

## ALKYLATION DES ÉNOLATES DE CÉTONES PAR LES ALKYL CHLOROCYCLOHEXÈNES†

### INTERVENTION DE CYCLOHEXYNES ET/OU DE CYCLOHEXADIÈNES-1,2

B. FIXARI, J. J. BRUNET et P. CAUBERE\*

Laboratoire de Chimie Organique I, E.R.A. au CNRS No. 476, Université de Nancy I,  
Case Officielle 140, 54037 Nancy Cedex, France

(Received in France 8 July 1975; Received in the UK for publication 4 November 1975)

**Résumé**—Les bases complexes "NaNH<sub>2</sub>-énolates" dans le THF sont capables d'engendrer, à partir de chlorocyclohexènes à halogène vinylique, des cycloalcynes aussi bien que des cycloalcadiènes-1,2. Les énolates de cétones se condensent sur ces deux types d'intermédiaires; les cyclohexadiènes-1,2 conduisent à des alcools alkylidène cyclobutaniques; dans certains cas, les cyclohexynes conduisent à des cyclobuténols. De plus, ces réactions donnent aisément accès à un certain nombre de cétones nouvelles peu accessibles par ailleurs. Le sens de l'élimination dépend à la fois de la structure du dérivé halogéné et du milieu "base-nucléophile-solvant".

**Abstract**—Complex NaNH<sub>2</sub>-enolate bases give cyclohexynes and 1,2-cyclohexadienes from vinylic chlorocyclohexenes. Ketone enolates condense with both intermediates; 1,2-cyclohexadienes lead to alkylidene cyclobutanols while cyclohexynes lead, in some cases, to cyclobutenic alcohols. The elimination pathway depends both on the structure of the halogen compounds and on the "base-nucleophile-solvent" system.

Les réactions d'élimination-addition en série cyclénique peuvent faire intervenir deux types d'intermédiaires: les cycloalcynes et les cycloalcadiènes-1,2<sup>1</sup> (Schéma 1). Les cycles doivent être suffisamment petits (n ≤ 8) pour que les carbures insaturés soient réactifs vis-à-vis des nucléophiles.

La principale difficulté, dans l'interprétation d'une réaction d'élimination-addition, réside dans la mise en évidence du ou des intermédiaires responsables de la condensation, et dans la détermination de leur mécanisme de formation. En particulier, il ressort de l'ensemble des résultats décrits dans la littérature,<sup>1,2</sup> que l'on ne peut jamais prévoir, a priori, le type d'élimination subie par un dérivé halogéné donné; le sens de l'élimination de HX sur 1 est non seulement fonction de X et de n, mais également du milieu réactionnel utilisé (base, nucléophile, solvant).<sup>3</sup>

Enfin, lorsque l'on propose un schéma réactionnel en se fondant sur la nature des produits formés, on peut être amené à des conclusions erronées si les intermédiaires 2 et 3 sont formés simultanément et ne présentent pas la même réactivité vis à vis du nucléophile.

L'ensemble des résultats que nous avons obtenus depuis quelques années dans ce domaine<sup>4-6</sup> confirme ces difficultés.

En effet, nous avons montré<sup>4</sup> qu'en présence de la base complexe "NaNH<sub>2</sub>-t-BuONa",<sup>7</sup> les amines se condensent sur les alkylchlorocyclohexènes par l'intermédiaire de cyclohexynes. Par contre, pour expliquer les résultats obtenus lors de la condensation d'énolates de cétones sur le chloro-1 cyclohexène en présence de NaNH<sub>2</sub><sup>5</sup> (rappe- lons que ces nucléophiles forment également des bases complexes avec l'amidure de sodium)<sup>8</sup> nous avons été

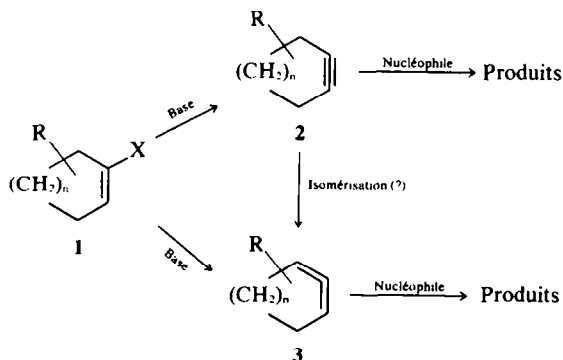


Schéma 1.

amenés à formuler l'hypothèse de l'intervention du cyclohexadiène-1,2.

Afin de mieux comprendre cette différence et d'étayer l'hypothèse de l'intervention d'un cyclohexadiène-1,2, lors de la condensation des énolates de cétones, nous avons entrepris les travaux présentés dans ce mémoire.

#### Etude du diméthyl-3,3 chloro-2 cyclohexene 4

Ce dérivé est particulièrement intéressant puisqu'il ne peut conduire, par élimination, qu'au diméthyl-3,3 cyclohexyne.

**Condensation d'énolates de cétones alicycliques.** Le schéma 2 réunit les résultats obtenus au cours de ces condensations et le Tableau 1 précise les proportions relatives des composés formés.

Il apparaît clairement que l'association "NaNH<sub>2</sub>-énolate" au sein du THF permet d'engendrer le diméthyl-3,3 cyclohexyne 10 et que les énolates se condensent sur cet intermédiaire.

Des cétones du type 7, 8 et 9 ont déjà été obtenues dans

†Ce mémoire, ainsi que les publications précédentes<sup>5,6</sup> font partie d'un travail en vue de la préparation d'une thèse de Doctorat d'Etat par B. Fixari (C.N.R.S. A0 11.927).

Tableau 1.<sup>a</sup>

n	R	6	7	8	9	Rdt global %
1	H	60	40	—	—	30
2 <sup>b</sup>	H	90	—	10	—	40
2 <sup>b</sup>	CH <sub>3</sub>	70	—	30	—	35
3	H	—	95	—	5 <sup>c</sup>	40

<sup>a</sup> Les conditions opératoires sont décrites dans la partie expérimentale.

<sup>b</sup> L'absence de cétones 7 pour n = 2, est en accord avec nos travaux antérieurs en série cyclohexénique<sup>5</sup>.

<sup>c</sup> 8 + 9.

nos travaux antérieurs;<sup>5</sup> par contre, les cyclobuténols 6 sont isolés pour la première fois.

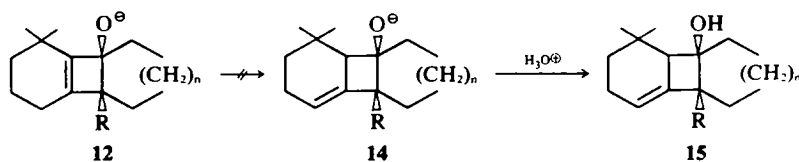
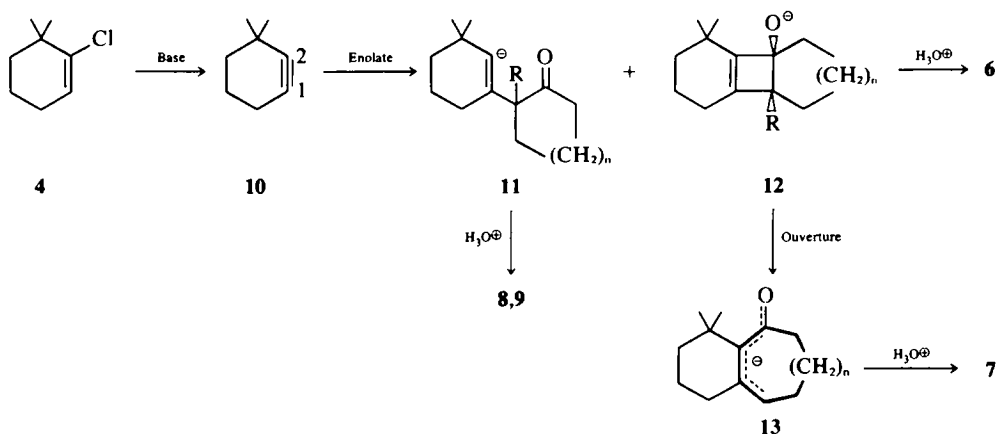
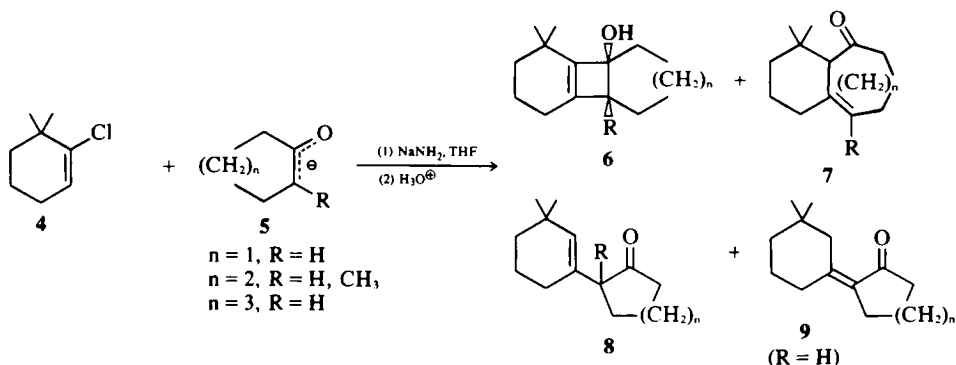
Le mécanisme du Schéma 3 permet d'expliquer le déroulement de la réaction:

La sélectivité de l'attaque sur la position 1 de 10 est due à la grande sensibilité des énolates de cétones à l'encombrement stérique des intermédiaires sur lesquels ils se condensent.<sup>9</sup>

Il est important de remarquer que l'on n'observe pas d'isomérisation de 12 selon le Schéma 4.

En effet, tous les alcools formés à partir du chloro-1 cyclohexène possèdent la structure méthylène cyclobutannique de 15. Devant la faible probabilité d'une isomérisation sélective du type 12 → 14 en l'absence de substituants, nous avons été amenés à proposer un schéma réactionnel<sup>5</sup> dans lequel les alcoolates méthylène cyclobutaniques sont formés exclusivement par attaque sur le cyclohexadiène-1,2. L'isolement des alcools 6 à partir de 4 apporte un argument en faveur de cette hypothèse.

Enfin, ces réactions montrent que l'isomérisation du diméthyl-3,3 cyclohexyne en diméthyl-4,4 cyclohexadiène-1,2 n'a pas lieu. En effet, on n'observe



aucun produit provenant d'une cyclisation qui mette en jeu le carbone 6 de **4**.

Afin de vérifier la généralité de ces conclusions, nous avons étudié ces condensations dans le cas d'énolates de cétones aliphatiques.

#### Condensation d'énolates de cétones aliphatiques

La Schéma 5 résume les résultats obtenus avec les deux cétones étudiées.

Nous n'avons pas cherché à déterminer la stéréochimie de l'insaturation des cétones **17** et **18** ( $R = H$ ). La présence de ces dernières confirme l'intervention de **12** malgré l'absence d'alcools du type **6**.

Les résultats obtenus s'expliquent par le mécanisme du Schéma 3. Ici encore le carbone 6 de **4** n'intervient pas, ce qui est en accord avec la formation unique du cyclohexène **10**.

La sensibilité de ces réactions à l'encombrement stérique des énolates est particulièrement bien illustrée. Pour **16** ( $R = H$ ) on observe les deux attaques possibles sur les carbones  $C_1$  et  $C_2$  de **10** (avec nette prédominance de la première); par contre, avec **16** ( $R = CH_3$ ) l'encombrement stérique oriente sélectivement l'attaque sur la position 1.

#### Etude du méthyl-2 chloro-1 cyclohexène **19**

Il était intéressant d'étudier un dérivé halogéné ne pouvant conduire, par élimination, qu'à un cyclohexadiène-1,2. Le méthyl-2 chloro-1 cyclohexène correspond à cette définition.

Les résultats obtenus sont résumés sur le Schéma 6.

Le méthyl-2 chloro-1 cyclohexène est le moins réactif des dérivés chlorés étudiés. Sa disparition du milieu réactionnel nécessite des temps de réaction très longs et l'on observe toujours la formation de 5 à 8% de toluène dans le milieu. La formation de ce carbure est en accord avec les travaux de Bottini *et al.*<sup>3</sup> Ces résultats entraînent les remarques suivantes. Avec **19** qui ne peut conduire qu'à un cyclohexadiène-1,2, nous obtenons des alcools méthylène cyclobutaniques du même type que ceux obtenus avec le chloro-1 cyclohexène.<sup>4</sup> Tous les produits formés dérivent d'une attaque sur un seul sommet du substrat halogéné de départ, résultat explicable par une condensation des énolates sur le carbone central d'un système diénique.<sup>10</sup> Pour des raisons d'encombrement stérique, il paraît normal que les alcools obtenus dérivent uniquement d'une cyclisation sur le sommet le moins encombré du méthyl-1 cyclohexadiène-1,2.

Le Schéma 7 décrit le mécanisme proposé (appliqué au cas de la diisopropylcétone).

La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus lors de l'étude de la condensation d'amines sur **19**<sup>4</sup> soulève un problème important. En effet, nous avons montré qu'en présence de " $NaNH_2$ - $t$ -BuONa" et de pipéridine, le dérivé chloré **19** est très peu réactif et qu'aucune énamine de condensation ne peut être isolée.<sup>4</sup> Nous avons repris, pour vérifier ce résultat, les condensations d'amines sur **19** en utilisant des temps réactionnels suffisamment longs pour que la totalité du dérivé chloré mis en jeu disparaisse. Le Schéma 8 résume les résultats obtenus.

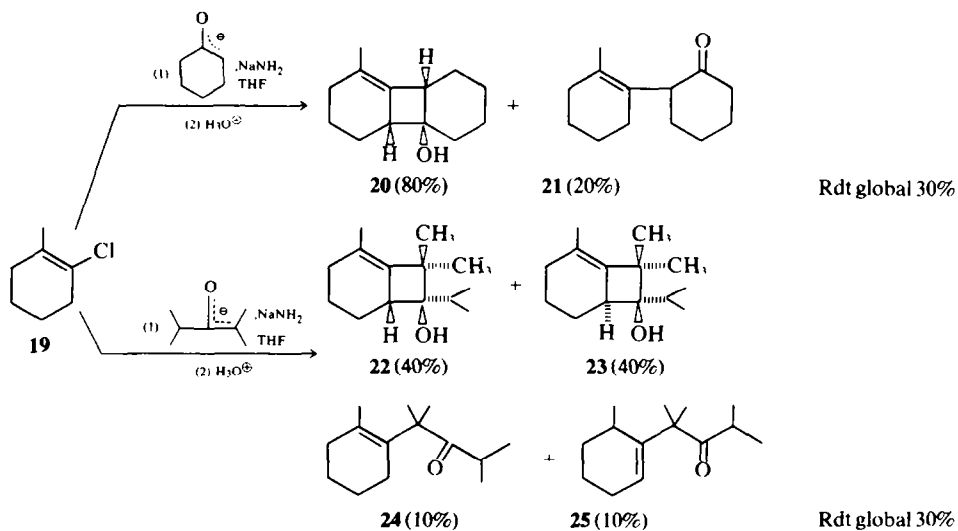
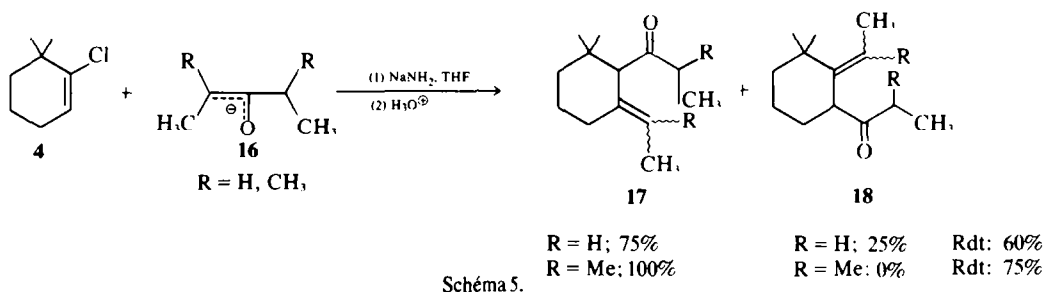


Schéma 6.

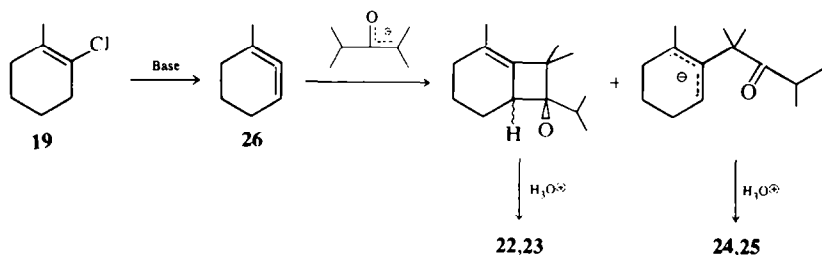


Schéma 7.

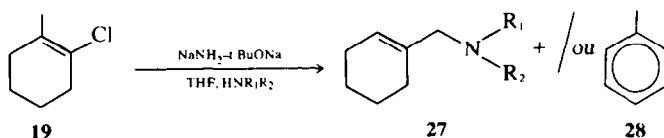


Schéma 8.

Le composé **27** n'est obtenu qu'avec le sel de sodium de la *N*-méthylaniline (Rdt 55%). Par contre, avec la pipéridine ou la diéthylamine, nous n'isolons pas de produits identifiables. Nous n'avons pas essayé d'élucider le mécanisme de formation de l'amine **27**; mais, nous confirmons ainsi qu'aucune énamine n'est formée au cours de cette réaction.

Le problème se pose donc de savoir si ces observations sont dues au fait que le système "NaNH<sub>2</sub>-*t*-BuONa-amine" ne permet pas l'élimination en cyclohexadiène-1,2 ou au fait que les amines ne se condensent pas sur cet intermédiaire. Pour l'instant nous ne pouvons trancher entre ces deux hypothèses.

#### Etude du méthyl-3 chloro-2 cyclohexène **29**

Ce dérivé présente la particularité de pouvoir conduire, par élimination, au méthyl-3 cyclohexyne et au méthyl-1 cyclohexadiène-1,2 rencontré précédemment. La condensation des énoles de la cyclohexanone et de la diisopropylcétone sur **29** conduit aux résultats représentés sur le Schéma 9.

La comparaison des Schémas 6 et 9 permet de faire les observations suivantes. La formation des cétones **30**, **31** et **32** est due à l'attaque de l'énoles sur le sommet le moins encombré du méthyl-3 cyclohexyne. La présence des alcools **20**, **22** et **23** montre que le méthyl-1 cyclohexadiène-1,2 intervient également. Si l'on compare les proportions relatives des fractions alcooliques et

cétoniques, il apparaît clairement que le dérivé chloré **29** subit plus facilement une élimination en cyclohexyne qu'en cyclohexadiène-1,2 (fractions cétoniques majoritaires).

D'autre part, l'examen des résultats obtenus antérieurement avec ces deux cétones montre que le chloro-1 cyclohexène a un comportement inverse (fractions alcooliques majoritaires). La présence du méthyle en 1 sur **26** pouvait être responsable de cette différence de comportement.

Cette observation nous a conduits à étudier le cas, plus général, du diméthyl-4,4 chloro-1 cyclohexène.

#### Etude du diméthyl-4,4 chloro-1 cyclohexène **33**

Ce dérivé halogéné peut conduire à la fois à un cyclohexyne et à un cyclohexadiène-1,2; ce dernier, s'il se forme, ne sera pas substitué sur le système allénique et se rapproche ainsi du cas général du chloro-1 cyclohexène.

Le Schéma 10 résume les résultats obtenus.

La cétone **39** ne peut provenir que d'une condensation sur le diméthyl-4,4 cyclohexyne. Il est curieux de constater que nous n'observons pas d'attaque en C<sub>2</sub> de cet intermédiaire par l'énoles de la cyclohexanone. Ce résultat pourrait signifier qu'en présence d'un dérivé halogéné susceptible de conduire à un cyclohexyne et un cyclohexadiène-1,2 le milieu basique NaNH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>ONa n'engendre que le carbure allénique. Si cette hypothèse

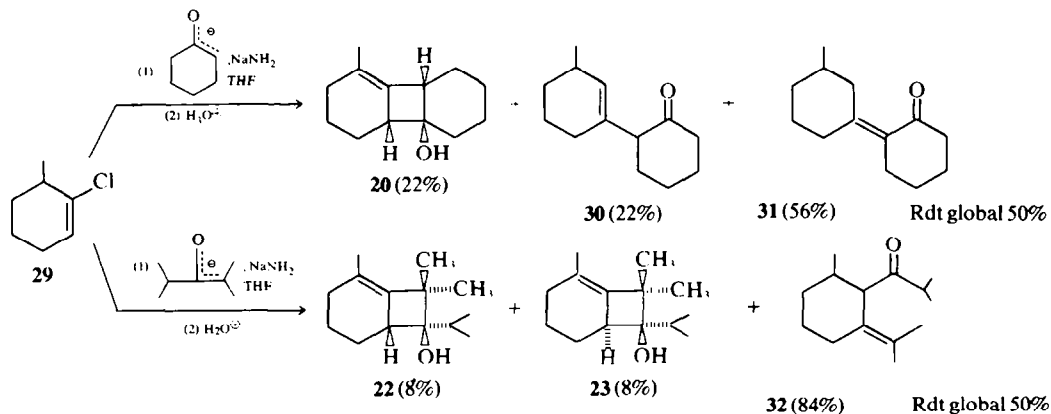
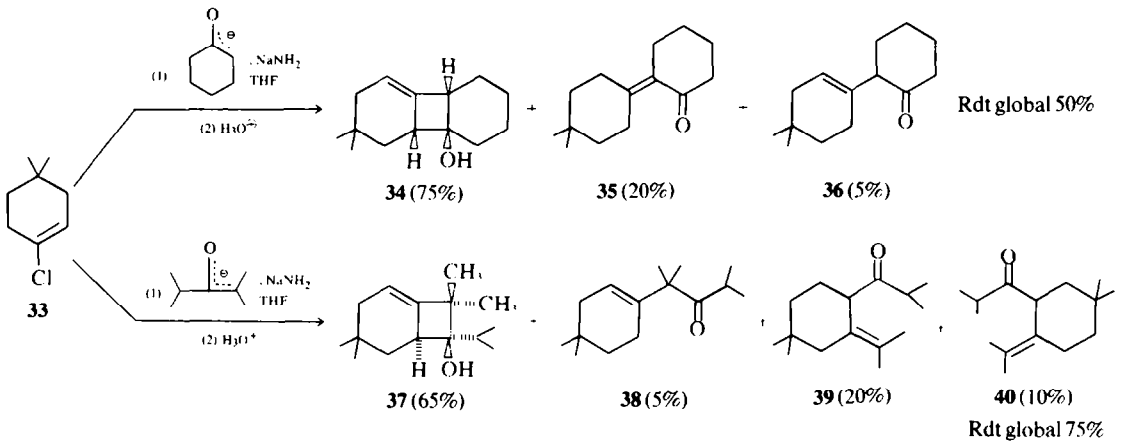


Schéma 9.



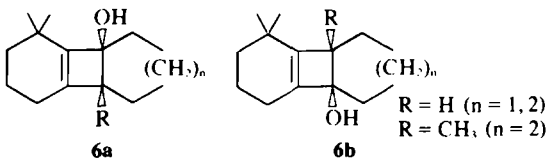
était exacte, les cétones **35** et **36** ne proviendraient, en fait, que de l'attaque de l'énolate sur le carbone central du système diénique. Par contre, la base  $\text{NaNH}_2\text{-(CH}_3)_2\text{C=C(ONa)[CH(CH}_3)_2]$  serait apte à engendrer les deux intermédiaires avec prépondérance du diène. Ce comportement des systèmes basiques ne paraît pas, *a priori*, déraisonnable, si l'on se réfère à nos travaux antérieurs concernant l'influence de la nature des agrégats constituant une base complexe, sur son aptitude à effectuer une syn élimination.<sup>7</sup>

Quoiqu'il en soit, même si les fractions cétoniques ne provenaient que de la condensation sur le diméthyl-4,4 cyclohexyne (ce qui doit être partiellement inexact puisque l'on sait que les alcoolates méthylèncyclobutaniques peuvent s'ouvrir pour donner ces mêmes cétones) il apparaît clairement qu'en présence des énolates de deux cétones étudiées, **33** s'élimine préférentiellement en un intermédiaire cyclohexadiénique. Le comportement particulier de **29** est donc lié à la présence du méthyle en  $\text{C}_3$ .

#### Détermination des structures

Les structures des produits préparés au cours de ce travail ont été établies par les méthodes décrites dans nos travaux antérieurs (cf. partie Expérimentale).

La détermination des formules des alcools **6** (Schéma 2) présentait une difficulté. En effet bien que les données spectroscopiques démontrent la structure du squelette carboné, il n'était pas possible de trancher entre **6a** et **6b**.



L'étude des spectres de RMN en présence de quantités croissantes de complexe  $\text{Eu(FOD)}_3$  montre que dans les

trois alcools **6** isolés, les groupements OH et gem diméthylés ont des positions relatives équivalentes. Pour choisir entre **6a** et **6b** nous n'avons étudié qu'un alcool de cette série, celui pour lequel  $\text{R} = \text{H}$ ,  $n = 2$ .

N'ayant pu obtenir de dérivé cristallisé convenable pour une étude radiocristallographique, nous avons préparé l'époxyde **41**. Le spectre IR à haute dilution de cet époxyalcool montre une forte association interne qui indique que les fonctions époxyde et alcool sont en position cis l'une par rapport à l'autre.

Traité par  $\text{LiAlH}_4$ , **41** conduit à un mélange de deux glycols **42** et **43** (Schéma 11).

Le spectre de diffraction de rayons X de **42** a permis d'établir la structure de ce glycol.<sup>11</sup> Des réactions du même type (**41** → **42**) sont décrites dans la littérature.<sup>12</sup> Cette étude permet donc de déduire la structure de l'époxyalcool **41** et de lever l'ambiguïté entre **6a** et **6b** pour les trois alcools **6** obtenus.

La structure du produit de réduction normale **43** est démontrée par les spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ , spectres IR à haute dilution (montrant une forte association des hydroxyles) et oxydation de Malaprade en dicéto-**44** (Schéma 12).<sup>13</sup>

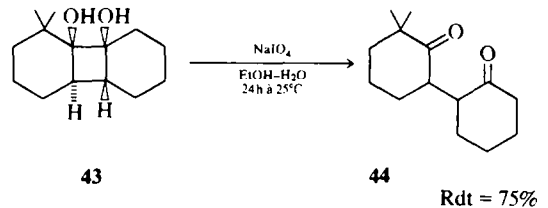


Schéma 12.

La présence des deux fonctions cétones est clairement démontrée par RMN  $^{13}\text{C}$ , et apporte la preuve que **43** est un glycol-1,2.

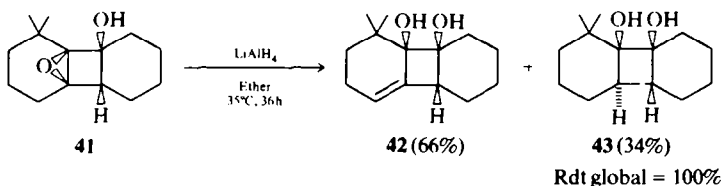


Schéma 11.

### Conclusion

A partir de chlorocyclohexènes à halogène vinylique, les bases complexes "NaNH<sub>2</sub>-énolates" dans le THF sont capables d'engendrer aussi bien des cyclohexynes que des cyclohexadiènes-1,2. Ces deux types d'intermédiaires peuvent subir une attaque par les énolates de cétones.

Les alcools alkylidène cyclobutaniques sont formés à partir des cyclohexadiènes-1,2 qui sont par ailleurs difficiles à engendrer lorsque le système allénique est substitué par un groupement méthyle. Dans certains cas, la condensation sur le cyclohexyne permet l'obtention d'alcools cyclobuténiques jamais rencontrés jusqu'à présent.

Du point de vue synthétique, nous avons généralisé nos résultats antérieurs et montré l'efficacité de ces réactions pour la synthèse de composés peu accessibles par ailleurs.

A la vue de l'ensemble de nos travaux sur les élimination-additions en série cyclohexénique, il apparaît clairement que la nature des intermédiaires formés est évidemment fonction de la structure des dérivés halogénés de départ, mais dépend également très fortement des milieux "base-nucléophile-solvant" utilisés pour réaliser les condensations.

### PARTIE EXPERIMENTALE

#### Indications générales

Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin Elmer 457. Les spectres de RMN <sup>1</sup>H ont été effectués sur des appareils Varian A 60, JEOL C 60 HL ou Bruker HX, 90. Les déplacements chimiques sont donnés en unité δ par rapport au TMS en référence interne. (Le signal du groupement hydroxyle des alcools disparaît par addition de D<sub>2</sub>O). Les spectres de RMN <sup>13</sup>C ont été enregistrés par transformation de Fourier à 22-63 MHz à l'aide du Bruker HX, 90. Les CPV analytiques sont réalisées sur des appareils Girdel 75 CD/PT, Girdel 3000, détecteurs à ionisation de flamme, les CPV préparatives sur Aerograph 700. Les silices utilisées pour les chromatographies sur colonne et sur couche mince sont respectivement le Kieselgel 0-05-0-2 mm et le Kieselgel G (Merck). Les éluants sont toujours des mélanges éther de pétrole (45-60°)—Et<sub>2</sub>O en proportion variable. Nous utilisons l'amidure de sodium Fluka lavé plusieurs fois avec du THF et finement broyé dans ce solvant. Les réactions sont effectuées sous atmosphère d'azote R. Les points de fusion sont instantanés. Les rendements sont calculés par rapport à l'alkylchlorocyclohexène engagé dans la réaction. Les dérivés halogénés utilisés dans ce travail ont été préparés selon Mousseron et Jacquier.<sup>14</sup> **4**, **19** et **29** sont déjà décrits.<sup>2,4</sup> **33** est obtenu à partir de la diméthyl-4,4 cyclohexanone préparée selon Conia.<sup>15</sup> Tous les composés décrits dans ce travail présentent une analyse centésimale compatible avec la structure annoncée. D'une manière générale, la structure des alcools est établie par les spectres RMN <sup>13</sup>C, leurs stéréochimies déterminées par l'emploi des complexes Eu(FOD)<sub>3</sub> ou Eu(DPM)<sub>3</sub> en RMN <sup>1</sup>H. Des expériences de double irradiation en RMN <sup>1</sup>H permettent dans la plupart des cas de vérifier les enchainements carbonés. Des méthodes chimiques ont été utilisées pour identifier certains produits, elles seront décrites dans chaque cas.

#### Condensation d'énolates de cétones sur les alkylchlorocyclohexènes

*Mode opératoire général.* A une suspension de NaNH<sub>2</sub> (150 mM) dans le THF (20 ml) on ajoute goutte à goutte 50 mM de cétone dans 10 ml de THF à température ambiante, porte le mélange à 40°C pendant 2 h, laisse revenir à 30-35°C, ajoute le dérivé chloré (25 mM) dilué dans 10 ml de THF et laisse à 30-35°C pendant le temps indiqué dans chaque cas. On jette sur glace, acidifie par HCl N/5, extrait à l'éther puis sèche sur MgSO<sub>4</sub>. Après évaporation des solvants, on isole la fraction principale par distillation sous vide, puis sépare les différents constituants par chromatographie en phase liquide.

#### Etude du diméthyl-3,3 chloro-2 cyclohexène **4**

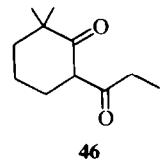
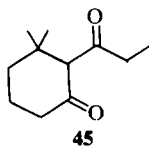
Durée de la condensation: 48 h dans tous les cas. Cas de la cyclopentanone (n = 1, R = H) (Tableau 1). Le mélange de **6** et **7** est obtenu par distillation Eb<sub>3</sub> = 125-130°C. Par chromatographie sur colonne de silice, on obtient **6** (n = 1, R = H): F = 46-48°C. IR (CCl<sub>4</sub>): ν(OH): 3615 cm<sup>-1</sup>, ν(C=C): 1682 cm<sup>-1</sup> (faible). Raman (CCl<sub>4</sub>): ν(C=C): 1682 cm<sup>-1</sup>. RMN <sup>1</sup>H (CCl<sub>4</sub>): 2-6, m, 1H: H-C; 2-2, s, 1H: OH; 1-2-1-9, massifs, 12H: CH<sub>2</sub>; 1-08, s, 3H: CH<sub>3</sub>; 1-02, s, 3H: CH<sub>3</sub>. RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>): 149-3 (1C); 141-17 (1C); 89-23 (1C); 56-54 (1C); 39-45 (1C); 20-21-33-0 (8C). **7** (n = 1, R = H): IR (film): ν(C=O): 1710 cm<sup>-1</sup>; ν(C=C): 1680 cm<sup>-1</sup>. RMN <sup>1</sup>H (CCl<sub>4</sub>): 5-7, triplet (J = 6-5 cps), 1H: H-C=C; 2-8, s, 1H: C=C-CH-C=O; 1-2-2-5, massifs, 12H: CH<sub>2</sub>; 1-12, s, 3H: CH<sub>3</sub>; 1-02, s, 3H: CH<sub>3</sub>. Cas de la cyclohexanone (n = 2, R = H) (Tableau 1). (**6** + **8**) est obtenu par distillation Eb<sub>3</sub> = 120-125°C. Par chromatographie sur colonne de silice, on obtient **6** (n = 2, R = H): F = 49-50°C. IR (CCl<sub>4</sub>): ν(OH): 3610 cm<sup>-1</sup>; ν(C=C): 1684 cm<sup>-1</sup> (très faible). Raman (CCl<sub>4</sub>): ν(C=C): 1684 cm<sup>-1</sup>. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): 2-5, m, 1H: H-C; 2-1, s, 1H: OH; 1-2-1-9, massif, 14H: CH<sub>2</sub>; 1-07, s, 3H: CH<sub>3</sub>; 1-02, s, 3H: CH<sub>3</sub>. RMN <sup>13</sup>C (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 152-48 (1C); 143-57 (1C); 79-55 (1C); 53-49 (1C); 39-64 (1C); 17-41-32-23 (9C). **8** (n = 2, R = H): IR (film): ν(C=O): 1710 cm<sup>-1</sup>; ν(C=C): 1680 cm<sup>-1</sup>. RMN <sup>1</sup>H (CCl<sub>4</sub>): 5-0, s, 1H: H-C=C; 2-75, m, 1H: C=C-CH-C=O; 1-2-2-5, massifs, 14H: CH<sub>2</sub>; 0-95, s, 6H: CH<sub>3</sub>.

Cas de la méthyl-2 cyclohexanone (n = 2, R = CH<sub>3</sub>) (Tableau 1). (**6** + **8**) est obtenu par distillation Eb<sub>3</sub> = 125-130°C. Par chromatographie sur colonne de silice, on obtient **6** (n = 2, R = CH<sub>3</sub>): IR (CCl<sub>4</sub>): ν(OH): 3620 cm<sup>-1</sup>; ν(C=C): 1685 cm<sup>-1</sup> (faible). Raman (CCl<sub>4</sub>): ν(C=C): 1685 cm<sup>-1</sup>. RMN <sup>1</sup>H (CCl<sub>4</sub>): 1-3-1-9, massifs, 14H: CH<sub>2</sub>; 1-6, s, 1H: OH; 1-1, s, 6H: CH<sub>3</sub>; 1-0, s, 3H: CH<sub>3</sub>. RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>): 150-2 (1C); 148-9 (1C); 81-3 (1C); 51-73 (1C); 39-60 (1C); 17-15-32-43 (10C). **8** (n = 2, R = CH<sub>3</sub>): IR (film): ν(C=O): 1710 cm<sup>-1</sup>. RMN <sup>1</sup>H (CCl<sub>4</sub>): 5-1, s, 1H: H-C=C; 1-2-2-4, massifs, 14H: CH<sub>2</sub>; 1-0, s, 9H: CH<sub>3</sub>.

Cas de la cycloheptanone (n = 3, R = H) (Tableau 1). (**7** + **8** + **9**) est obtenu par distillation Eb<sub>3</sub>: 135-140°C. Par chromatographie sur colonne de silice, on obtient **7** (n = 3, R = H): F = 42-44°C. IR (film): ν(C=O): 1700 cm<sup>-1</sup>. RMN <sup>1</sup>H (CCl<sub>4</sub>): 5-6, 2 d, 1H: H-C=C; 2-95, s, 1H: C=C-CH-C=O; 1-2-2-4, massifs, 16H: CH<sub>2</sub>; 0-95, s, 3H: CH<sub>3</sub>; 0-85, s, 3H: CH<sub>3</sub>. (**8** + **9**): IR (film): ν(C=O): 1705 et 1685 cm<sup>-1</sup>. RMN <sup>1</sup>H (CCl<sub>4</sub>): 5-4, m, 1H: H-C=C; 3-0, m, 1H: C=C-CH-C=O; 1-2-2-5, massifs; 1-05, s, CH<sub>3</sub>; 0-95, s, CH<sub>3</sub>; 0-90, s, CH<sub>3</sub>.

Cas de la diisopropylcétone (R = CH<sub>3</sub>) (Tableau 2). **17** (R = CH<sub>3</sub>) est obtenu par distillation Eb<sub>1,2</sub> = 95-97°C. IR (film): ν(C=O): 1715 cm<sup>-1</sup>. RMN <sup>1</sup>H (CCl<sub>4</sub>): 3-52, s, 1H: C=C-CH-C=O; 2-5, septuplet (J = 7 cps), 1H: O=C-CH-(CH<sub>3</sub>); 2-2-2-4, m, 2H: HC-C=C; 1-8, 2 s, 6H: (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C=C; 1-2-1-7, massif, 4H: CH<sub>2</sub>; 1-05, d (J = 7 cps), 3H: CH<sub>3</sub>; 0-9, d (J = 7 cps), 3H: CH<sub>3</sub>; 0-9, s, 3H: CH<sub>3</sub>; 0-8, s, 3H: CH<sub>3</sub>.

Cas de la diéthylcétone (R = H) (Tableau 2). **17** et **18** sont obtenus par distillation Eb<sub>2</sub> = 85-90°C. Par chromatographie sur colonne de silice on obtient **17** (R = CH<sub>3</sub>): IR (film): ν(C=O): 1712 cm<sup>-1</sup>; ν(C=C): 1655 cm<sup>-1</sup>. RMN <sup>1</sup>H (CCl<sub>4</sub>): 5-4, q (J = 6-5 cps), 1H: H-C=C; 3-32, s, 1H: C=C-CH-C=O; 2-25, q dédoublé (J = 7 cps), 2H: CH<sub>2</sub>-C=O; 1-8-2-2, m, 2H: CH<sub>2</sub>-C=C; 1-7, d dédoublé (J = 6-5 cps), 3H: CH<sub>2</sub>-C=C; 1-2-1-5, massifs, 4H: CH<sub>2</sub>; 0-95, t (J = 7 cps), 3H: CH<sub>3</sub>; 0-9, s, 3H: CH<sub>3</sub>; 0-82, s, 3H: CH<sub>3</sub>. **18** (R = H): IR (film): ν(C=O): 1710 cm<sup>-1</sup>; ν(C=C): 1646 cm<sup>-1</sup>. RMN <sup>1</sup>H (CCl<sub>4</sub>): 5-55, q (J = 7 cps), 1H: H-C=C; 3-4, m, 1H: C=C-CH-C=O; 2-0-2-8, m, 3H: CH<sub>2</sub>-C=C et 1H du cycle; 1-8, d (J = 7 cps), 3H: CH<sub>2</sub>-C=C; 1-4-1-6, massif, 5H: CH et CH<sub>2</sub>; 1-05, s, 3H: CH<sub>3</sub>; 0-95, t (J = 7 cps), 3H: CH<sub>3</sub>; 0-85, s, 3H: CH<sub>3</sub>. Par ozonolyse de **17** et **18** (R = H) dans le méthanol à -78°C pendant 8 h, on isole **45** et **46**.



**45:** IR (film):  $\nu$  (C=O): 1700 et 1725  $\text{cm}^{-1}$ . RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CCl}_4$ ): 3-4, s, 1H: O=C-CH-C=O; 2-2-2-6, m (sur lequel se détache un quadruplet ( $J = 7$  cps)), 4H:  $\text{CH}_2$ -C=O; 1-1-2-2, massifs, 4H:  $\text{CH}_2$ ; 1-0, s, 6H:  $\text{CH}_3$ ; 0-98, t ( $J = 7$  cps), 3H:  $\text{CH}_3$ . Ce produit confirme la structure de 17, en particulier par la présence de O=C-CH-C=O sous forme de singulet. **46:** IR (film):  $\nu$  (C=O): 1695 et 1725  $\text{cm}^{-1}$  (faible) et bande large à 1600  $\text{cm}^{-1}$  (forte). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CCl}_4$ ): vers 16, s, 1H: OH énolique; 2-35, m (sur lequel se détache un quadruplet ( $J = 7$  cps)), 4H:  $\text{CH}_2$ -C=O; 1-5-1-7, massif, 4H; 1-2, s, 6H:  $\text{CH}_3$ ; 1-08, t ( $J = 7$  cps), 3H:  $\text{CH}_3$ . Le produit obtenu est en tout point identique à un échantillon authentique préparé selon Hauser et Linn.<sup>16</sup>

#### Etude du méthyl-2 chloro-1 cyclohexène 19

Cas de la cyclohexanone (Schéma 6). Durée de la condensation: 100 à 120 h. **20** et **21** sont obtenus par distillation  $E_{b_2} = 120-125^\circ\text{C}$ . Par chromatographie sur colonne de silice on obtient **20**: F = 48-50°C. IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\nu$  OH: 3600  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu$  (C=C): 1710  $\text{cm}^{-1}$ . RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CCl}_4$ ): 2-9, m, 1H: H-C; 2-4, m, 1H: H-C; 1-9, s, 1H: OH; 1-0-2-1, massifs, 1H: OH; 1-55, s, 3H:  $\text{CH}_3$ ; 2-4, m, 1H: H-C; 1-9, s, 1H: OH; 1-0-2-1, massifs, 1H: OH; 1-55, s, 3H:  $\text{CH}_3$ ; 0-88, d ( $J = 7$  cps), 3H:  $\text{CH}_3$ -C=C. RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 134-6 (1C); 122-8 (1C); 75-13 (1C); 50-37 (1C); 45-04 (1C); 16-96-33-4 (8C). **21:** IR (film):  $\nu$  (C=O): 1715  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu$  (C=C): 1650  $\text{cm}^{-1}$  (faible). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CCl}_4$ ): 3-25, m, 1H: O=C-CH-C=C; 1-2-2-5, massifs, 16H:  $\text{CH}_2$ ; 1-5, s, 3H:  $\text{CH}_3$ -C=C. L'ouverture de **20** sous l'action de NaH dans le HMPT conduit à **21** de manière quantitative et confirme donc la structure annoncée pour **21**. Cas de la diisopropylcétone (Schéma 6). Durée de la condensation: 140-150 h. Le mélange des produits est obtenu par distillation  $E_{b_4} = 100-105^\circ\text{C}$ . Par chromatographie sur colonne de silice, on isole. **22:** IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\nu$  OH: 3620  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu$  (C=C): 1710  $\text{cm}^{-1}$ . RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CCl}_4$ ): 2-5, m, 1H: H-C; 1-0-2-1, massifs, 7H:  $\text{CH}_2$  et CH; 1-6, s, 1H: OH; 1-55, s, 3H:  $\text{CH}_3$ ; 0-88, d ( $J = 7$  cps), 3H:  $\text{CH}_3$ -C=C; 1-25, s, 3H:  $\text{CH}_3$ ; 1-18, s, 3H:  $\text{CH}_3$ ; 0-88, d ( $J = 7$  cps), 3H:  $\text{CH}_3$ ; 0-85, d ( $J = 7$  cps), 3H:  $\text{CH}_3$ . RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 138 (1C); 121-4 (1C); 81 (1C); 51-73 (1C); 47-12 (1C); 15-72-33-73 (9C). **23:** IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\nu$  OH: 3620  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu$  (C=C): 1705  $\text{cm}^{-1}$ . RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CCl}_4$ ): 2-6, m, 1H: H-C; 1-1-2-1, m, 7H:  $\text{CH}_2$  et CH; 1-58, s, 3H:  $\text{CH}_3$ ; 0-93, d ( $J = 7$  cps), 6H:  $\text{CH}_3$ . RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 135-84 (1C); 121-08 (1C); 82-8 (1C); 52-9 (1C); 17-87-31-45 (9C). **24:** IR (film):  $\nu$  (C=O): 1710  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu$  (C=C): 1665  $\text{cm}^{-1}$ . RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CCl}_4$ ): 2-75, septuplet ( $J = 7$  cps), 1H: CH-( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>; 1-3-2-4, massifs, 8H:  $\text{CH}_2$ ; 1-5, s, 3H:  $\text{CH}_3$ ; 0-88, d ( $J = 7$  cps), 3H:  $\text{CH}_3$ -C=C; 1-16, s, 6H:  $\text{CH}_3$ ; 1-0, d ( $J = 7$  cps), 6H:  $\text{CH}_3$ . **25:** IR (film):  $\nu$  (C=O): 1705  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu$  (C=C): 1660  $\text{cm}^{-1}$ . RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CCl}_4$ ): 5-35, m, 1H: H-C=C; 2-75, septuplet ( $J = 7$  cps), 1H: CH( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>; 1-2-2-3, massifs, 7H:  $\text{CH}_2$  et CH; 0-7-1-1, 15H:  $\text{CH}_3$ . L'ouverture de **22** et **23** sous l'action de NaH dans le HMPT conduit à **24** et **25**.

#### Cas de la N-méthylaniline (Schéma 8)

Les conditions opératoires sont identiques à celles déjà décrites lors de la condensation des amines.<sup>4</sup> Durée de la condensation 66 h; **27:**  $E_{b_2} = 130-135^\circ\text{C}$ ; IR (film):  $\nu$  (C=C): 1660  $\text{cm}^{-1}$ . RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 6-5-7-4, multiplets, 5H: H aromatiques; 5-5, m, 1H: H-C=C; 3-8, s, 2H: C=C- $\text{CH}_2$ -N; 2-9, s, 3H:  $\text{CH}_3$ ; 1-5-2-1, massifs, 8H:  $\text{CH}_2$ , RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 150-0 (1C); 134-2 (1C); 129-1 (2C); 122-1 (1C); 116-32 (1C); 112-11 (2C); 58-9 (1C); 15-67-37-69 (5C).

#### Etude du méthyl-3 chloro-2 cyclohexène 29

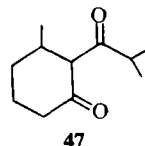
Durée de la condensation 24 à 36 h dans les deux cas étudiés. Cas de la cyclohexanone (Schéma 9). Les mélanges (**20** + **30** + **31**) sont obtenus par distillation  $E_{b_2} = 120-125^\circ\text{C}$ . Par chromatographie sur colonne de silice on isole **20** déjà décrit; et **30:** IR (film):  $\nu$  (C=O): 1710  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu$  (C=C): 1660  $\text{cm}^{-1}$ . RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CCl}_4$ ): 5-3, d ( $J = 6-5$  cps), 1H: H-C=C; 2-8, m, 1H: O=C-CH-C=C; 1-2-2-4, massifs, 15H:  $\text{CH}_2$  et CH; 0-9, d ( $J = 7$  cps), 3H:  $\text{CH}_3$ . **31:** IR (film):  $\nu$  (C=O): 1680  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu$  (C=C): 1650  $\text{cm}^{-1}$ . RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CCl}_4$ ): 1-3-2-8, massifs, 17H:  $\text{CH}_2$  et CH; 0-92, d ( $J = 7$  cps), 3H:  $\text{CH}_3$ . Par ozonolyse à  $-50^\circ\text{C}$  dans l'éthanol, **31** conduit à la méthyl-3 cyclohexanone.

#### Cas de la diisopropylcétone (Schéma 9)

Le mélange des différents produits est obtenu par distillation

$E_{b_4} = 100-105^\circ\text{C}$ . Par chromatographie sur colonne de silice on obtient: **22** et **23** qui sont déjà décrits. **32:** IR (film):  $\nu$  (C=O): 1705  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu$  (C=C): 1660  $\text{cm}^{-1}$  (faible). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CCl}_4$ ): 3-4, m (fin), 1H: O=C-CH-C=O; 2-6; septuplet ( $J = 7$  cps), 1H: CH-( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>; 1-1-2-3, massifs, 7H:  $\text{CH}_2$  et CH; 1-8, s, 6H: ( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>-C=C; 0-83-1-1, 3 d ( $J = 7$  cps), 9H:  $\text{CH}_3$ .

L'ozonolyse de **32** à  $-78^\circ\text{C}$  dans le méthanol conduit à la  $\beta$  dicétone **47**.



**47:** IR (film):  $\nu$  (C=O): 1700 et 1720  $\text{cm}^{-1}$  (moyenne); bande large vers 1600  $\text{cm}^{-1}$ . RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CCl}_4$ ): vers 16, s, OH énolique; 3-3, d ( $J = 9$  cps), O=C-CH-C=O (forme non énolisée); 3-0, septuplet ( $J = 7$  cps), CH-( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>; 1-5-2-5, massifs,  $\text{CH}_2$ ; 1-15, s,  $\text{CH}_3$ ; 1-05, s,  $\text{CH}_3$ ; 0-9, d ( $J = 7$  cps),  $\text{CH}_3$ .

#### Etude du diméthyl-4,4 chloro-1 cyclohexène 33

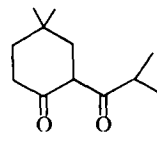
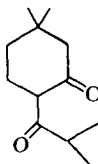
Durée de la condensation 48 h dans les deux cas étudiés.

#### Cas de la cyclohexanone (Schéma 10)

(**34** + **35** + **36**) est obtenu par distillation  $E_{b_3} = 120-125^\circ\text{C}$ . Par chromatographie sur colonne de silice on isole **34**: F = 124-126°C. IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\nu$  OH: 3610  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu$  (C=C): 1700  $\text{cm}^{-1}$  (faible). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 5-2, m, 1H: H-C=C; 2-4, s, 1H: OH; 2-4-2-9, m, 2H: H-C; 1-1-1-9, massifs, 12H:  $\text{CH}_2$ ; 0-95, s, 3H:  $\text{CH}_3$ ; 0-92, s, 3H:  $\text{CH}_3$ . **35:** IR (film):  $\nu$  (C=O): 1680  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu$  (C=C): 1640  $\text{cm}^{-1}$ . RMN ( $\text{CCl}_4$ ): 1-1-2-8, massifs, 16H:  $\text{CH}_2$ ; 0-9, s, 6H:  $\text{CH}_3$ . Par ozonolyse à  $-50^\circ\text{C}$  dans le méthanol, **35** conduit à la diméthyl-4,4 cyclohexanone. **36:** IR (film):  $\nu$  (C=O): 1710  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu$  (C=C): 1685  $\text{cm}^{-1}$  (faible). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CCl}_4$ ): 5-35, m, 1H: H-C=C; 2-8, m, 1H: O=C-CH-C=C; 1-1-2-4, massifs, 14H:  $\text{CH}_2$ ; 0-93, s, 6H:  $\text{CH}_3$ . L'ouverture en présence de NaH-HMPT de **34** conduit à **36**.

#### Cas de la diisopropylcétone (Schéma 10)

On obtient par distillation le mélange des différents produits  $E_{b_3} = 115-120^\circ\text{C}$ . Par chromatographie sur colonne de silice et par chromatographie en phase vapeur préparative (Carbowax 150°C) on isole. **37:** IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\nu$  OH: 3610  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu$  (C=C): 1700  $\text{cm}^{-1}$ . RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CCl}_4$ ): 5-2, m, 1H: H-C=C; 2-7, m, 1H: H-C; 1-6-2-2, massif (sur lequel se détache un multiplet ( $J = 7$  cps)), 3H:  $\text{CH}_2$ -C=C et ( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>-CH; 1-25, s, 3H:  $\text{CH}_3$ ; 1-1-1-3, massif, 2H:  $\text{CH}_2$ ; 1-1, s, 1H: OH; 1-05, s, 3H:  $\text{CH}_3$ ; 0-95, s, 3H:  $\text{CH}_3$ ; 0-9, s, 3H:  $\text{CH}_3$ ; 0-85, 2 d ( $J = 7$  cps), 6H:  $\text{CH}_3$ . **38:** IR (film):  $\nu$  (C=O): 1705  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu$  (C=C): 1650  $\text{cm}^{-1}$ . RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CCl}_4$ ): 5-6, m, 1H: H-C=C; 2-95, septuplet ( $J = 7$  cps), 1H: CH-( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>; 1-7-2-0, m, 4H:  $\text{CH}_2$ -C=C; 1-2-1-6, m, 2H:  $\text{CH}_2$ ; 1-15, s, 6H:  $\text{CH}_3$ ; 0-95, d ( $J = 7$  cps), 6H: ( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>-CH; 0-9, s, 6H:  $\text{CH}_3$ . L'ouverture de **37** sous l'action de NaH dans le HMPT conduit à **38**. **39:** IR (film):  $\nu$  (C=O): 1705  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu$  (C=C): 1660  $\text{cm}^{-1}$  (faible). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CCl}_4$ ): 3-6, m, 1H: O=C-CH-C=C; 2-75, septuplet ( $J = 7$  cps), 1H: CH( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>; 1-2-2-4, massifs, 6H:  $\text{CH}_2$ ; 1-83 et 1-75, 2 s dédoublé ( $J = 1-5$  cps), 6H: ( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>-C=C; 1-02, d ( $J = 7$  cps), 3H:  $\text{CH}_3$ ; 0-9, d ( $J = 7$  cps), 3H:  $\text{CH}_3$ ; 0-9, s, 3H:  $\text{CH}_3$ ; 0-78, s, 3H:  $\text{CH}_3$ . **40:** IR (film):  $\nu$  (C=O): 1705  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu$  (C=C): 1660  $\text{cm}^{-1}$  (faible). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CCl}_4$ ): 3-55, m, 1H: O=C-CH-C=C; 2-7, septuplet ( $J = 7$  cps), 1H: CH( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>; 1-2-2-4, massifs, 6H:  $\text{CH}_2$ ; 1-85 et 1-75, 2 s dédoublé ( $J = 1-5$  cps), 6H: ( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>-C=C; 1-05, d ( $J = 7$  cps), 3H:  $\text{CH}_3$ ; 0-92, d ( $J = 7$  cps), 3H:  $\text{CH}_3$ ; 0-9, s, 3H:  $\text{CH}_3$ ; 0-8, s, 3H:  $\text{CH}_3$ . Par ozonolyse de **39** et **40** dans le méthanol à  $-78^\circ\text{C}$  pendant 8 h, on isole **48** et **49**.



**48:** IR (film): bande large à 1600  $\text{cm}^{-1}$ . RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CCl}_4$ ): vers 16, s, 1H: OH énoïque; 2-9, septuplet ( $J = 7$  cps), 1H:  $\text{CH}-(\text{CH}_2)_2$ ; 1-2-2-5, massifs, 6H:  $\text{CH}_2$ ; 1-1, d ( $J = 7$  cps), 6H:  $\text{CH}_3$ ; 1-0, s, 6H:  $\text{CH}_3$ . **49:** IR (film): bande large à 1600  $\text{cm}^{-1}$ . RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CCl}_4$ ): vers 16, s, 1H: OH énoïque; 2-9, septuplet ( $J = 7$  cps), 1H:  $\text{CH}-(\text{CH}_2)_2$ ; 1-2-2-5, massifs, 6H:  $\text{CH}_2$ ; 1-05, d ( $J = 7$  cps), 6H:  $\text{CH}_3$ ; 1-0, s, 6H:  $\text{CH}_3$ . **48** et **49** sont en tout point identiques à des échantillons authentiques préparés selon Hunig et Lendle.<sup>17</sup>

#### Détermination des structures des alcools 6

L'époxydation de **6** ( $n = 2$ ,  $R = \text{H}$ ) sous l'action de  $\text{pNO}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO}_2\text{H}$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  à 25°C pendant 24 h donne accès à **41**. **41:** IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\nu$  (OH): 3586  $\text{cm}^{-1}$  (bande associée intramoléculaire). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CCl}_4$ ): 3-0, s, 1H: OH; 1-2-2-0, massif, 15H:  $\text{CH}_2$  et CH; 1-2, s, 3H:  $\text{CH}_3$ ; 1-12, s, 3H:  $\text{CH}_3$ . RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 92 (1C); 71-8 (1C); 64-3 (1C); 54-1 (1C); 16-37-36-1 (10C). La réduction de **41** par  $\text{AlLiH}_4$  dans l'éther, à 35°C pendant 36 h, permet l'obtention de **42** et **43**. **42:** F = 92-93°C; IR ( $\text{CCL}_4$ ):  $\nu$  OH libre: 3638  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu$  OH associé intramoléculaire: 3560  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu$  (C=C): 1710  $\text{cm}^{-1}$ . RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 5-5, m, 1H: H-C=C; 3-8, m, 1H: OH; 3-2, m, 1H: H-C; 3-1, m, 1H: OH; 2-0, m, 2H:  $\text{CH}_2\text{-C=C}$ ; 1-3-1-9, massif, 10H:  $\text{CH}_2$ ; 1-03, s, 6H:  $\text{CH}_3$ . RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 138-9 (1C); 117-57 (1C); 83-45 (1C); 78-45 (1C); 51-47 (1C); 19-23-35-61 (9C). **43:** F = 115-116°C; IR ( $\text{CCL}_4$ ):  $\nu$  OH libre: 3605  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu$  OH associé intramoléculaire: 3560  $\text{cm}^{-1}$ . RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 3-0, s, 1H: OH; 2-8, s, 1H: OH; 2-25, m, 2H: H-C; 1-4-2-1, massif, 14H:  $\text{CH}_2$ ; 1-15, s, 3H:  $\text{CH}_3$ ; 0-98, s, 3H:  $\text{CH}_3$ . RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 82-21 (1C); 79-6 (1C); 45-62 (1C); 39-19 (1C); 20-34-33-47 (10C). **44** est obtenu par action de  $\text{NaIO}_4$  sur **43** dans un mélange  $\text{H}_2\text{O-EtOH}$  (3/1) à 25°C pendant 24 h. **44:** IR ( $\text{CCL}_4$ ):  $\nu$  (C=O): 1710  $\text{cm}^{-1}$  (intense). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CCL}_4$ ): 2-5-3-5, m, 2H:  $\text{CH-C=O}$ ; 2-1-2-5, m, 2H:  $\text{CH-C=O}$ ; 1-4-2-1, massifs, 12H:  $\text{CH}_2$ ; 1-25, s, 3H:  $\text{CH}_3$ ; 1-0, s, 3H:  $\text{CH}_3$ . RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 215-78 (1C); 212-0 (1C); 49-33 (1C); 45-62 (1C); 44-65 (1C); 42-37 (1C); 41-98 (1C); 30-54 (2C); 28-20 (1C); 25-60 (2C); 25-08 (1C); 21-64 (1C).

**Remerciements**—Nous remercions Monsieur Dorme et ses collaborateurs (laboratoire de Microanalyse, Paris VI) qui ont effectué les analyses et Messieurs Bourguignon et Diter qui ont enregistré les spectres de RMN. Deux d'entre nous (J.J.B. et B.F.) remercient le Centre National de la Recherche Scientifique pour son aide financière.

#### BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1a</sup> *Dehydrobenzene and Cycloalkynes*, R. W. Hoffman, Verlag Chemie—Academic Press (1967); <sup>b</sup> *Chemistry of Acetylenes*, A. Krebs, H. G. Viehe, eds. Dekker, New York (1969).
- <sup>2</sup> A. T. Bottini, F. P. Corson, R. Fitzgerald and K. A. Frost, *Tetrahedron* **28**, 4883 (1972); et références citées.
- <sup>3</sup> J. J. Brunet, B. Fixari et P. Caubere, *Ibid.* **30**, 2931 (1974).
- <sup>4</sup> P. Caubere et J. J. Brunet, *Ibid.* **27**, 3515 (1971).
- <sup>5a</sup> P. Caubere et J. J. Brunet, *Ibid.* **28**, 4835 (1972); <sup>b</sup> P. Caubere et J. J. Brunet, *Ibid.* **28**, 4847 (1972); <sup>c</sup> P. Caubere et J. J. Brunet, *Ibid.* **28**, 4859 (1972).
- <sup>6a</sup> J. J. Brunet, B. Fixari et P. Caubere, *Ibid.* **30**, 1237 (1974); <sup>b</sup> J. J. Brunet, B. Fixari et P. Caubere, *Ibid.* **30**, 1245 (1974).
- <sup>7</sup> P. Caubere, *Accounts Chem. Res.* **7**, 301 (1974).
- <sup>8</sup> P. Caubere et B. Loubinoux, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2483 (1969).
- <sup>9a</sup> P. Caubere, G. Guillaumet et M. S. Mourad, *Tetrahedron* **28**, 95 (1972); <sup>b</sup> P. Caubere et I. Lalloz, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1996 (1974).
- <sup>10</sup> A. T. Bottini, K. A. Frost, B. R. Anderson et V. Dev, *Tetrahedron* **29**, 1975 (1973).
- <sup>11</sup> A. Courtois, J. Protas, J. J. Brunet, B. Fixari et P. Caubere, à paraître.
- <sup>12</sup> Y. Chretien-Bessiere, H. Desalbres et J. P. Montheard, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2546 (1963).
- <sup>13</sup> L. Malaprade, *Ibid.* (5), **1**, 833 (1934).
- <sup>14</sup> M. Mousseron et R. Jacquier, *Ibid.* 648 (1950).
- <sup>15</sup> J. M. Conia et A. Le Cruz, *Ibid.*, 1934 (1960).
- <sup>16</sup> C. R. Hauser et B. O. Linn, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 731 (1957).
- <sup>17</sup> S. Hunig et W. Lendle, *Chem. Ber.* **93**, 909 (1960).