

IONS α -CETOCARBENIUM: INFLUENCE DU SOLVANT SUR LA DESHALOGENATION D' α -BROMOCETONES PAR AgSbF_6

J.-P. BÉGUÉ* et D. BONNET

Groupe de Recherche No 12-CNRS, 2 rue Henry Dunant, 94-Thiais, France

(Received in France 11 April 1973; Received in the UK for publication 13 July 1973)

Résumé—La deshalogénéation du benzoyl-1 bromo-1 cyclohexane par AgSbF_6 dans un alcool conduit à la cétone éthylénique 3 et à l'ester de transposition 11. Leur formation n'implique pas un ion α -cétocarbénium. L'ester se forme par une réaction stéréospécifique. Traité par AgSbF_6 dans CH_2Cl_2 , le dioxolane du benzoyl-1 bromo-1 cyclohexane donne un sel d'oxonium stable.

La deshalogénéation de la bromocétone 1 par un réactif très électrophile comme AgSbF_6 dans un solvant peu polaire, CH_2Cl_2 , conduit à un sel d'oxonium 2 et à la cétone α - β éthylénique 3, vraisemblablement *via* l'ion α -cétocarbénium 4, qui se stabilise soit par migrations d'hydrures, soit par perte d'un hydrogène en α .

Dans le cadre d'une étude sur la formation et la réactivité des ions α -cétocarbénium, nous avons étudié l'influence du solvant sur la deshalogénéation de la bromocétone 1 par AgSbF_6 .

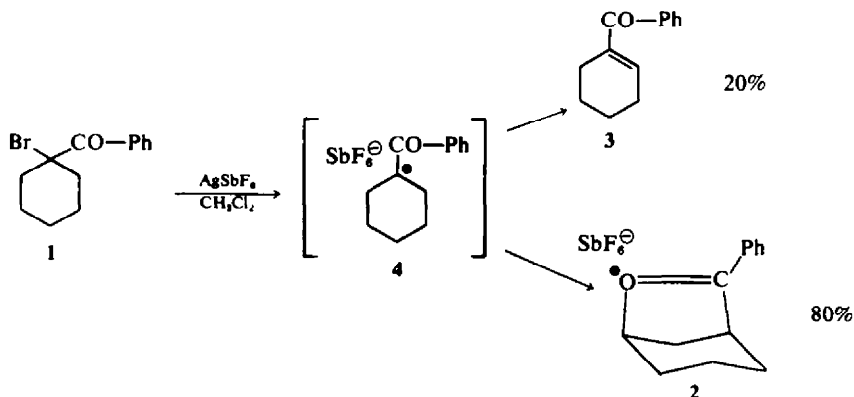
Les sels d'argent peuvent s'associer à de nombreux composés organiques comportant des doublets libres ou une liaison multiple, pour donner des complexes plus ou moins stables.^{2,3,5,6} Ainsi, AgSbF_6 donne des complexes avec des cétones, des éthers, et des composés, éthyléniques.^{4,26} On pouvait s'attendre à ce que, lors de la deshalogénéation par AgSbF_6 de bromocétones dans un solvant possédant des électrons n ou π , une telle complexation affecte la réactivité du sel d'argent.

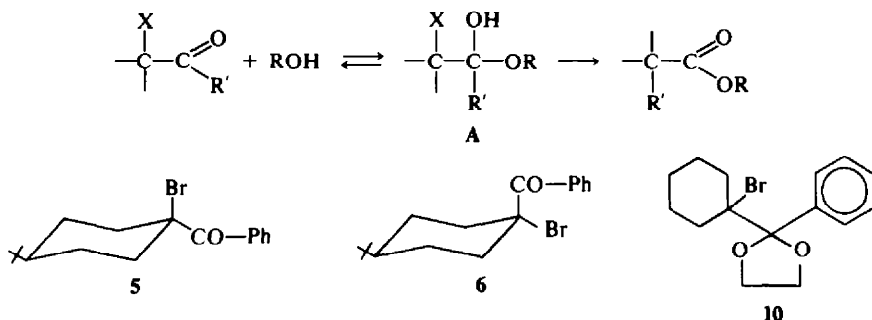
De plus, en remplaçant CH_2Cl_2 par un solvant ayant des propriétés basiques ou nucléophiles (R-CN, R-OH) on s'attendait à modifier le processus de deshalogénéation de trois façons: (a) par addition

nucléophile du solvant sur le cation;^{cf 7,8} (b) par modification du mécanisme d'élimination: la présence d'une base peut permettre une élimination se rapprochant du type E_2 ; et (c) par addition du solvant (dans le cas d'un alcool) sur le carbonyle, préalablement à l'ionisation de la liaison carbone-halogène. Ce type de mécanisme est invoqué lors de la solvolysé de cétones halogénées,^{9,10} notamment des cyclobutanones et des cyclohexanones pour lesquelles le changement d'hybridation sp_2 - sp_3 est favorisé.^{11,13} Un tel mécanisme entre en compétition avec une réaction $\text{S}_\text{N}2$ directe du solvant¹⁴ lorsque le carbone lié à l'halogène est très substitué.

Une telle addition conduit à un hémicétal ou cétal qui, après arrachement du brome et réarrangement,⁹ donne un ester qu'effectivement nous avons mis en évidence.

Or la transposition semi-benzilique d' α -bromocétones en milieu alcalin, dont le mécanisme est proche de celui-ci, implique une inversion de configuration.¹⁵⁻¹⁷ Aussi, pour une étude stéréochimique de notre réaction nous avons deshalogéné les deux cétones bromées stéréoisomères 5 et 6. De plus, étant donnée l'inter-





vention possible d'un hémicétal A, il était intéressant de comparer la déshalogénéation de la cétone bromée **1** à celle du cétal bromé **10**.

La synthèse des bromocétone **1**, **5**, **6** et des cétones éthyléniques **3** et **8** a déjà été décrite.¹⁸ Les esters de transposition **11** ont été obtenus à partir des chlorures d'acide correspondants. Nous disposions d'un échantillon authentique de chacun des esters **11** et **12** et du mélange des esters **12** et **13**.

Après plusieurs essais infructueux de bromation directe du dioxolane de la cyclohexyl-phényl cétone par Br₂ dans CCl₄ ou par le tribromure de

phényl-triméthyl-ammonium (PTT) dans le THF, nous avons obtenu le bromodioxolane **10** à partir de la bromocétone **1** et d'éthylène glycol en présence d'acide p-toluène sulfonique, soit dans le benzène en effectuant une distillation azéotrope de l'eau formée,¹⁹ soit par l'orthoformiate d'éthyle.^{20,21}

Les résultats de la déshalogénéation de la bromocétone **1**, par AgSbF₆, dans les solvants utilisés sont présentés dans le schéma suivant et le Tableau 1.

Quel que soit le solvant, on obtient une quantité plus ou moins grande de cétone α,β éthylénique **3**.

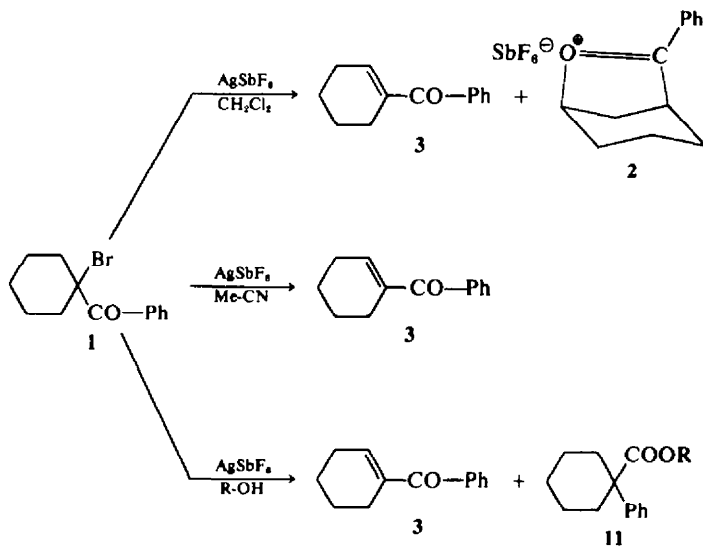


Tableau 1

Solvant	Temps de réaction	% cétone halogénée 1 intacte	% Cétone α,β-éthylénique 3	% ester de transposition 11	% sel d'oxonium 2
CH ₂ Cl ₂	2 min	—	20	—	80
MeCN	72 h	85	15	—	—
MeOH	h	—	30	70	—
EtOH	72 h	—	44	56	—
PrOH	192 h	—	95	5	—

Dans l'acétonitrile, c'est le seul produit formé (après trois jours, 15%). Dans les alcools, elle est accompagnée de l'ester de transposition 11. Plus l'alcool est encombré, plus la proportion en cétone éthylénique est importante.

Nous n'avons pas mis en évidence de produits provenant, soit d'une addition nucléophile du solvant sur l'ion α -cétocarbenium éventuel, soit de migrations d'hydrures à partir de cet ion.

Alors que dans CH_2Cl_2 , la réaction est instantanée, elle est très lente dans l'acétonitrile. Dans un alcool, elle est d'autant plus lente que celui-ci est plus encombré*.

L'évolution de la réaction dans le méthanol en fonction du temps (dosage en CPV) (Fig 1), montre que la cétone éthylénique 3 se forme d'abord plus rapidement que l'ester de transposition 11; puis les vitesses relatives s'inversent (on a vérifié que ces deux produits sont stables dans le milieu réactionnel).

Les deux bromocétone stéréoisomères 5 et 6 ont été déshalogénées par AgSbF_6 dans le méthanol. A partir de chacune d'elles, on n'isole qu'un seul ester de transposition, respectivement les esters 12 et 13, dans lequel le carbone initial lement porteur de l'halogène a subi une inversion de configuration.

La cétone à brome axial conduit surtout à la cétone éthylénique 6, celle à brome équatorial à l'ester 13 avec un excellent rendement (95%). la synthèse de Koch, qui n'est pas stéréospécifique, conduit principalement à l'ester isomère 12.

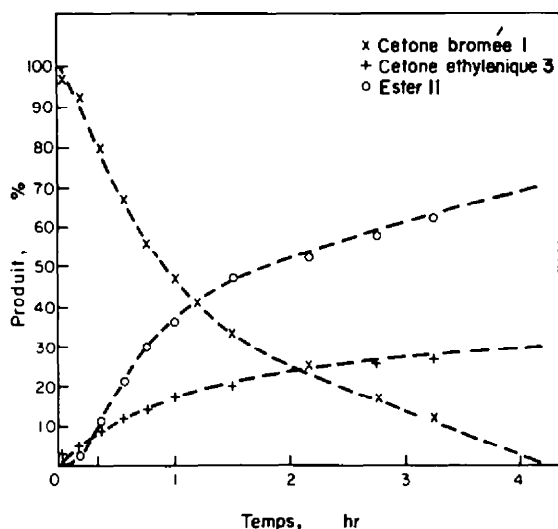


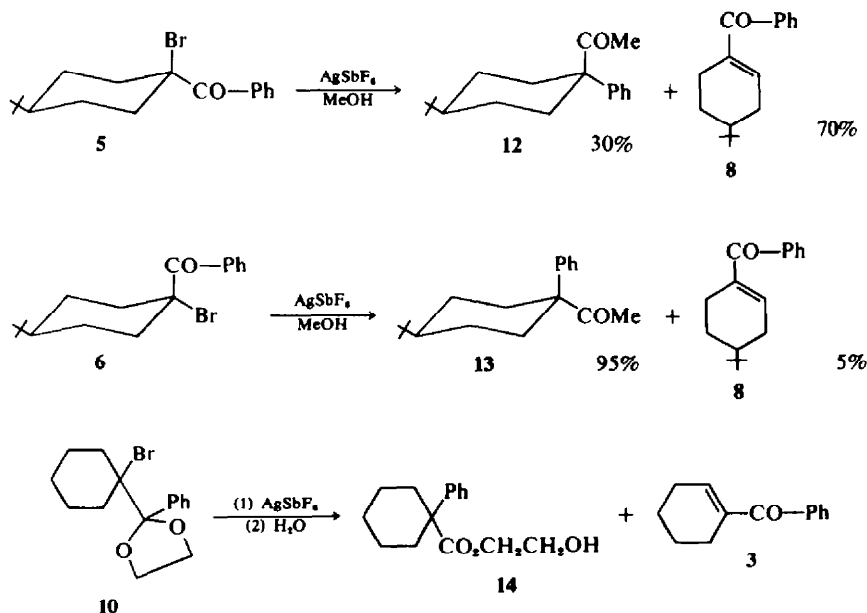
Fig 1.

Le bromocétal 10 a été déshalogéné dans les mêmes conditions que la bromocétone 1. On recueille, après hydrolyse, l'hydroxy ester 14 et la cétone éthylénique 3 (Tableau 2).

Dans CH_2Cl_2 , où se forme surtout l'ester 14 (95%), il est possible d'isoler, avant hydrolyse, un solide cristallin blanc, identifié comme étant le sel d'oxonium 15; traité par l'eau, ce sel donne quantitativement l'hydroxyester 14; traité par AlLiH_4 , il conduit au dioxolane 16.

Remarquons qu'après hydrolyse, on recueille la cétone α - β éthylénique 3 et non le dioxolane éthylénique. Ce résultat est analogue à celui de Jac-

*La bromocétone 1 a également été déshalogénée dans les mêmes solvants par le complexe cristallin (AgSbF_6 n CH_3CN).



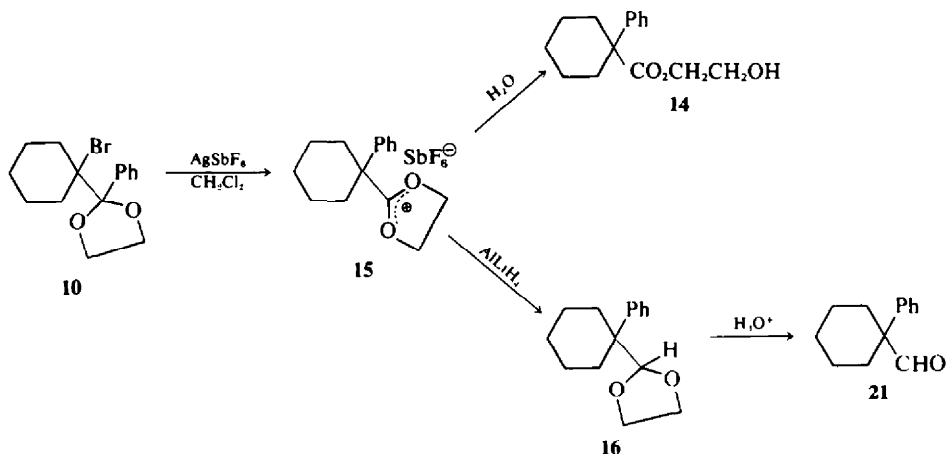


Tableau 2

Réactif/Solvant	Temps de réaction (m/n)	Ester de transposition (%)	Cétone α,β -éthylénique (%)
AgSbF ₆ /CH ₃ OH	45	65	35
AgSbF ₆ /CH ₂ Cl ₂	2	95	5
AgSbF ₆ /CH ₂ CHOHCH ₃	60	70	30

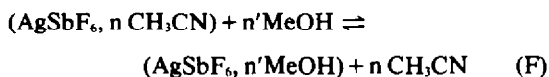
ques et Marquet qui ont constaté qu'un dioxolane éthylénique s'hydrolyse environ dix fois plus vite que son homologue saturé.^{24,25}

DISCUSSION

AgSbF₆ s'associe à des composés possédant des électrons n ou π ; c'est ainsi que l'on isole les complexes cristallins (AgSbF₆, n CH₃OH)* et (AgSbF₆, n CH₃CN). A priori, ces complexes peuvent se dissocier en solution selon l'équilibre (E);



De plus, ils peuvent donner lieu à un échange de ligands:



Deux hypothèses permettent d'expliquer à la fois le ralentissement très important observé lors des déshalogénations par AgSbF₆ dans l'acétonitrile et les alcools, et les expériences effectuées avec le complexe (n CH₃CN, AgSbF₆): (a) AgSbF₆, sous forme complexée, n'est plus suffisamment électrophile pour arracher le brome en α du carbo-

nyle, et les déshalogénations observées ne résultent que de la très faible quantité de AgSbF₆ libre existant dans le milieu réactionnel; ainsi les réactions seront d'autant plus faciles et rapides que le complexe peut se dissocier facilement dans le milieu; et (b) la quantité de AgSbF₆ libre dans le milieu est négligeable et c'est sous forme complexée que le sel d'argent réagit; son électrophilie dépend alors de la structure du complexe.

Avec les données actuelles, il nous est impossible de trancher entre ces deux hypothèses.

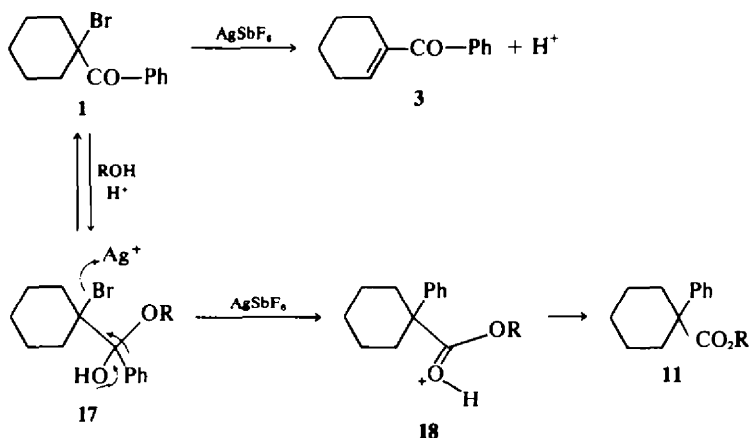
Le schéma réactionnel suivant permet de rendre compte de tous les résultats exposés concernant la formation d'ester. Dans une première étape réversible, l'alcool s'additionne sur le carbonyle en donnant l'hémicétal 19. Cette réaction est catalysée par les protons libérés dans le milieu lors de la formation de la cétone éthylénique 3¹⁰ qui commence à se former avant l'ester 11 (Fig 1). Il est connu qu'un équilibre de ce type est, sauf pour des structures particulières, très en défaveur de la forme hémicétalique,^{12h,27} et cela, d'autant plus que l'alcool est plus encombré.^{28,29}

Le deuxième stade, irréversible, est l'arrachement de l'halogène et la migration du phényle, rendue possible par l'engagement d'un doublet disponible de l'oxygène de l'hydroxyle. Un tel mécanisme, proposé par Cope et Graham pour le réarrangement de la bromo-1 bicyclo[3.3.1] nonanone-9,³⁰ a été repris en série cyclobutanique.³¹⁻³³ Les cétones de ce type sont connues à la fois pour donner très facilement des hydrates et cétales, et pour se transposer aisément.¹¹

La stéréospécificité de cette réaction apporte une preuve en faveur du mécanisme proposé: un mécanisme push-pull, comme un mécanisme de type semi-benzilique, implique l'inversion de configuration du carbone initialement porteur de l'halogène.¹⁵⁻¹⁷

Cette stéréospécificité, jointe à l'influence de la nature de l'alcool sur le bilan réactionnel permet d'écarter l'hypothèse, a priori envisageable, du pas-

*Ce complexe libère les molécules de méthanol par évaporation.



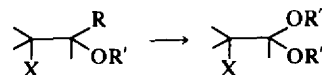
sage par un ion α -cétocarbénium qui pourrait ensuite évoluer en ester 11 selon deux voies (a) isomérisation de l'ion α -cétocarbénium 4 en ion acylium, puis addition du solvant sur ce dernier; et (b) addition du solvant sur l'ion α -cétocarbénium conduisant au produit 19 qui, comme la bromocétone 1 pourrait alors donner l'ester 11 après passage par l'hémicétal 20. Des transpositions d' α -alkoxy cétales ont, en effet, été mises en évidence par Felkin.³⁴

Remarquons que nous n'avons jamais isolé la méthoxy-cétone 19 alors que des expériences effectuées au laboratoire ont montré que les composés de ce type sont stables dans les milieux réactionnels utilisés.^{7,8}

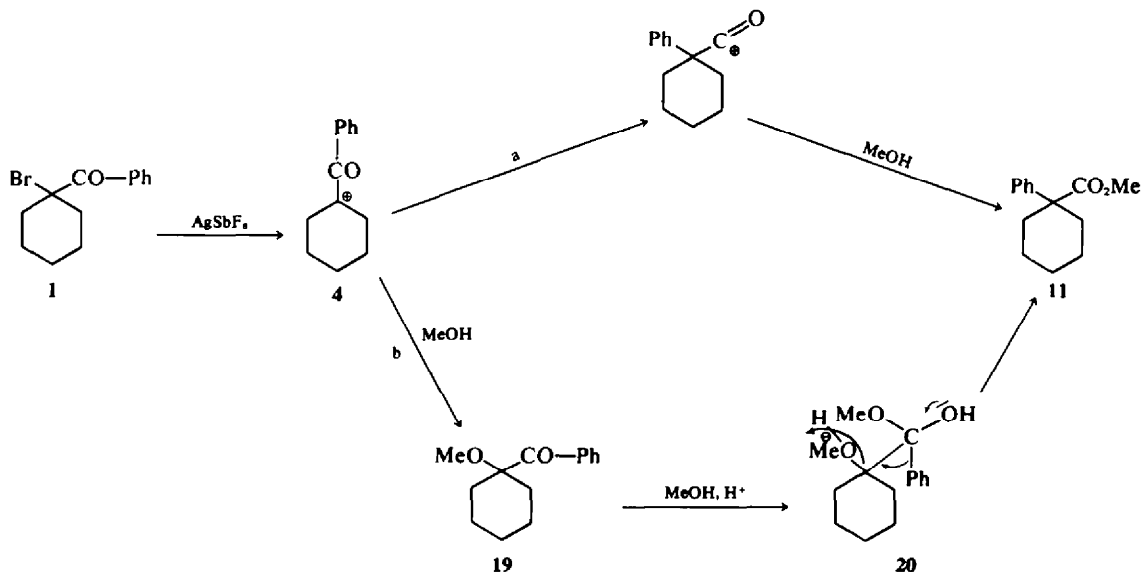
Pour aborder l'étude du deuxième stade de la réaction, en l'isolant du premier stade réversible, nous avons déshalogéné le dioxolane bromé 10 dans les mêmes conditions que la bromocétone 1. Étant l'analogue de l'hémicétal 17, il pouvait aussi subir une transposition.

A notre connaissance, il n'existe, dans la littérature, que peu de travaux sur la déshalogénéation de cétales (ou dioxolanes) bromés; ils concernent de plus des cas particuliers,^{35,36} comme les transpositions termiques observées en série cyclobutanique.³²

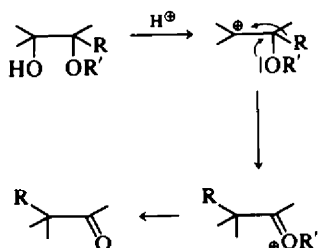
Cependant, un cétal α -bromé est comparable à un α -halogénoéther dans lequel un groupe R est remplacé par un groupe OR':



Or, lors de leur déshalogénéation, ces composés peuvent subir la transposition de type pinacolique³⁷ que donnent généralement les α -glycols et leurs dérivés, α -halohydrines, α -hydroxy-éthers, etc.³⁸ De plus, lors de la transposition en milieu acide des hydroxyéthers, la migration du groupe R accompagne ou précède le départ du groupe R', ce



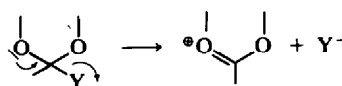
qui fait présumer la participation de l'oxygène de l'éther et la formation intermédiaire d'un sel d'oxonium.^{34,39}



La déshalogénéation du dioxolane bromé **10** conduit effectivement au sel d'oxonium **15** après migration du phényle. Le fait d'isoler cet intermédiaire montre, sans ambiguïté, l'engagement du doublet de l'un des oxygènes du dioxolane.

L'ester protoné **18**, intermédiaire postulé de la déshalogénéation de la cétone bromée **1**, est l'analogue du sel d'oxonium **15**. C'est une preuve supplémentaire du mécanisme proposé. Comme pour le dioxolane bromé, la migration du phényle, lors de la déshalogénéation de la cétone bromée **1**, s'effectue par un mécanisme push-pull. De nombreux exemples de formation de sels d'oxonium à partir de dioxolanes sont connus.⁴⁰⁻⁴² Le groupe partant Y (H, OR, alcoyle) est éliminé. Mais, à notre connaissance, en dehors de transpositions de chaînons de cycles,⁴³⁻⁴⁵ les transpositions intramoléculaires de groupes alcoyle ou aryle conduisant à des sels d'oxonium, n'avaient par encore été observées.

*Un mécanisme d'élimination de type *syn* nous paraît peu vraisemblable: en effet, ce type de mécanisme pour des dérivés cyclohexaniques et des dérivés bromés est rare; de plus il nécessite un milieu très peu dissociant, ce qui n'est pas le cas ici.⁴⁶



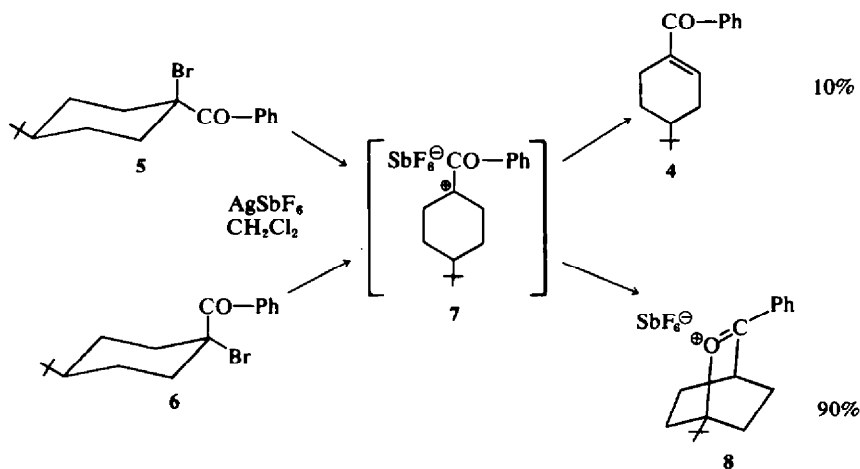
Ces réactions de déshalogénéation du dioxolane bromé offrent des perspectives intéressantes sur le plan de la synthèse, ainsi que le montre la préparation de l'aldéhyde **21**.

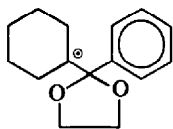
Dans le chlorure de méthylène, la déshalogénéation des cétones bromées stéréoisomères **5** et **6** conduit à un sel d'oxonium **9** et à la cétone α,β -éthylénique, en proportions sensiblement égales que l'on parte de l'une ou l'autre cétone. Cela s'interprète par la formation préliminaire d'un ion α -cétocarbenium **7**.⁴⁷

Lors de la déshalogénéation dans le méthanol, à partir de la cétone à brome équatorial, on n'observe que 5% d'élimination, alors que, lorsque le brome est axial, l'élimination prédomine (70%). Or, l'assistance d'une base dans une réaction d'élimination n'est efficace que dans la mesure où les deux liaisons qui se rompent sont antiparallèles.⁴⁶

Ces résultats amènent à penser, que dans les solvants étudiés, la réaction d'élimination n'engendre pas un ion α -cétocarbenium, mais s'effectue par un mécanisme où le solvant intervient dans l'état de transition. Cela est confirmé par l'absence de tout produit révélant le passage par un ion α -cétocarbenium, produit résultant de migration d'hydrures, ou d'addition du solvant sur un tel ion.

Le composé éthylénique obtenu dans la déshalogénéation du dioxolane bromé **10** ne semble pas non plus se former à partir de l'ion carbenium **22**. En effet, d'une part on n'observe pas la formation d'un produit d'addition du solvant sur cet ion, et d'autre part, le fait qu'en passant du chlorure de méthylène au méthanol, la proportion de cétone α,β -éthylénique formée augmente (de 5% à 30%) montre qu'ici aussi le solvant doit intervenir dans l'état de transition.





22

L'obtention d'un composé α,β -éthylénique à partir du dioxolane bromé remet en question l'origine de la cétone α,β -éthylénique qui se forme dans la déshalogénéation de la bromocétone 1: on avait admis sa formation à partir de celle-ci elle-même; cependant, elle pourrait également provenir de l'hémicétal bromé 17. Il est probable toutefois qu'elle provient d'un arrachement direct du brome sur la bromocétone 1; en effet, d'une part, elle commence à se former avant l'ester de transposition et d'autre part, dans l'isopropanol, on obtient 95% de cétone éthylénique malgré la difficulté de former l'hémicétal 17. Cependant, on ne peut exclure la possibilité d'une compétition au niveau de l'hémicétal 17 entre la transposition du phényle conduisant à l'ester 11 et l'arrachement d'un proton conduisant à l'hémicétal α,β -éthylénique et donc à la cétone éthylénique 3.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN ont été enregistrés sur un appareil Varian A-60-D et sont exprimés en ppm (TMS étalon interne). Les dosages chromatographiques en phase vapeur sont faits avec un appareil Girdel (colonne SE 30 de 1.50 m 3% sur Chromosorb WAW 60-80 mesh, gaz vecteur: azote).

Mode opératoire général des déshalogénations

A 10^{-3} mole de cétone halogénée, dissoute dans 10 ml. de solvant, on ajoute $1 \cdot 1 \times 10^{-3}$ mole de AgSbF_6 (380 mg). Le mélange réactionnel maintenu à température ordinaire, dans l'obscurité, laisse déposer un précipité de bromure d'argent. Après réaction, on reprend par l'eau, extrait au chlorure de méthylène; la fraction organique est séparée, lavée à l'eau, séchée et concentrée. Le produit brut ainsi obtenu est analysé par CPG et RMN, par comparaison avec des échantillons de produits de référence, 3, 11a, 11b, 11c, 11d, 8, 12 et 13.

Déshalogénéation de la cétone 1 par AgSbF_6

(a) *Dans le méthanol.* A partir de 267 mg de cétone bromée 1 et 380 mg d' AgSbF_6 , après 6 h de réaction, on obtient 200 mg de produit brut composé de 75% d'ester 11a et 25% de cétone éthylénique 3. 11a: IR (CCL_4) $\nu_{\text{C=O}}$ = 1730 cm^{-1} ; RMN (CCL_4) δ = 3.56 (s, 3 H COOCH_2). 3: IR (CCL_4) $\nu_{\text{C=O}}$ = 1660 cm^{-1} ; RMN (CCL_4) δ = 6.45 (m, 1 H, proton éthylénique).

Ces expériences ont été effectuées à différentes concentrations de MeOH et pour des quantités différentes de AgSbF_6 . Dans tous les cas, on obtient la même quantité de produit brut et les proportions respectives d'ester et de cétone éthylénique restent inchangées. Seul le temps de réaction varie.

de 1	AgSbF_6 ($\times 10^{-3}$ M)	MeOH (ml)	Temps de réaction (h)
10^{-3} M	1.1	10	6
10^{-3} M	3	10	6
10^{-3} M	1.1	5	4
10^{-3} M	1.1	50	8

(b) *Dans l'éthanol.* Au bout de 72 h, on obtient 190 mg de produit brut composé de 56% d'ester 11b et 44% de cétone éthylénique 3. 11b: RMN (CCL_4) δ : 1.14 (t, J = 0.12, 3 H, $-\text{COOCH}_2-\text{CH}_3$), 4.07 (q, J = 0.12, 2 H, $-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$).

(c) *Dans l'isopropanol.* Après huit jours, on obtient 180 mg de produit composé de 5% d'ester 11c et 95% de cétone éthylénique 3. 11c: RMN (CCL_4) δ : 1.17 (d, J = 0.1, 6 H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.0 (m, 1 H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

(d) *Dans MeOH + H₂O (mélange 60/40).* Les résultats sont les mêmes que dans le méthanol anhydre, la réaction est complète au bout de 10 h.

(e) *Dans eau + dioxanne.* Au bout de 20 jours, la réaction est complète et on recueille 190 mg de produit brut. Les analyses de spectres montrent qu'on a un mélange de trois produits: 52% de cétone éthylénique 3, 33% d'acide 11d et 15% d'un produit non identifié.

Déshalogénéation de la cétone bromée 5 par AgSbF_6

A 323 mg de cétone 5, on ajoute 380 mg de AgSbF_6 . Après 24 h, on recueille 250 mg de produit brut, mélange de 30% d'ester 12 et de 70% de cétone éthylénique 8. 12: RMN (CCL_4) δ : 0.92 (s, 9 H, tBu-4) 3.6 (s, 3 H, OMe).

Déshalogénéation de la cétone bromée 6 par AgSbF_6

La même réaction est effectuée sur l'isomère cis 7. Elle dure 4 jours et on obtient 260 mg du mélange 95% d'ester trans 13 et 5% de cétone éthylénique 8. 13: RMN (CCL_4) δ : 0.75 (s, 9 H, tBu-4) 3.5 (s, 3 H, OMe).

Déshalogénéation de la cétone bromée 1 par (AgSbF_6 , n CH_3CN)

On ajoute 344 mg de AgSbF_6 à 10 ml d'acétonitrile; un échauffement se produit, l'excès de solvant est évaporé sous vide et on obtient les cristaux du complexe (AgSbF_6 , n CH_3CN). F = 132-134°, IR (CCL_4): $\nu_{\text{C=N}}$ = 2260 cm^{-1} .

(a) *Dans le chlorure de méthylène.* Dans les mêmes conditions que celles utilisées avec AgSbF_6 , 267 mg de cétone bromée 1 et 600 mg de complexe (AgSbF_6 , n CH_3CN) sont laissés en contact dans le chlorure de méthylène pendant 3 jours. Après traitement, on isole un produit contenant 90% de cétone bromée 1 et 10% de cétone éthylénique 3.

(b) *Dans l'acétonitrile.* Après 3 jours, le produit brut se compose de 85% de cétone bromée 1 et de 15% de cétone éthylénique 3.

(c) *Dans le méthanol.* Après 2 jours, le produit brut se compose de 75% d'ester 11a et de 25% de cétone éthylénique 3.

Préparation du dioxolane bromé 10

(a) 534 mg de cétone bromée 1 (2×10^{-3} M), 0.5 ml d'éthylène glycol, 1 ml d'orthoformiate d'éthyle et 150 mg d'acide p-toluène sulfonique sont chauffés à reflux 9 h. En refroidissant, le dioxolane bromé 10 cristallise. Après recristallisation dans un mélange pentane-éther on isole 320 mg de cristaux blancs (Rdt = 50%). F = 118-120°

(pentane-éther). Analyse: Calc pour $C_{15}H_{19}BrO_2$: C, 57.90; H, 6.16; Br, 25.70; Tr. C, 57.90; H, 6.01; Br, 25.98%. RMN (CCl_4): δ : 1.45 à 2.2 (10 H, multiplet, cycle); 3.91 (4 H, multiplet, O—CH₂, CH₂—O), 7.1 à 7.65 (5 H, multiplet, phényle).

(b) 534 mg de cétone bromée **1** sont chauffés à reflux dans 25 ml de benzène avec 0.5 ml d'éthylène glycol et 50 mg d'acide p-toluène sulfonique dans un appareil Dean-Stark pendant 5 jours. On obtient, après traitement, 350 mg de cristaux de dioxolane bromé **10** (Rdt = 55%) F = 118–120°.

Déshalogénéation du cétal **10**

(a) Dans le méthanol. On ajoute 344 mg de AgSbF₆ à une solution de **311 mg** (10^{-3} M) de dioxolane bromé **10** dans 10 ml de méthanol anhydre. Après 45 min, la réaction est complète; on hydrolyse et reprend par du chlorure de méthylène. La solution est lavée à l'eau puis séchée sur sulfate de soude. En évaporant sous vide, on obtient 200 mg d'un produit brut, dont l'analyse (CPG et RMN) montre qu'il est constitué de 30% de cétone éthylénique **3** et de 70% d'ester **14**.

(b) Dans l'isopropanol. De la même manière, 344 mg de AgSbF₆ et 311 mg de produit **10** dans 10 ml d'isopropanol conduisent, au bout d'une heure de réaction, après les traitements usuels, à 200 mg de produit brut, constitué de 35% de cétone éthylénique **3** et 65% d'ester de transposition **14**.

(c) Dans le chlorure de méthylène. Après 2 min, 344 mg de AgSbF₆ et 311 mg de produit **10** dissous dans 10 ml de chlorure de méthylène conduisent, après hydrolyse et traitement, à 200 mg d'un produit brut contenant 95% d'ester **14** et 5% de cétone éthylénique **3**.

Hydroxy-ester **14**

On ajoute 22 mg du chlorure de l'acide phényl-1 cyclohexane carboxylique à 3 ml d'éthylène glycol et à 1 ml de pyridine. Après traitement, on isole 200 mg d'hydroxy ester **14**. IR (CCl_4) ν_{OH} = 3600 cm^{-1} , ν_{CO} = 1730 cm^{-1} . RMN (CCl_4): δ : 3.75 (m, 4 H, O—CH₂, CH₂CO); F = 39–40°.

Sel de dioxolanylium **15**

A 311 mg (10^{-3} M) de dioxolane **10** dissous dans 4 ml de chlorure de méthylène, on ajoute 344 mg de AgSbF₆ (10^{-3} M). Le bromure d'argent précipite immédiatement; la solution est filtrée; lorsqu'on ajoute du pentane, des cristaux du sel **15** apparaissent. On en isole 330 mg (Rdt: 70%). F = 170–173° (avec décomposition); Analyse: Calc pour $C_{15}H_{19}O_2SbF_6$: C, 38.58; H, 4.12; F, 24.4; Tr. C, 36.43; H, 4.26; F, 23.11%. RMN (CH_2Cl_2) δ : 5.37 (4 H, multiplet, —O—CH₂—CH₂—O—).

Hydrolyse du sel de dioxolanylium **15**

On ajoute à 230 mg de cristaux du sel **15** dissous dans 3 ml de chlorure de méthylène, 5 ml d'eau; on extrait au chlorure de méthylène, sèche sur sulfate de soude; on obtient 115 mg de l'ester alcool **14** (Rdt quantitatif).

Dioxolane **16**

On ajoute 230 mg de cristaux de sel **15** dissous dans 3 ml de chlorure de méthylène à une suspension de 400 mg d'AlLiH₄ dans 10 ml d'éther anhydre. Après 15 min, le mélange réactionnel est hydrolysé, extrait à l'éther. Après lavage et séchage sur sulfate de sodium, les solvants sont évaporés sous vide. On obtient ainsi 110 mg de dioxolane **16** qui cristallise. F = 60–61°. RMN (CCl_4): δ : 4.58 (s, 1 H, CH(OCH₂)₂); multiplet centré à 3.47 ppm (4 H, O—

CH₂—CH₂—O). Analyse: Calc pour $C_{15}H_{20}O_2$: C, 77.55; H, 8.68; O, 13.77; Tr. C, 77.54; H, 8.60; O, 13.81%.

Phényl-1 cyclohexyl carboxaldéhyde **21**

A 116 mg de dioxolane **16** en solution dans 2 cm³ de MeOH, on ajoute 1 ml d'acide sulfurique N: après 30 min, on neutralise au bicarbonate et extrait au pentane, sèche sur sulfate de soude; on obtient 80 mg d'aldéhyde **21**. RMN: δ : 9.28 (s, 1 H, —CHO); On forme la semicarbazone, F = 215° (MeOH—H₂O); litt.⁹ F = 219°.

Remerciements—Nous remercions vivement Madame M. Charpentier-Morize et Mademoiselle B. Tchoubar pour de nombreuses et fructueuses discussions ainsi que pour l'intérêt qu'elles ont porté à ce travail.

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'un programme de recherches, Contrat DGRST, no. 72-70770.

BIBLIOGRAPHIE

- J. P. Bégué, M. Charpentier-Morize et C. Pardo, *Tetrahedron Letters* 4737 (1971)
- A. E. Comyns et H. J. Lukas, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 1019 (1954); **79**, 4339 (1957)
- F. Fieser et M. Fieser, *Reagents for Organic Synthesis*, John Wiley and Sons Inc., 1967, p. 1016
- F. Klages et H. A. Jung, *Chem. Ber.* **98**, 3757 (1965)
- H. Meerwein, V. Hederich et K. Wunderlich, *Arch. Pharm.* **291**, 541 (1958)
- H. W. Quinn et D. N. Glew, *Can. J. Chem.*, **40**, 1103 (1962)
- D. Baudry et M. Charpentier-Morize, *Tetrahedron Letters*, 2561 (1972)
- D. Baudry et M. Charpentier-Morize, *Tetrahedron Letters* 3013 (1973)
- A. C. Cope et M. E. Synerholm, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5228 (1950)
- D. J. Pasto et J. P. Sevenair, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 711 (1971)
- A. Burger et H. H. Ong, *J. Org. Chem.*, **29**, 2588 (1964)
- J. Zabichy, Patai, *The Chemistry of the Carbonyl Group*, Vol. II, Interscience, London, 1970; (a) p. 19; (b) p. 15.
- N. Pritzkow, *Theoretische Gesichtspunkte in der organischen Chemie*, Dresden, Leipzig, 177 (1963)
- D. J. Pasto, K. Garves et M. P. Serve, *J. Org. Chem.*, **32**, 774 (1967); D. J. Pasto et K. Garves, *Ibid.*, **32**, 778 (1967)
- J. M. Conia et J. Salaun, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1957 (1964)
- J. M. Conia et J. L. Ripoll, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 773 (1963)
- D. Baudry, J. P. Bégué et M. Charpentier-Morize. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **4**, 1416 (1971)
- D. Baudry, J. P. Bégué, M. Bettahar, M. Charpentier-Morize, C. Pardo et J. Sansoulet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1413 (1971)
- E. J. Salmi, *Ber.*, **71**, 223 (1938)
- M. Delepine, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **25**, 580 (1901)
- A. Marquet, M. Dvolaitzky, H. Kagan, L. M. C. Quannes et J. Jacques, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1822 (1961)
- S. Sicsic, *Thèse*, Orsay, 1973
- M. Malissard, S. Sicsic et Z. Welvart, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, à paraître
- A. Marquet et J. Jacques, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 90 (1962)
- J. March, *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure*, McGraw-Hill, New York, p. 306 (1968)
- C. D. M. Beverwijk, G. J. M. van der Kerk, A. J. Leusink et J. G. Noltes, *Organometallic Chem. Rev A* **5**, 215 (1970)

- ²⁷J. Hine, *Physical Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York, p. 251 (1962)
- ²⁸F. E. McKenna, H. V. Tartar et E. C. Lingafelter, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 604 (1953)
- ²⁹W. Herold, *Z. physik. Chem.*, **B18**, 265 (1932)
- ³⁰A. C. Cope et G. S. Graham, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4702 (1951)
- ³¹J. Salaun et J. M. Conia, *Chem. Comm.*, **20**, 1358 (1970)
- ³²J. M. Conia et J. Salaun, *Accounts Chem. Res.* **5**, 33 (1972)
- ³³C. Rappe et L. Knutsson, *Acta Chem. Scand.* **21**, 163 (1967)
- ³⁴I. Elphimoff-Felkin et B. Tchoubar, *C.R. Acad. Sci.*, **231**, 1314 (1950)
- ³⁵J. Salaun et J. M. Conia, *Tetrahedron Letters*, 4545 (1968)
- ³⁶J. E. Baldwin et J. E. Gano, *Tetrahedron Letters*, 1101 (1969)
- ³⁷S. Winstein, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, C55 (1951)
- ³⁸M. Tiffeneau, *Bull. Soc. Chim. Fr. 5^e série*, **3**, 1942 (1936)
- ³⁹I. Elphimoff-Felkin et B. Tchoubar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* C49 (1951)
- ⁴⁰H. Meerwein, *Angew. Chem.* **67**, 374 (1955)
- ⁴¹H. Meerwein, V. Hederich, H. Morschel et K. Wunderlich, *Ann.* **635**, 1 (1960)
- ⁴²S. Kabuss, *Angew. Chem. Int. Ed.* **7**, 64 (1968)
- ⁴³W. Kraus et C. Chassin, *Tetrahedron Letters*, 539 (1970)
- ⁴⁴W. Kraus et H. M. Van De Loo, *Tetrahedron Letters*, 5225 (1972)
- ⁴⁵P. G. Gassman et J. G. Macmillan, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 5527 (1969)
- ⁴⁶Ref 25, p. 728
- ⁴⁷J. P. Bégué et M. Charpentier-Morize, *Angew. Chem. Int. Ed.* **10**, 327 (1971)
- ⁴⁸J. Sicher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **11**, 200 (1972)
- ⁴⁹M. Tiffeneau, P. Weill, J. Gutmann et B. Tchoubar, *C.R. Acad. Sci.* **203**, 277 (1935)