# CONDENSATION DES DÉRIVÉS DIHALOGÉNÉS SUR L'ACÉTONE-1,3 DIPHOSPHORANE. NOUVELLE VOIE D'ACCÈS AUX CYCLOALKYCÉTONES ET AUX δ-DICÉTONES

A. HERCOUET et M. LE CORRE\*

Laboratoire de Synthèse Organique, U.E.R. Structure et Propriétés de la Matière, Université de Rennes I, 35031, Rennes-Cedex, France

(Received in France 25 March 1976; Received in the UK for publication 18 May 1976)

**Résumé**—La condensation des dérivés  $\omega$ -dihalogénés BrCH<sub>2</sub>—(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CH<sub>2</sub>Br (n = 0, 2, 3) et de 1' $\alpha$ , $\alpha$ '-dibromo o-xylène avec l'acétone-1,3 diphosphorane mène après hydrolyse aux cyclopropyl, cyclopentyl, cyclohexyl et indanyl-carbonylméthylènetriphénylphosphoranes; ces ylures conduisent par condensation de Wittig ou hydrolyse aux cycloalkylcétones correspondantes. Dans le cas du diiodométhane la condensation mène à des dérivés  $\delta$ -dicétoniques.

Abstract—Reaction of aliphatic halides  $BrCH_2$ — $(CH_2)_n$ — $CH_2Br$  (n=0,2,3) and  $\alpha,\alpha'$ -dibromo o-xylene with acetone-1,3 diphosphorane gives, after hydrolysis, cyclopropyl, cyclopentyl, cyclohexyl, and indanyl-carbonylmethylenetriphenylphosphoranes; cycloalkylcetones are obtained from these ylides by Wittig reaction or hydrolysis. Condensation of di-iodomethane leads to  $\delta$ -diketonic compounds.

On peut prévoir pour les diylures du type Z-CH-CO-CH-

Z une réactivité très supérieure à celle des monoylures  $\beta$ -cétoniques correspondants, par suite de la présence d'un seul groupement carbonyle désactivant pour les deux sites nucléophiles.

Cette grande réactivité, que nous avons déjà mise à profit dans le cas du diylure Ph<sub>3</sub>P-CH-CO-CH-S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, n'a, par contre, jamais été signalée pour l'acétone-1,3 diphosphorane Ph<sub>3</sub>P-CH-CO-CH-PPh<sub>3</sub> et ce dernier composé, bien que d'accès très facile, n'a jusqu'ici été utilisé que pour la synthèse de cétones diéniques. Nous avons par suite, dans le cadre de nos recherches sur de nouvelles voies d'accès aux dérivés cycliques, étudié le comportement de ce di-ylure vis à vis des dérivés dihalogénés.

Notre étude, qui a mis en jeu des dérivés  $\omega$ -dihalogénés aliphatiques de 1 à 6 carbones et  $l'\alpha,\alpha'$ -dibromo o-xylène, nous a conduits à mettre en évidence deux types de réactions: l'une (a) conduisant à un dérivé cyclique 2 et s'accompagnant d'une réaction de transyluration, l'autre (b) menant à un seul composé acyclique 4.

Rappelons que la réaction de transyluration, mise en évidence par Bestmann,<sup>5</sup> apparait fréquemment lors de l'alkylation des phosphoranes: elle correspond à la transformation d'un sel de phosphonium en phosphorane, sous l'action d'une mole d'ylure de départ jouant le rôle de base.

Condensation avec réaction de transyluration. Synthèse de cycloalkylcétones

Lorsque l'on fait agir le dibromopropane Br-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-

CH<sub>2</sub>Br sur le diylure Ph<sub>3</sub>P-CH-CO-CH-PPh<sub>3</sub> on observe une réaction de déshydrohalogénation qui transforme l'ylure de départ en sel de phosphonium; par contre les dibromoalcanes BrCH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CH<sub>2</sub>Br avec n = 0, 2, 3 et l' $\alpha$ , $\alpha$ '-dibromo  $\alpha$ -xylène se condensent à raison d'une demi-mole de dérivé halogéné par mole de diylure en donnant un nouveau composé porteur d'une fonction phosphorane et d'une fonction sel de phosphonium. Parmi les différents schémas réactionnels que l'on peut envisager a priori, seul le schéma 2 est compatible avec le bilan de la réaction. Il se forme en effet de façon concomitante le sel de phosphonium 3 correspondant à l'ylure mis en jeu.

La première alkylation (a) serait suivie d'une réaction de transyluration (b), puis d'une seconde alkylation conduisant selon le site d'attaque à l'un des dérivés 2 ou 2'; un schéma analogue peut être considéré pour  $1'\alpha,\alpha'$ -dibromo o-xylène.

Le spectre de RMN du sel cyclique permet d'éliminer, dans tous les cas, l'hypothèse d'une condensation en 1,3 qui mènerait au composé 2'. On observe en effet (voir Tableau 1) pour ce sel, quelle que soit la nature du dérivé-dihalogéné mis en jeu, un doublet caractéristique d'un groupement phosphorane P=CH, la constante de couplage  ${}^2J_{P-H}$  étant de l'ordre de 20 à 23 Hz, (dans un sel de

$$\begin{array}{c} Ph_{3}\overset{\dot{r}}{P} \\ Ph_{3}\overset{\dot{r}}{P} - \ddot{C}H - CO \\ \end{array} \begin{array}{c} Ph_{3}\overset{\dot{r}}{P} - \ddot{C}H - CO - \ddot{C}H - \overset{\dot{r}}{P}Ph_{3}, Br^{-} \\ \end{array} \begin{array}{c} 3 \\ Ph_{3}\overset{\dot{r}}{P} - CH - CO - \ddot{C}H - \overset{\dot{r}}{P}Ph_{3} \\ \end{array} \begin{array}{c} Ph_{3}\overset{\dot{r}}{P} - CH - CO - \ddot{C}H - \overset{\dot{r}}{P}Ph_{3} \\ \end{array} \begin{array}{c} Ph_{3}\overset{\dot{r}}{P} - CH - CO - \ddot{C}H - \overset{\dot{r}}{P}Ph_{3} \\ \end{array} \begin{array}{c} Ph_{3}\overset{\dot{r}}{P} - CH - CO - \ddot{C}H - \overset{\dot{r}}{P}Ph_{3} \\ \end{array} \begin{array}{c} Ph_{3}\overset{\dot{r}}{P} - CH - CO - \ddot{C}H - \overset{\dot{r}}{P}Ph_{3} \\ \end{array} \begin{array}{c} Ph_{3}\overset{\dot{r}}{P} - CH - CO - \ddot{C}H - \overset{\dot{r}}{P}Ph_{3} \\ \end{array} \begin{array}{c} Ph_{3}\overset{\dot{r}}{P} - CH - CO - \ddot{C}H - \overset{\dot{r}}{P}Ph_{3} \\ \end{array} \begin{array}{c} Ph_{3}\overset{\dot{r}}{P} - CH - CO - \ddot{C}H - \overset{\dot{r}}{P}Ph_{3} \\ \end{array} \begin{array}{c} Ph_{3}\overset{\dot{r}}{P} - CH - CO - \ddot{C}H - \overset{\dot{r}}{P}Ph_{3} \\ \end{array} \begin{array}{c} Ph_{3}\overset{\dot{r}}{P} - CH - CO - \ddot{C}H - \overset{\dot{r}}{P}Ph_{3} \\ \end{array} \begin{array}{c} Ph_{3}\overset{\dot{r}}{P} - CH - CO - \ddot{C}H - \overset{\dot{r}}{P}Ph_{3} \\ \end{array} \begin{array}{c} Ph_{3}\overset{\dot{r}}{P} - CH - CO - \ddot{C}H - \overset{\dot{r}}{P}Ph_{3} \\ \end{array} \begin{array}{c} Ph_{3}\overset{\dot{r}}{P} - CH - CO - \ddot{C}H - \overset{\dot{r}}{P}Ph_{3} \\ \end{array} \begin{array}{c} Ph_{3}\overset{\dot{r}}{P} - CH - CO - \ddot{C}H - \overset{\dot{r}}{P}Ph_{3} \\ \end{array} \begin{array}{c} Ph_{3}\overset{\dot{r}}{P} - CH - CO - \ddot{C}H - \overset{\dot{r}}{P}Ph_{3} \\ \end{array} \begin{array}{c} Ph_{3}\overset{\dot{r}}{P} - CH - CO - \ddot{C}H - \overset{\dot{r}}{P}Ph_{3} \\ \end{array} \begin{array}{c} Ph_{3}\overset{\dot{r}}{P} - CH - CO - \overset{\dot{r}}{P} - Ph_{3} \\ \end{array} \begin{array}{c} Ph_{3}\overset{\dot{r}}{P} - CH - CO - \overset{\dot{r}}{P} - Ph_{3} \\ \end{array} \begin{array}{c} Ph_{3}\overset{\dot{r}}{P} - CH - CO - \overset{\dot{r}}{P} - Ph_{3} \\ \end{array} \begin{array}{c} Ph_{3}\overset{\dot{r}}{P} - CH - CO - \overset{\dot{r}}{P} - Ph_{3} \\ \end{array} \begin{array}{c} Ph_{3}\overset{\dot{r}}{P} - CH - CO - \overset{\dot{r}}{P} - Ph_{3} \\ \end{array} \begin{array}{c} Ph_{3}\overset{\dot{r}}{P} - CH - CO - \overset{\dot{r}}{P} - Ph_{3} \\ \end{array} \begin{array}{c} Ph_{3}\overset{\dot{r}}{P} - CH - CO - \overset{\dot{r}}{P} - Ph_{3} \\ \end{array} \begin{array}{c} Ph_{3}\overset{\dot{r}}{P} - CH - CO - \overset{\dot{r}}{P} - Ph_{3} \\ \end{array}$$

TETRA Vol. 33 No 1—C

$$(CH_{2})_{n} \xrightarrow{CH_{2}Br} + Ph_{3}\dot{P} - CH - CO - \dot{C}H - \dot{P}Ph_{3} \xrightarrow{(a)} (CH_{2})_{n} \xrightarrow{(PPh_{3}Br)} CH - \dot{P}Ph_{3}$$

$$1 + 5 \xrightarrow{(b)} (CH_{2})_{n} \xrightarrow{CH_{2}} \dot{C} \xrightarrow{\dot{P}Ph_{3}} + Ph_{3}\dot{P} - \dot{C}H - CO - CH_{2} - \dot{P}Ph_{3}Br -$$

Tableau 1. Sels de phosphonium cycliques 2

	Rdt	F۰	Spectre IR	Spectre de RMN*		MN.
	(%)	(°C)	ν <sub>C=0</sub> d	$\delta_{P-H}$	²J <sub>P−H</sub>	⁴J <sub>P−H</sub>
2a R'	65	240	1515	3.74	20	
2b R'	61	260	1515	4.07	21.5	
2c R	46	270	1523	4.03	23	2
2d R <sub>R'</sub>	62	215	1530	4.00	21	

 $<sup>^{\</sup>circ}R = PPh_{3}Br^{-}, R' = CO-CH=PPh_{3}.$ 

phosphonium, cette valeur est plus faible et voisine en général de 12 Hz).

Précisons que la séparation du sel de phosphonium cyclique 2 et du sel 3 résultant de la réaction de transyluration, peut être réalisée sans difficulté en raison de la différence de la vitesse d'hydrolyse de ces deux composés: l'action d'une solution de soude hydroalcoolique diluée sur le mélange transforme le sel 3 en acétylméthylènetriphénylphosphorane et oxyde de triphénylphosphine facilement séparés du sel 2 inattaqué, par un traitement au benzène.

En résumé on obtient donc dans le cas de l'acétone-1,3 diphosphorane, malgré la présence de deux fonctions ylures, une condensation du même type que celles mises en évidence par Bestmann et coll avec les monophosphoranes porteurs d'un substituant  $R = H^6 R = alkyl^7$  et R = phényl:

L'étude des sels de phosphonium 2 confirme leur structure: ils conduisent facilement par hydrolyse aux monophosphoranes 6:

Il suffit pour réaliser celle-ci d'abandonner pendant quelques heures à température ordinaire leur solution dans de la soude hydrométhanolique 5N environ. Après extraction au chloroforme et agitation avec une solution d'acide chlorhydrique, le sel de phosphonium formé est séparé sans difficulté de l'oxyde de triphénylphosphine par un lavage au benzène ou au diméthoxy-1,2 éthane. Le passage à l'ylure est ensuite réalisé de la manière habituelle par action de la soude.

2 
$$Ph_1\dot{P} - CH - R + Y$$
 $CH_2X$ 
 $CH_2$ 
 $CH_2$ 

<sup>&</sup>lt;sup>b</sup>En produit isolé par rapport à la théorie.

<sup>&#</sup>x27;Fusion instantanée après recristallisation dans l'éthanol.

<sup>&</sup>lt;sup>d</sup><sub>V</sub> en cm<sup>-1</sup> en suspension dans le Nujol.

<sup>&#</sup>x27;δ en ppm, J en Hz.

Les ylures cycliques 6 présentent les caractéristiques habituelles des phosphoranes  $\beta$ -cétoniques: présence en infrarouge d'un groupement carbonyle fortement déplacé vers  $1550 \text{ cm}^{-1}$  et en RMN d'un doublet dû au groupement CH=P vers 3.8 ppm avec une constante de couplage de 26-27 Hz (voir Tableau 2).

Deux d'entre eux (6a et 6d) ont été engagés dans des réactions d'hydrolyse et de Wittig; dans les deux cas les dérivés attendus ont été isolés avec d'excellents rendements (62-85%):

6a

CH,-CO

8a: 
$$R = C_6H_5$$
8b:  $R = p - NO_2 - C_6H_4$ 

6d

8c:  $R = C_6H_5$ 
8d:  $p - NO_2 - C_6H_4$ 

Précisons que les cétones éthyléniques ainsi obtenues ont la configuration trans <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> environ 16 Hz.

Condensation sans réaction de transyluration. Synthèse de 8-dicétones

Le diiodométhane et le dibromo-1,6 hexane se condensent, à raison également d'une mole de phosphorane pour une demi-mole de dérivé dihalogéné, en donnant un nouveau sel de phosphonium, mais, contrairement à ce que l'on observait précédemment, il n'y a pas de transyluration.

La nature des produits obtenus lors de l'hydrolyse totale de ce nouveau sel conduit à admettre une

dialkylation de type intermoléculaire:

$$X-(CH_{2})_{n}-X+Ph_{3}\dot{P}-CH-CO-\bar{C}H-\dot{P}Ph_{3}\longrightarrow$$

$$1 \qquad \qquad Ph_{3}\dot{P}-CH-(CH_{2})_{n}-X,X^{-}$$

$$CO-\bar{C}H-\dot{P}Ph_{3}$$

$$-\overset{\uparrow}{\longrightarrow} Ph_{3}\dot{P}-CH-(CH_{2})_{n}-CH-\dot{P}Ph_{3} \qquad 2X^{-} \quad 9a: \ n=1$$

$$Ph_{3}\dot{P}-CH-CO \qquad CO-\bar{C}H-\dot{P}Ph_{3} \quad 9b: \ n=6$$

On isole en effet (après quelques heures de reflux du sel en solution hydrométhanolique légèrement basique) une dicétone (n = 6) ou son produit de cyclisation (cas de n = 1), l'heptadione-2,6 attendue dans ce dernier cas se cyclisant très facilement en milieu alcalin:<sup>8</sup>

$$0 \xrightarrow{n-1} CH_3 - CO - (CH_2)_3 - CO - CH_3$$

$$0H^- \longrightarrow CH_3 - CO - (CH_2)_8 - CO - CH_3$$

$$10$$

$$0H^- \longrightarrow CH_3 - CO - (CH_2)_8 - CO - CH_3$$

Lorsque n = 1, il est également possible de réaliser une hydrolyse ménagée du sel 9a, et d'obtenir le diphosphorane 12 qui, par condensation de Wittig, mène aux dicétones diéthyléniques:

9a 
$$\xrightarrow{OH^-}$$
 (Ph<sub>3</sub>P·-CH-CO-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>

12

RCHO (R-CH=CH-CO-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>

13

Les composés 9a, 12 et 13 présentent, en raison de la symétrie de leur molécule un spectre de RMN simplifié: un seul doublet pour les protons de CH=P dans le cas de 9a et 12a, un seul système AB pour les cétones éthyléniques 13 (voir Tableau 3). Leur structure a été confirmée par le spectre de masse de la cétone  $(p-NO_2-C_6H_4-CH=CH-CO-CH_2)_2CH_2$ : m/e=394 (M<sup>\*</sup>), 218  $(p-NO_2-C_6H_4-CH=CH-CO-(CH_2)_3^+)$  et 176  $(p-NO_2-C_6H_4-CH=CH-CO^+)$ .

Tableau 2. R-CO-CH-P(C6H5)3°

	R	Rdt <sup>b</sup> (%)	F(°C)	Spectre <sup>c</sup> IR <sub>ν<sub>C</sub>→O</sub>	Spectre α δ <sub>CH-P</sub>	ie RMN <sup>d</sup> <sup>2</sup> δ <sub>P-H</sub>
6a		70	181-183	1553	3.82	26
6b		57	162-163	1525	3.74	27
6c	$\bigcirc$	60	163-165	1525	3.70	27
6 <b>d</b>		82	153–155	1525	3.83	26.5

<sup>&</sup>quot;Tous les ylures ci-dessus ont donné une analyse centésimale correcte.

<sup>&</sup>quot;En produit isolé.

<sup>&</sup>lt;sup>c</sup>ν en cm<sup>-1</sup>, en suspension dans le Nujol.

<sup>&</sup>lt;sup>d</sup>δ en ppm, J en Hz.

Tableau 3. (R-CO-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>

		Rdt		IRª	RMN*			
	R	(%)	F(°C)	ν <sub>C=0</sub>	$\delta_{ t P ext{-CH}}$	<sup>2</sup> J <sub>P−H</sub>	$\delta_{\text{CH-CH}}$	J
12	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P=CH	76	182-184	1537	3.79	27		
13a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH=CH	31	79-80	1668			6.74-7.60	16.5
13b	p-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH=CH	76	156-157	1689			6.88-7.65	16.5

<sup>&</sup>lt;sup>a</sup>ν en cm<sup>-1</sup>, en suspension dans le Nujol.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

Spectres de RMN en solution dans CDCl<sub>3</sub> (sauf indication contraire) déplacements chimiques en ppm par rapport au TMS. Spectre IR,  $\nu$  en cm<sup>-1</sup>.

#### Acétone-1,3 diphosphorane

On peut l'obtenir soit à partir de la dichloro-1,3 acétone en utilisant un mode opératoire décrit par Denney et Song.<sup>2</sup> Condensation au sein du chloroforme de deux moles de triphénylphosphine avec une mole de dichloroacétone (Rdt en sel 86%), soit à partir de la dibromo-1,3 acétone, il est alors préférable d'effectuer la condensation en deux étapes suivant le mode opératoire ci-dessous.

Bromoacétylméthylènetriphénylphosphorane Ph<sub>3</sub>P-CH-CO-CH<sub>2</sub>Br.° On ajoute goutte à goutte une solution de 22.6 g de dibromo-1,3 propanone dans 100 cm³ de benzène sec à une solution bien agitée de 27.4 g de triphénylphosphine dans 100 cm³ du même solvant. Après 1 h d'agitation à température ordinaire, le sel de phosphonium est filtré, lavé au benzène, séché et dissous dans le minimum de méthanol à 50%; l'addition de carbonate de sodium suivie d'une dilution par l'eau, précipite l'ylure que l'on filtre et sèche. Rdt = 80%; F = 185° avec décomposition (inchangée après recristallisation dans l'acétate d'éthyle).

Bromure de triphénylphosphoranylidèneacétonyltriphénylphosphonium 3 Ph<sub>3</sub>P- $\bar{C}$ H-CO- $CH_2$ - $PPh_3Br^-$ . A une solution de 32 g de bromoacétylméthylènetriphénylphosphorane dans 500 cm³ de benzène sec, on ajoute 22 g de triphénylphosphine, porte 3 h à 80° et filtre le sel de phosphonium formé. Le produit brut est directement utilisable pour les synthèses ultérieures. Rdt = 95%;  $F_{(cau-methanol)} = 248-250^\circ$ , IR (Nujol):  $\nu_{C-O} = 1547$ , RMN:  $\delta_{CH_2} = 4.86$ ,  $^2J_{P-H} = 13.5$  Hz;  $\delta_{CH} = 4.41$ ,  $^2J_{P-H} = 23$  Hz.

Préparation du di-ylure. A une suspension bien agitée de 0.1 mole de sel dans 500 cm³ de toluène sec, on ajoute sous atmosphère d'azote la quantité théorique d'une solution environ N de t-amylate de sodium¹ dans le toluène et porte à ébullition pendant 30 min. L'acétone-1,3 diphosphorane, peu soluble dans le toluène, précipite sous la forme d'un solide jaune. Toutes les réactions ultérieures ont été réalisées à partir de cette suspension, sans élimination du bromure de sodium formé.

#### Sels de phosphonium 2

A une suspension de 0.05 mole de di-ylure 1 dans 200 cm³ de toluène, on ajoute 0.025 mole de dérivé dihalogéné et porte à reflux jusqu'à disparition de la coloration jaune (10 à 90 min environ). Le mélange de sels obtenu par filtration est dissous dans le minimum de méthanol et traité par 500 cm³ de soude N. Après 30 min d'agitation, on verse dans 1000 cm³ d'eau, extrait au chloroforme et obtient par évaporation de la solution chloroformique un mélange d'acétylméthylènetriphénylphosphorane, d'oxyde de triphénylphosphine et de sel attendu. Un traitement au benzène bouillant qui solubilise l'ylure et l'oxyde de triphénylphosphine permet d'isoler le sel attendu à l'état pur par filtration. Caractérisitiques physiques: voir Tableau 1.

### Phosphoranes cycliques 6

A une solution de 10 g de sel de phosphonium 2 dans le minimum de méthanol, on ajoute 100 cm³ de soude concentrée. Après 20 min d'agitation à température ordinaire, (15 min à reflux dans le cas de 6c), on dilue avec 1000 cm³ d'eau, sature la solution de chlorure de sodium, extrait trois fois au chloroforme et agite la

solution chloroformique avec de l'acide chlorhydrique N. L'addition d'eau au mélange de sel de phosphonium et d'oxyde de triphénylphosphine obtenu par évaporation du chloroforme permet d'éliminer l'oxyde de phosphine par simple filtration; le phosphorane est ensuite précipité de la solution aqueuse par addition de soude et filtré.

Caractéristiques physiques, voir Tableau 2.

#### Méthylcycloalkylcétones 7

Cyclopropylméthylcétone. A une solution de 9 g d'ylure 6a dans un mélange de 45 cm³ de méthanol et de 9 cm³ d'eau on ajoute 1.8 g de soude concentrée et porte à reflux pendant 6 h. La cétone très soluble dans le milieu réactionnel est isolée par extraction en continu au pentane. Rdt = 62%;  $E_{760} = 108-110^\circ$ , Litt.;  $^{12}$   $E_{760} = 110-112^\circ$ ; IR (CCl<sub>4</sub>)  $\nu_{C=0} = 1704$ .

Acétyl-2 indane. Mode opératoire identique. Extraction à l'hexane. Rdt = 80%;  $E_{760} = 178-180^{\circ}$ , Litt.; E<sub>760</sub> =  $175-177^{\circ}$ ; IR (CCl<sub>4</sub>)  $\nu_{C=0} = 1707$ .

#### cétones a -éthyléniques 8

Elles ont été obtenues en portant à reflux pendant une ou plusieurs heures une solution de  $0.01\,\mathrm{M}$  d'ylure 6 et de  $0.01\,\mathrm{M}$  d'aldéhyde dans  $20\,\mathrm{a}$   $30\,\mathrm{cm}^3$  de benzène. Après évaporation du solvant, la cétone est séparée de l'oxyde de triphénylphosphine par un traitement à l'éthanol bouillant (la cétone précipite au refroidissement) ou à l'hexane dans le cas du cinnamoylcyclopropane; toutes ces cétones ont été purifiées par recristallisation dans l'éthanol. 8a Rdt = 69%, F = 51-52°, Litt.\(^14 = 51.3-51.7^\circ; RMN: protons éthyléniques à 6.98 et 7.71 ppm, J = 16 Hz; IR (Nujol)  $\nu_{C=0} = 1675$ . 8b Rdt = 85%, F = 120-121°, Litt.\(^15 = 118-118^\circ; RMN: protons éthyléniques à 7.07 et 7.71 ppm, J = 16 Hz; IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\nu_{C=0} = 1680$ . 8c Rdt = 65%, F = 138-139°; RMN: protons éthyléniques à 6.98 et 7.68 ppm, J = 16 Hz; IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\nu_{C=0} = 1691$ .

## Derives &-dicétoniques

Sel de phosphonium 9a. A une suspension de 0.05 mole d'ylure 1 dans  $200 \, \mathrm{cm}^3$  de toluène on ajoute 0.025 mole de  $\mathrm{CH}_2\mathrm{I}_2$  et porte à  $80^\circ$  pendant 1h. Le mélange de sels obtenu par filtration (bromure de sodium et sel de phosphonium) conduit, après un traitement au chloroforme suivi d'une filtration, puis d'une évaporation au sel attendu que l'on purifie par recristallisation dans l'éthanol à  $-20^\circ$ . Rdt (après recristallisation) = 59%.  $F_{\text{ethanol}} = 270^\circ$  avec décomposition. IR (Nujol):  $\nu_{\text{C-O}} = 1562$ ; RMN:  $\delta_{\text{CH}} = 4.07$ ,  $^2\mathrm{J}_{\text{P-H}} = 22 \, \text{Hz}$ .

Bis - (triphénylphosphoranylidène) - 1,7 heptadione - 2,6 12. A une solution de 10 g de sel de phosphonium 9a dans le minimum de méthanol, on ajoute  $100\,\mathrm{cm}^3$  de soude concentrée. Après 20 min d'agitation à température ordinaire, on dilue avec  $1000\,\mathrm{cm}^3$  d'eau, extrait 3 fois au chloroforme et agite la solution chloroformique avec de l'acide chlorhydrique N. Au mélange de sel de phosphonium et d'oxyde de triphénylphosphine obtenu par évaporation du chloroforme, on ajoute  $250\,\mathrm{cm}^3$  d'eau, élimine l'oxyde de triphénylphosphine par filtration et précipite le phosphorane de la solution aqueuse de sel de phosphonium par addition de soude. Rdt = 76%;  $F_{(\mathrm{CH}_3\mathrm{CN})} = 182-184^\circ$ ; IR (Nujol):  $\nu_{\mathrm{C-O}} = 1537$ ; RMN:  $\delta_{\mathrm{CH}} = 3.79$ , J = 27 Hz.

Diphényl-1,9 nonadiène-1,8 dione-3,7 13a. On porte pendant 2 h à 145° un mélange de 0.01 mole d'ylure 12 et de 0.1 mole de benzaldéhyde. Après élimination de l'excès d'aldéhyde, le résidu est dissous dans le minimum d'éthanol et la solution refroidie à

<sup>&</sup>lt;sup>b</sup>δ en ppm, J en Hz.

 $-30^{\circ}$ ; la dicétone qui précipite est filtrée et recristallisée dans le même solvant. Rdt = 31%;  $F_{(4thanot)}$  = 79-80°; IR (Nujol):  $\nu_{C-C}$  = 1668; RMN: protons éthyléniques  $\delta$  = 6.74 et 7.60, J = 16.5 Hz.

Bis-(p-nitrophényl)-1,9 nonadiène-1,8 dione-3,7 13b. On porte à reflux pendant 30 min une solution de 0.01 mole d'ylure 12 et 0.02 mole de p-nitrobenzaldéhyde dans 30 cm³ de benzène. Après évaporation du solvant, la cétone est isolée par un traitement à l'éthanol, dans lequel elle est insoluble, suid une recristallisation dans le benzène. Rdt = 76%;  $F_{\text{Connzhane}}$  = 156-157°; IR (Nujol):  $\nu_{\text{C-O}}$  = 1689; RMN: protons éthyléniques,  $\delta$  = 6.88 et 7.65, J = 16.5 Hz; spectre de masse: m/e = 394 ( $M^+$ ), 218 (p-NO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH=CH-CO(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>+), 176 (p-NO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH=CH-CO+).

#### Méthyl-3 cyclohexene-2 one-1 10

Après 14 h de reflux d'une solution de 12.8 g d'ylure 12 dans un mélange de 50 cm³ de méthanol, 30 cm³ d'eau et 2 cm³ de soude concentrée, on évapore le méthanol et extrait à l'hexane. Le résidu d'évaporation de l'hexane (cétone attendue mélangée à un peu d'oxyde de triphénylphosphine) est chromatographié sur colonne d'acide silicique (éluant hexane-chloroforme 1/2) et distillé. Rdt = 43%;  $E_{760} = 197^{\circ}$ , Litt. = 198-199°; IR (CCl<sub>4</sub>):  $\nu_{C-O} = 1675$ ; RMN:  $\delta_{CH_3} = 2.0$ , proton éthylénique  $\delta = 5.95$ .

#### Action du dibromo-1,6 hexane sur le di-ylure 1

A une suspension de 0.05 mole d'ylure 1 dans 200 cm<sup>3</sup> de toluène, on ajoute 0.025 mole de dibromo-1,6 hexane et porte à reflux pendant 6.5 h. Au mélange de sels obtenu après filtration (bromure de sodium et sel de phosphonium), on ajoute 250 cm<sup>3</sup> de méthanol à 50%, 12 cm<sup>3</sup> de soude concentrée, et porte à reflux pendant 24 h. Après distillation du méthanol et extraction de la

solution aqueuse au chloroforme, on sépare (après évaporation du solvant) l'oxyde de triphénylphosphine de la dicétone attendue par un traitement à l'éther (trois fois  $50 \,\mathrm{cm}^3$ ). Après évaporation de l'éther la dodécadione-2,11 est distillée sous pression réduite. Rdt = 59%,  $E_s = 136-138^\circ$ ,  $F = 67-68^\circ$ , Litt.  $^{16} = 137^\circ$ ,  $F = 68^\circ$ .

#### RÉFÉRENCES

A. Hercouet et M. le Corre, Tetrahedron Letters 825 (1976).

<sup>2</sup>D. B. Denney et J. Song, J. Org. Chem. 29, 495 (1964).

<sup>3</sup>Une partie du travail décrit dans ce mémoire a déjà fait l'objet d'une communication antérieure. 4

<sup>4</sup>A. Hercouet et M. le Corre, Tetrahedron Letters 2491 (1974).

<sup>5</sup>H. J. Bestmann, Chem. Ber., 95, 58 (1962).

<sup>6</sup>H. J. Bestmann et E. Kranz, Chem. Ber. 102, 1802 (1969).

<sup>7a</sup> H. J. Bestmann et D. R. Zimmermann, Fortschr. Chem. Forschg. 20, 48 (1971); <sup>6</sup>G. Hofmann, Thèse Erlangen, (1972).
 <sup>8</sup>C. Harries, Ber. 47, 790 (1914).

<sup>9</sup>M. le Corre, Bull. Soc. Chim. 1954 (1974).

Octte base, dont l'utilisation pour la préparation d'un alkylidènephosphorane a été signalée pour la première fois par J. M. Conia et al., peut être remplacée par le t-butylate de potassium.

<sup>11</sup>J. M. Conia et J. C. Limasset, Bull. Soc. Chim. Fr. 1936 (1967).

<sup>12</sup>W. H. Perkin, J. Chem. Soc. 835 (1885).

<sup>13</sup>W. H. Perkin et G. Revay, *Ibid*. 228 (1894).

P. Mariella et R. R. Raube, J. Am. Chem. Soc. 74, 518 (1952).
 S. C. Brunce, H. F. Dorsman et F. D. Popp, J. Chem. Soc. 303 (1963).

<sup>16</sup>J. Cason et F. S. Prout, J. Am. Chem. Soc. 66, 48 (1944).