

## ORIENTATION DE L'ALKYLATION D'ANIONS AMBIDENTS PAR LES SELS D'AMMONIUM QUATERNAIRE DANS LES CONDITIONS DE LA CATALYSE PAR TRANSFERT DE PHASE

E. D'INCAN et P. VIOUT\*

Groupe de Recherche n° 12, C.N.R.S., 2, rue H. Dunant, 94 Thiais, France

(Received in France 3 January 1974; Received in the UK for publication 12 July 1974)

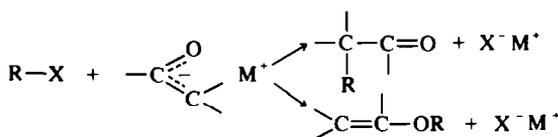
Les sels d'ammonium quaternaire catalysent les réactions nucléophiles anioniques effectuées en milieu eau-solvant organique,<sup>1</sup> et cet effet est attribué à leur rôle de transporteur d'anion. Le nucléophile, anion organique, forme avec l'ammonium quaternaire une paire d'ions soluble dans la phase organique et permet la mise en présence de cette paire d'ions avec le réactif insoluble dans la phase aqueuse, halogénure d'alkyle par exemple. Cette hypothèse a été confirmée par d'autres travaux montrant que la réaction a lieu effectivement dans la phase organique et non à l'interface, comme cela avait antérieurement été suggéré.<sup>2</sup> Le processus est appelé catalyse par transfert de phase. L'effet catalytique est dû au rapprochement des entités réagissantes dans la phase organique, mais il faut également admettre que l'anion associé à l'ammonium quaternaire a une réactivité notablement plus grande que lorsqu'il est solvato par l'eau. La grande réactivité de ce type de paire d'ions a d'ailleurs été démontrée dans les solvants aprotiques peu dissociants.<sup>3</sup>

Cependant, à notre connaissance, l'effet de la nature du solvant organique, lors de la catalyse par transfert de phase, n'a pas été étudié systématiquement. Celui-ci pourrait influencer la vitesse et l'orientation des réactions.

Or, les conditions de la catalyse par transfert de phase soulèvent ce problème, fondamental dans le cas des anions ambidents (C et O-alkylation). Ainsi, lors de la méthylation des anions dérivés des  $\beta$ -dicétones et des  $\beta$ -céto-esters, et dans les conditions de la catalyse par transfert de phase effectuée dans un mélange eau-chloroforme en présence de  $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{SO}_4\text{H}^-$ , Brandström<sup>1b</sup> a signalé une sélectivité vers la C-alkylation. Ces résultats sont apparemment en contradiction avec les données de la littérature indiquant une orientation vers la O-alkylation lorsque l'anion est faiblement associé au cation ou peu solvato par liaisons hydrogène.<sup>4</sup> Cette contradiction pouvait être liée à la nature du milieu réactionnel et à la nature de l'anion organique.

Nous avons voulu préciser l'influence de ces deux facteurs lors de la catalyse par transfert de phase, et vérifier que cette catalyse est due au rapprochement des réactifs, et à l'augmentation de la nucléophilie des anions organiques par passage de la phase aqueuse à la phase organique où ils ne sont plus solvato par liaisons hydrogène, mais associés aux cations ammonium quaternaire sous forme de paires d'ions très lâches.<sup>4</sup> Pour

effectuer cette étude nous nous sommes limités aux réactions d'alkylation par le mécanisme  $\text{S}_{\text{N}}2$ .



L'influence de la nature du solvant organique a été examinée en utilisant plusieurs solvants non miscibles à l'eau, de constante diélectrique différente (chloroforme, chlorure de méthylène, benzène, nitrobenzène). Nous avons aussi opéré en absence de solvant organique; notons que dans ce cas, l'halogénure d'alkyle, non miscible à l'eau, joue le rôle de solvant organique.<sup>5</sup>

En outre, afin de mettre en évidence le rôle joué par le cation ammonium quaternaire dans la phase organique, et non dans la phase aqueuse, d'une part nous avons fait réagir le sel d'ammonium quaternaire d'un anion ambident avec l'halogénure d'alkyle dans le chlorure de méthylène, et d'autre part, nous avons opéré dans deux milieux homogènes, eau-acétonitrile et eau-dioxane.

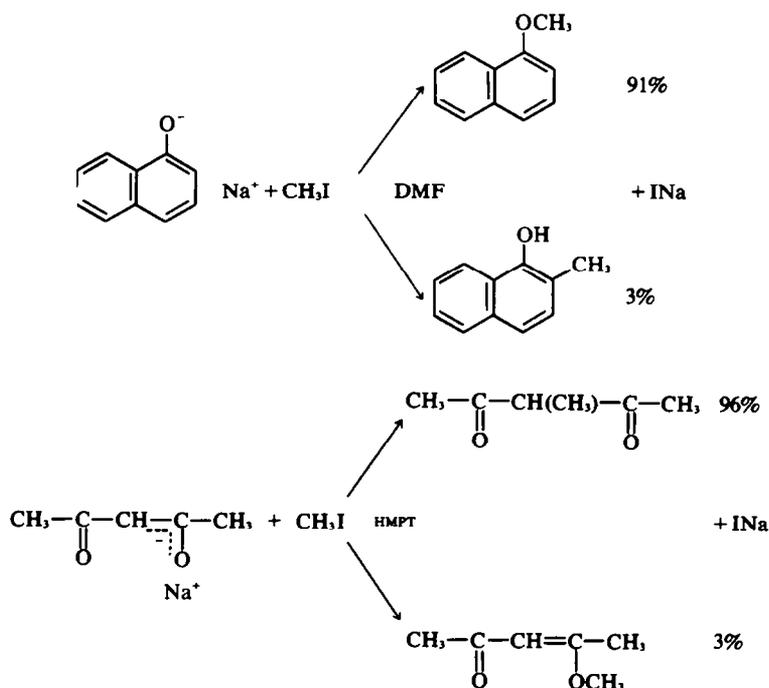
Afin de préciser le rôle de la nature de l'anion ambident, nous avons d'abord étudié l'alkylation des anions phénoxyde et naphtoxyde dans lesquels la densité de charge sur l'oxygène est beaucoup plus importante que sur le carbone du cycle.<sup>6</sup> Ces anions, dans les solvants aprotiques polaires tel que le DMF, sont peu solvato, contrairement aux cations, et la formation du produit O-alkylé est alors prépondérante.<sup>3a</sup> Nous avons ensuite étudié l'alkylation de l'anion de l'acétylacétone qui, dans un solvant du même type, conduit à des proportions inverses de produit O- et C-alkylé.<sup>7</sup>

Les agents alkylants que nous avons utilisés sont les bromures d'allyle et de benzyle favorisant généralement la C-alkylation.<sup>8</sup> De cette manière, une sélectivité vers le O-alkylation ne pourra être imputée à la nature de l'agent alkylant.

### RESULTATS ET DISCUSSION

#### *Anions phénoxyde et naphtoxyde (Tableaux 1 à 5)*

En l'absence de sel d'ammonium et dans les milieux hétérogènes, la proportion de produits C- et O-alkylés est indépendante de la nature du solvant (Tableaux 1 et 2) ce qui peut s'expliquer par le fait que la réaction a lieu alors



RÉACTION DE L'ANION NAPHTOXYDE (0.1 M) AVEC LE BROMURE DE BENZYLE (0.1 M) À 27° (TABLEAUX 1, 2, ET 3):

Milieux hétérogènes

Tableau 1. Dans l'eau<sup>a</sup> en absence de solvant organique (le bromure de benzyle joue le rôle de solvant), temps de réaction: 20 h

| Bu <sub>4</sub> N <sup>+</sup> Br <sup>-</sup> | CTAB   | O-alk. % | C-alk. % | Rendement global % |
|--|--------|----------|----------|--------------------|
| 0  | 0      | 10       | 90       | 80                 |
| 0.1 M  | 0      | 95       | 5        | 80                 |
|  | 0.1 M  | 95       | 5        | 90                 |
|  | 0.01 M | 20       | 80       | 90                 |

<sup>a</sup>Dans tous les cas, la phase aqueuse est la soude 0.1 M.

essentiellement dans la phase aqueuse où les anions sont solvatés par liaisons hydrogène.

L'addition de sel d'ammonium aux milieux hétérogènes exerce un effet important sur la vitesse et sur l'orientation (Tableaux 2, 4 et 5).

La réaction est accélérée dans tous les solvants (Tableau 2). Nous n'observons pas d'accélération en l'absence de solvant, ce qui peut être dû à la très faible proportion de phase organique constituée dans ce cas par le réactif alkylant (Tableau 1). Au-delà d'une certaine proportion du solvant organique dans le mélange, le rapport O/C-alkylation n'est pas modifié, quand on change cette proportion, comme nous l'avons constaté dans le cas du chlorure de méthylène (Tableaux 2, 4 et 5).

On obtient préférentiellement, parfois exclusivement, le produit O-alkylé (Tableaux 2, 4 et 5). Cependant, avec

Tableau 2. Dans l'eau<sup>a</sup> en présence de solvant organique non miscible

| % en volume du solvant organique  | Temps de réaction | Bu <sub>4</sub> N <sup>+</sup> Br <sup>-</sup> | O-alk. % | C-alk. % | Rendement global % |
|---|-------------------|--|----------|----------|--------------------|
| 50% CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub><br>(ε <sub>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></sub> = 8.9)                            | 5 jours           | 0  | 10       | 90       | 70                 |
|   | 20 h              | 0.1 M  | 100      | 0        | 100                |
| 10% CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>   | 20 h              | 0.1 M  | 100      | 0        | 100                |
| 50% CHCl <sub>3</sub><br>(ε <sub>CHCl<sub>3</sub></sub> = 4.8)  | 20 h              | 0.1 M  | 75       | 25       | 85                 |
| 50% C <sub>6</sub> H <sub>6</sub><br>(ε <sub>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub></sub> = 2.3)                                | 5 jours           | 0  | 10       | 90       | 70                 |
|   | 20 h              | 0.1 M  | 95       | 5        | 90                 |
| 50% NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub><br>(ε <sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub></sub> = 34.8) | 5 jours           | 0  | 10       | 90       | 70                 |
|   | 20 h              | 0.1 M  | 100      | 0        | 100                |

<sup>a</sup>Dans tous les cas, la phase aqueuse est la soude 0.1 M.

Milieux homogènes

Tableau 3. Dans l'eau<sup>a</sup> en présence de solvant organique miscible

| % en volume du solvant organique       | Temps de réaction | Bu <sub>4</sub> N <sup>+</sup> Br <sup>-</sup> | O-alk. % | C-alk. % | Rendement global % |
|--|-------------------|--|----------|----------|--------------------|
| 50% CH <sub>3</sub> CN                 | 20 h              | 0  | 50       | 50       | 65                 |
| (ε <sub>CH<sub>3</sub>CN</sub> = 37.5) | 20 h              | 0.1 M  | 70       | 30       | 85                 |
| 50% dioxanne                           | 20 h              | 0  | 50       | 50       | 90                 |
| (ε <sub>dioxanne</sub> = 2.2)          | 20 h              | 0.1 M  | 60       | 40       | 90                 |

<sup>a</sup>Dans tous les cas, la phase aqueuse est la soude 0.1 M.

RÉACTION DE L'ANION PHÉNOXYDE (0.1 M) AVEC LE BROMURE D'ALLYLE (0.1 M) EN PRÉSENCE DE Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>Br<sup>-</sup> OU DE CTAB, \* t° = 27°, TEMPS DE RÉACTION = 20 H.

Tableau 4

| % en volume du solvant organique    | Bu <sub>4</sub> N <sup>+</sup> Br <sup>-</sup> | CTAB   | O-alk. % | C-alk. % | Rendement global % |
|-------------------------------------|--|--------|----------|----------|--------------------|
| 0                                   | 0  | 0      | 60       | 40       | 60                 |
| 0                                   | 0.1 M  |        | 80       | 20       | 70                 |
| 0                                   |  | 0.01 M | 60       | 40       | 60                 |
| 0                                   |  | 0.1 M  | 85       | 15       | 75                 |
| 50% CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 0.1 M  |        | 95       | 5        | 100                |
| 10% CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 0.1 M  |        | 95       | 5        | 100                |

<sup>a</sup>Dans tous les cas, la phase aqueuse est la soude 0.1 M.

RÉACTION DE L'ANION PHÉNOXYDE (0.1 M) AVEC LE BROMURE DE BENZYLE (0.1 M) EN PRÉSENCE DE Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>Br<sup>-</sup>, \* t° = 27°, TEMPS DE RÉACTION = 20 H.

Tableau 5

| % en volume du solvant organique    | Bu <sub>4</sub> N <sup>+</sup> Br <sup>-</sup> | O-alk. % | C-alk. % | Rendement global % |
|-------------------------------------|--|----------|----------|--------------------|
| 0                                   | 0  |          |          | 0                  |
| 0                                   | 0.1 M  | 85       | 15       | 35                 |
| 50% CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 0.1 M  | 100      | 0        | 100                |
| 10% CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 0.1 M  | 100      | 0        | 100                |

<sup>a</sup>Dans tous les cas, la phase aqueuse est la soude 0.1 M.

le chloroforme, la proportion de ce produit est plus faible qu'avec les autres solvants. Dans ce cas, l'oxygène doit être partiellement protégé par liaison hydrogène<sup>9</sup> (Tableau 2).

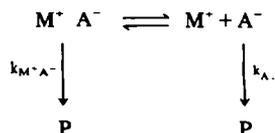
Ces divers résultats, et notamment le rapport O/C alkylation, montrent que l'effet catalytique des sels d'ammonium, aux concentrations étudiées, est dû non seulement à la solubilisation du réactif anionique, mais aussi au caractère lâche de la paire d'ions formée entre le réactif anionique et le cation ammonium.

L'effet des sels d'ammonium sur l'orientation de la réaction se manifeste dans la phase organique et non dans la phase aqueuse. En effet les résultats obtenus en milieu

homogène montrent que les proportions de O/C-alkylation varient peu en absence et en présence de sel d'ammonium (Tableau 3). De plus, les résultats obtenus en absence de solvant organique confirment bien l'observation déjà signalée: la réaction a lieu vraisemblablement dans l'halogénure d'alkyle qui sert de phase organique.

En remplaçant le bromure de tétrabutylammonium par un sel d'ammonium à longue chaîne comme le bromure d'hexadécyltriméthyl-ammonium (CTAB) on aurait pu s'attendre à un effet micellaire. Or, au voisinage de la concentration micellaire critique (10<sup>-2</sup> M)<sup>10</sup> l'effet sur la vitesse et sur l'orientation de la réaction est négligeable, ce qui est vraisemblablement dû aux concentrations relatives du réactif et du sel d'ammonium, respectivement égales à 0.1 M et 0.01 M: la réaction a lieu alors essentiellement à l'extérieur des micelles. A une concentration plus élevée en sel d'ammonium, l'effet du CTAB est le même que celui de Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>Br<sup>-</sup> et la catalyse par transfert de phase masque l'effet micellaire (Tableaux 1 et 4).

L'orientation vers la O-alkylation en présence de divers solvants pourrait être attribuée, comme l'ont proposé le Noble et Morris,<sup>11</sup> à la grande réactivité de l'anion libre.



Si  $k_A^- \gg k_M^+A^-$  l'anion réagit essentiellement sous forme libre  $A^-$ , l'alkylation a lieu alors uniquement sur l'oxygène qui porte la plus grande densité de charge. Cependant, cette hypothèse n'est pas vérifiée puisqu' Ugelstad<sup>4</sup> a montré que, dans le cas de paires d'ions avec un cation ammonium,  $k_A^- \simeq k_M^+A^-$ ; dans les solvants aprotiques, la vitesse de réaction du phénoxyde de tétrabutylammonium est indépendante de la constante diélectrique du solvant, donc de la dissociation de la paire d'ions, contrairement à la vitesse d'alkylation du phénoxyde de potassium qui, elle, varie considérablement:  $10^3$  fois plus grande dans le DMF que dans le dioxane.<sup>3c</sup> Ugelstad a attribué ses résultats à une réactivité exceptionnelle de la paire d'ions  $ArO^-NR_4^+$  qui serait voisine de celle de l'anion libre, et serait due à la faible énergie d'interaction anion-cation du point de vue de la réactivité nucléophile; cette paire d'ions serait comparable à une paire d'ions séparée par le solvant. Cette interprétation est confirmée par une étude récente sur les réactions d'échange d'halogène qui a montré que les paires d'ions lâches, dont le cation est très polarisable, chlorure et bromure de tétrabutylammonium, ont une réactivité appréciable dans l'acétone alors que les paires d'ions formées par les mêmes ions halogènes avec le lithium, ont une réactivité négligeable.<sup>12</sup>

Nos résultats montrent que l'orientation de la réaction vers la O-alkylation reste la même, quelle que soit la constante diélectrique du solvant aprotique. Or, Kornblum<sup>3d</sup> a obtenu une régiosélectivité analogue avec des phénoxydes alcalins dans des solvants aprotiques très dissociants et connus pour solvater fortement les cations. Dans ces conditions, l'anion est très faiblement associé au cation et réagit pratiquement comme un anion libre. Nos interprétations corroborent donc l'interprétation d'Ugelstad, c'est-à-dire que la paire d'ions  $ArO^-NR_4^+$  est très lâche et a un comportement voisin de celui de l'anion libre  $ArO^-$ .

#### Anion dérivé de l'acétylacétone

La réaction d'alkylation n'a lieu qu'en présence de sel d'ammonium quaternaire et de solvant organique additionnel (Tableau 6).

En outre, avec le chlorure de méthylène, comme avec le

nitrobenzène, on obtient les produits C- et O-alkylés en proportions égales, alors que, dans le chloroforme, la C-alkylation est plus importante, comme nous l'avions observé avec les phénoxyde et naphthoxyde. Ceci est certainement dû aux liaisons hydrogène du chloroforme avec l'oxygène de l'anion.

La comparaison de nos résultats avec ceux de Brandström<sup>b</sup> montre que la réaction est plus orientée vers la O-alkylation avec le bromure de benzyle qu'avec l'iode de méthyle, celui-ci conduisant uniquement au produit C-alkylé, dans des conditions comparables. Ce résultat ne peut vraisemblablement pas être attribué à la nature du groupe alkylant, la "dureté" du groupe benzyle n'étant pas supérieure à celle du méthyle; on pouvait penser à un effet symbiotique du groupe partant,  $Br^-$  étant plus "dur" que  $I^-$ . En effet, l'attaque de l'anion par son site le plus "dur" est favorisée lorsqu'on augmente la "dureté" du groupe partant.<sup>7</sup> D'ailleurs Brandström avait déjà observé un renversement des proportions de O/C alkylation en passant du bromure à l'iode d'éthyle.<sup>13</sup>

Nous avons alors étudié cette réaction avec des groupes partants différents, Br, Cl, OTs. Le Tableau 7 montre que les proportions de produits O- et C-alkylés restent les mêmes. Dans ce cas la "dureté" du groupe partant n'intervient pas. L'effet identique obtenu avec les différents dérivés benzyliques pourrait s'expliquer par leur ionisation partielle au moment de la réaction avec les anions.<sup>4a</sup>

Comme avec les phénoxyde et naphthoxyde, la paire d'ions formée par l'anion et l'ammonium quaternaire conduit aux mêmes proportions de produits dans des solvants de constante diélectrique très différente (chlorure de méthylène et nitrobenzène). L'effet de nivellement observé par Ugelstad,<sup>3c</sup> dans différents solvants aprotiques, et provoqué par la grande réactivité de la paire d'ions, est donc confirmé.

Pour apporter une nouvelle preuve à la réaction de l'anion sous forme de paire d'ions avec l'ammonium quaternaire, nous avons fait réagir directement l'acétylacétionate de tétrabutylammonium avec le bromure de benzyle dans du chlorure de méthylène; nous obtenons une proportion de O/C alkylation de 50/50. En

#### RÉACTION DE L'ANION DE L'ACÉTYLACÉTONNE (0.1 M) AVEC LE BROMURE DE BENZYLE (0.1 M), À 40°, EN PRÉSENCE DE $Bu_4N^+Br^-$ \*

Tableau 6

| % en volume<br>du solvant<br>organique | Temps de<br>réaction | $Bu_4N^+Br^-$ | O-alk.<br>% | C-alk.<br>% | Rendement<br>global % |
|--|----------------------|---------------|-------------|-------------|-----------------------|
| O                                      | 8 jours              | 0             | 0           | 0           | 0                     |
|  | 20 h                 | 0.1 M         | traces      | traces      | 5                     |
| 50% $CH_2Cl_2$                         | 8 jours              | 0             | 0           | 0           | 0                     |
|  | 20 h                 | 0.1 M         | 50          | 50          | 100                   |
| 50% $CHCl_3$                           | 20 h                 | 0.1 M         | 35          | 65          | 100                   |
| 50% $NO_2-C_6H_5$                      | 20 h                 | 0.1 M         | 50          | 50          | 100                   |

\*Dans tous les cas, la phase aqueuse est la soude 0.1 M.

RÉACTION DE L'ANION DE L'ACÉTYLACÉTONE (0.1 M)  
AVEC DIFFÉRENTS DÉRIVÉS BENZyliQUES (0.1 M), À 40°,  
EN PRÉSENCE DE  $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Br}^-$ , \* TEMPS DE RÉACTION =  
20 H.

Tableau 7

| % en volume<br>du solvant<br>organique | Groupe<br>partant | $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Br}^-$ | O-alk.<br>% | C-alk.<br>% | Rendement<br>global % |
|--|-------------------|------------------------------------|-------------|-------------|-----------------------|
| 50% $\text{CH}_2\text{Cl}_2$           | Br                | 0.1 M                              | 50          | 50          | 100                   |
| 50% $\text{CHCl}_3$                    | Br                | 0.1 M                              | 35          | 65          | 100                   |
| 50% $\text{CH}_2\text{Cl}_2$           | Cl                | 0.1 M                              | 50          | 50          | 100                   |
| 50% $\text{CHCl}_3$                    | Cl                | 0.1 M                              | 40          | 60          | 100                   |
| 50% $\text{CH}_2\text{Cl}_2$           | $\text{OT}_s$     | 0.1 M                              | 50          | 50          | 100                   |
| 50% $\text{CHCl}_3$                    | $\text{OT}_s$     | 0.1 M                              | 35          | 65          | 100                   |

\*Dans tous les cas, la phase aqueuse est la soude 0.1 M.

revanche, la même réaction effectuée avec l'acétylacétonate de sodium conduit à une proportion de O/C alkylation de 20/80. On peut déduire de ce résultat que, dans les conditions de la catalyse par transfert de phase, l'anion réagit sous forme de paire d'ions dans la phase organique.

#### CONCLUSION

Nos résultats montrent que le rapprochement des entités réagissantes par suite de la solubilisation de l'anion dans la phase organique n'est pas le seul facteur responsable de la catalyse par transfert de phase. L'effet catalytique est dû aussi à la grande réactivité de la paire d'ions formée entre le réactif nucléophile et l'ammonium quaternaire qui se manifeste uniquement dans la phase organique et ne dépend pas de la constante diélectrique du solvant.

Dans ces paires d'ions les anions ambidents se comportent comme des bases "dures" puisque leur alkylation, même avec des agents alkylants "mous", comme les bromures d'allyle et de benzyle est orientée vers l'oxygène, site le plus "dur". Cette orientation est spécifique lorsque l'anion ambident est un phénoxyde ou un naphthoxyde. Dans ce cas particulier, la catalyse par transfert de phase permet d'accéder aux mêmes résultats que ceux précédemment obtenus dans les solvants aprotiques de forte constante diélectrique. Cette régiosélectivité est moins prononcée dans le cas de l'anion de l'acétylacétone qui porte une densité de charge moins localisée sur l'atome d'oxygène.<sup>14</sup>

#### CONDITIONS EXPERIMENTALES

**Alkylation du naphtol.** Dans 50 ml d'eau on dissout 0.4 g de soude, et ajoute 1.44 g de  $\beta$ -naphtol puis 3.22 g de  $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Br}^-$  ou 3.02 g de CTAB. On introduit ensuite 1.2 ml de bromure de benzyle et enfin 50 ml du solvant organique désiré. On place le mélange réactionnel dans un bain thermostatique, avec agitation, à 27° pendant 20 h.

**Alkylation du phénol et de l'acétylacétone.** Même méthode que pour le naphtol.

#### Séparation des produits

(a) *En présence de  $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Br}^-$ .* Après 20 h de réaction, on acidifie le milieu à pH 1 avec HCl à 20% puis, après décantation de

la phase organique, on extrait la phase aqueuse avec 4 x 50 ml d'éther. On réunit les phases organiques, sèche sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et distille le solvant. (En évaporant le solvant sous vide avec un évaporateur rotatif, on perd une partie des produits de la réaction.)

(b) *En présence de CTAB.* Les propriétés moussantes du CTAB nécessitent avant l'extraction à l'éther, un entraînement à la vapeur des produits de la réaction ainsi que du phénol ou du naphtol restant.

On identifie et dose le phénol ou le naphtol et les éthers formés par chromatographie en phase gazeuse. Les proportions de dérivés C-alkylés sont déduites des données précédentes.

On utilise une colonne SE 30 de 2 m imprégnée à 8.7%, de chromosorb WAW, tamis  $\phi$  0.20-0.25 mm. L'étalon interne est l'eicosane dans le cas du naphtol et la chromatographie est faite à 230°. le dodécane dans le cas du phénol et la chromatographie est faite à 120°. L'erreur sur le dosage est de 5% environ.

Même méthode avec l'acétylacétone; on utilise l'eicosane comme étalon interne à une température de 250°.

#### Préparation des produits de référence

Le phényl allyl éther, le phényl benzyl éther et le naphtyl benzyl éther ont été préparés selon la méthode de Kornblum.<sup>15</sup>

La benzyl-3 acétylacétone a été préparée selon ref 16.

L'éther benzylique de l'acétylacétone a été préparé à partir de la méthode décrite par Kurz.<sup>7</sup>

**Remerciements**—Nous remercions Mademoiselle Tchoubar pour les nombreuses et fructueuses discussions que nous avons eues avec elle concernant l'interprétation des résultats de ce travail et la rédaction de ce texte.

#### BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1a</sup>A. Brandström, P. Bernthsson, S. Carlsson, A. Djurhuns, K. Gustavii, U. Junggren, B. Lann et B. Samuelsson, *Acta Chem. Scand.* **23**, 2202 (1969); <sup>b</sup>A. Brandström et U. Junggren, *Acta Chem. Scand.* **23**, 2536, 3585 (1969); <sup>c</sup>A. Brandström et U. Junggren, *Tetrahedron Letters* 473 (1972); <sup>d</sup>M. Makosza, B. Serafin et T. Urbanski, *Chim. Ind.* **93**, 537 (1965) et *réf citées*; <sup>e</sup>J. Dockx, *Synthesis* 441 (1973)  
<sup>2</sup>M. Makosza et B. Bialecka, *Tetrahedron Letters* 4517 (1971)  
<sup>3a</sup>J. Ugelstad, A. Berge et H. Listou, *Acta Chem. Scand.* **19**, 208 (1965); <sup>b</sup>A. Berge et J. Ugelstad, *Acta Chem. Scand.* **19**, 742 (1965); <sup>c</sup>J. Ugelstad, T. Ellingsen et A. Berge, *Acta Chem. Scand.* **20**, 1593 (1966)  
<sup>4a</sup>W. J. Le Noble et J. E. Puerta, *Tetrahedron Letters* 1087 (1966) et *réf citées*; <sup>b</sup>A. L. Kurz, I. P. Beletskaya, A. Macias et O. A. Reutov, *Tetrahedron Letters* 3679 (1968); <sup>c</sup>G. Brieger et W. M.

- Pelletier, *Tetrahedron Letters* 3555 (1965); <sup>4</sup>N. Kornblum, R. Seltzer et P. Haberfield, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 1148 (1963)
- <sup>5a</sup>C. M. Starks, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 195 (1971); <sup>b</sup>C. M. Starks, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 3613 (1973); <sup>c</sup>A. W. Herriott et D. Picker, *Tetrahedron Letters* 4521 (1972)
- <sup>6</sup>B. Pullman et A. Pullman, *Les théories électroniques de la Chimie Organique*, Masson, Paris (1952)
- <sup>7</sup>A. L. Kurz, N. K. Genkina, A. Macias, I. P. Beletskaya et O. A. Reutov, *Tetrahedron* **27**, 4777 (1971)
- <sup>8</sup>W. J. Le Noble, *Synthesis*, 1 (1970)
- <sup>9a</sup>P. Laszlo, *Bull. Soc. chim. Fr.* 2658 (1964); <sup>b</sup>M. Gomel, *Ann. Chim.* **3**, 415 (1968)
- <sup>10</sup>E. J. Fendler et J. H. Fendler, *Adv. Phys. Org. Chem.* **8**, 274-406 (1970)
- <sup>11</sup>W. J. Le Noble et H. F. Morris, *J. Org. Chem.* **34**, 1969 (1969)
- <sup>12</sup>P. Beronius, A. M. Nilsson et G. Wikander, *Acta Chem. Scand.* **24**, 2826 (1970); *Ibid.* 189
- <sup>13</sup>A. Brandström, *Ark. Kem* **6**, 155 (1953)
- <sup>14</sup>G. J. Heiszwolf et H. Kloosterziel, *Rec. Trav. chim.* **86**, 807 (1967)
- <sup>15</sup>N. Kornblum, P. J. Berrigan et W. J. Le Noble, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 1141 (1963)
- <sup>16</sup>J. T. Adams, R. Levine et C. R. Hauser, *Organic Syntheses*, vol. III, 405 (1955)