B. Loubinoux, *Bull. Soc. Chim.* 302 (1971)
- <sup>4</sup> P. Caubere et B. Loubinoux, *Ibid.* 3008 (1968)
- <sup>5</sup> P. Caubere et M. F. Hochu, *Ibid.* 2854 (1969)
- <sup>6</sup> P. Caubere et J. J. Brunet, *Tetrahedron Letters* 3323 (1969)
- <sup>7</sup> P. Caubere et J. J. Brunet, *Bull. Soc. Chim.* 2418 (1970)
- <sup>8</sup> P. Caubere et J. J. Brunet, *Tetrahedron* **27**, 3515 (1971)
- <sup>9</sup> P. Caubere et G. Guillaumet, à paraître
- <sup>10</sup> H. E. Zaugg et A. D. Schaeffer, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 1857 (1965)
- <sup>11</sup> S. J. Rhoads et R. W. Holder, *Tetrahedron* **25**, 5443 (1969)
- <sup>12</sup> J. K. M. Sanders et D. H. Williams, *Chem. Comm.* 422 (1970); C. C. Hinkley, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 5160 (1969); J. K. M. Sanders et D. H. Williams, *Ibid.* **93**, 641 (1971); P. V. Demarco, T. K. Elsey, R. B. Lewis et E. Wenkert, *Ibid.* **92**, 5739 (1970)
- <sup>13</sup> M. Mousseron et R. Jacquier, *Bull. Soc. Chim.* 648 (1950)
- <sup>14</sup> W. S. Knowles et Q. E. Thompson, *J. Org. Chem.* **25**, 1031 (1960)
- <sup>15</sup> M. Lamant, O. Riobe et Y. Bussiere, *Bull. Soc. Chim.* 2895 (1963)
- <sup>16</sup> S. Hunig et W. Lendle, *Chem. Ber.* **93**, 909 et 913 (1969)
- <sup>17</sup> J. T. Adams et C. R. Hauser, *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 284 (1945)
- <sup>18</sup> J. K. Groves et N. Jones, *Tetrahedron Letters* 1161 (1970)