

## VINYLLALLENES—VI

### SYNTHESE DE CETONES DE LA SERIE DE LA JASMONE

M. MALACRIA et M. L. ROUMESTANT\*

Laboratoire de Chimie Organique, ERA CNRS No. 611, Université Claude Bernard, 43, Bd du 11 Novembre 1918, 69621 Villeurbanne, France

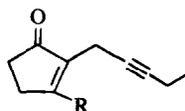
(Received in France 25 February 1977; Received in the UK for publication 12 May 1977)

**Résumé**—La déhydrojasmonone **1a** et la nor-méthyl déhydrojasmonone **1b** ont été préparées par action d'un peracide sur des vinylallènes convenablement substitués. Plusieurs voies d'accès à ces hydrocarbures sont décrites.

**Abstract**—Dehydrojasmonone **1a** and nor-methyl dehydrojasmonone **1b** have been prepared by action of a peracid on appropriately substituted vinylallenes. Several pathways to these hydrocarbons are described.

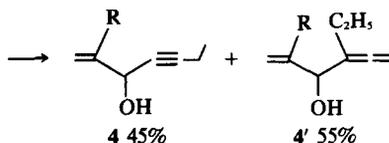
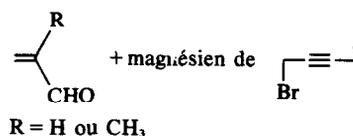
Nous avons récemment proposé une synthèse originale de la dihydrojasmonone et de la pentyl-2 cyclopenténone<sup>1</sup> mettant en jeu deux réactions. (a) synthèse de vinylallènes par hydrolyse des réactifs de Grignard des halogéno-5 ène-3 ynes-1;<sup>2</sup> et (b) préparation des cyclopenténones par époxydation de ces vinylallènes.<sup>3</sup>

Dans ce mémoire, nous décrivons la synthèse de la déhydrojasmonone **1a** et de la nor-méthyl déhydrojasmonone **1b** par une méthode similaire.



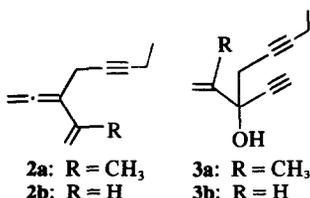
**1a:** R = CH<sub>3</sub>  
**1b:** R = H

méthode récente de Sturtz *et al.*<sup>8</sup> soit par action du complexe PPh<sub>3</sub>-Br<sub>2</sub> sur le pentyne-2 ol-1.<sup>9</sup>



Les composés naturels jasmonone et jasmonate de méthyle (pour méthodes de préparation récemment publiées, voir ref. 4) peuvent être obtenus à partir de **1a** et **1b** par des méthodes déjà décrites. La jasmonone: soit à partir de **1a** par hydrogénation de la triple liaison,<sup>5</sup> soit par réaction du méthyl lithium sur **1b**, puis oxydation chromique<sup>6</sup> suivie d'une hydrogénation, et le jasmonate de méthyle par addition de Michael du malonate d'éthyle sur **1b**.<sup>7</sup>

L'accès aux cétones **1a** et **1b** nécessitait la préparation des hydrocarbures vinylalléniques **2a** et **2b** devant transiter par celle des alcools **3a** et **3b** composés clefs de cette synthèse.



#### Préparation des vinylallènes **2a** et **2b**

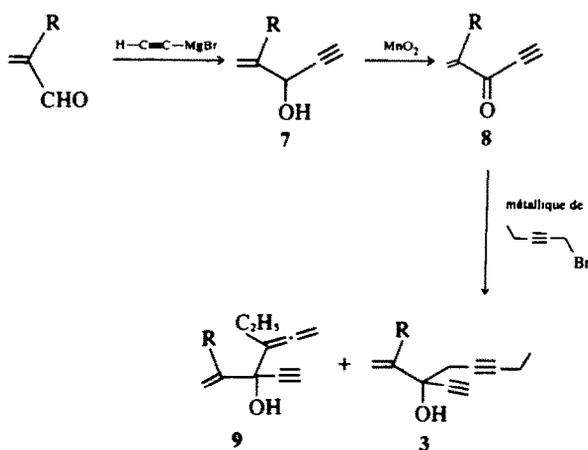
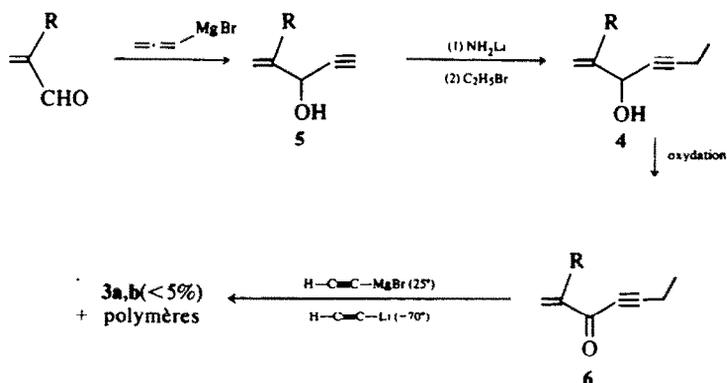
**Synthèse des alcools **3a** et **3b**.** Le premier schéma réactionnel étudié a été calqué sur celui utilisé dans le cas de la dihydrojasmonone en remplaçant pour la première étape le magnésien du bromopentane par celui du bromo-1 pentyne-2; ce bromure est aisément préparé soit par la

La réaction de ce magnésien, tant sur l'acroléine que le méthacroléine, conduit à un mélange des alcools **4** et **4'** (ce résultat est en accord avec les travaux de la littérature<sup>10</sup>) compte tenu de l'obtention préférentielle du composé allénique, l'introduction de la chaîne pentyne a été faite en deux temps (Schéma 1).

L'action du magnésien du bromure de propargyle sur l'acroléine et le méthacroléine conduit aux alcools **5** aisément alkylés selon ref. 11 pour donner **4**. L'oxydation de ces alcools β-acétyléniques **4** s'est révélée plus délicate; une étude systématique a permis de trouver les meilleures conditions: **4a** (R=CH<sub>3</sub>) a été oxydé par le chlorochromate de pyridinium dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.<sup>12</sup> Le réactif de Jones a permis d'oxyder **4b** (R=H). L'éthynylation de ces deux cétones, soit par le magnésien de l'acétylène<sup>13</sup> à température ambiante dans le THF, soit par le monolithien de l'acétylène à -70° dans le THF<sup>14</sup> n'a pu être réalisée: seules de faibles quantités des alcools **3** ont pu être isolées à côté de polymères.

Les difficultés rencontrées lors de l'éthylation des cétones **6a**, **6b** nous ont amenés à inverser l'ordre d'introduction des deux réactifs comme représenté dans le Schéma 2.

L'éthynylation de l'acroléine et du méthacroléine par le monomagnésien de l'acétylène<sup>13</sup> conduit aux alcools **7** facilement oxydés en cétones **8** par le bioxyde de manganèse activé dans le chlorure de méthylène. Les alcools **3** et **9** ont été obtenus en faisant réagir sur ces cétones

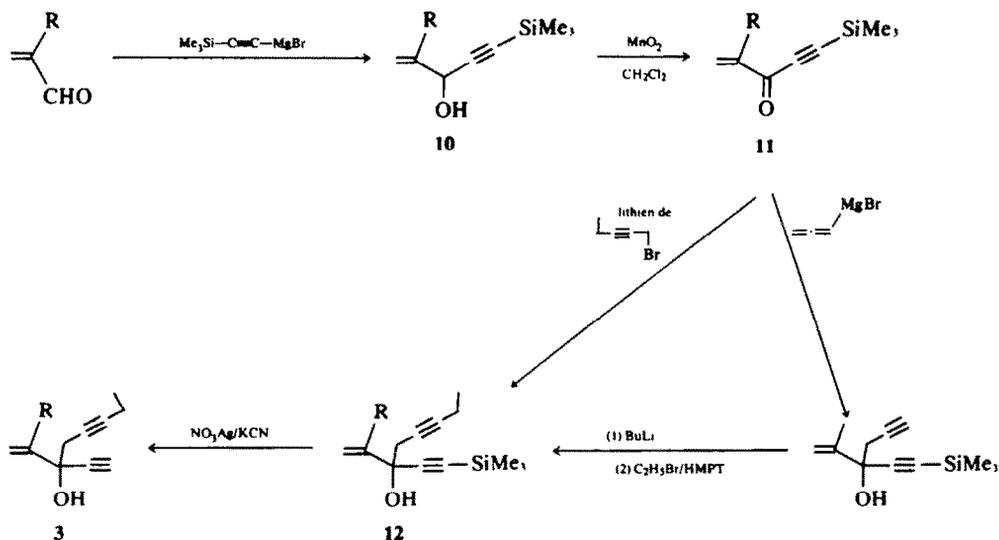


brutes divers métalliques du bromo-1 pentyne-2; la distribution des produits dans cette réaction dépend étroitement de la nature du métal.

Le magnésien donne un mélange 40/60 d'alcool acétylénique 3 et de son isomère allénique 9. L'aluminique conduit préférentiellement (80%) à l'alcool 9. La réaction du lithien donne l'alcool 3 avec de bons rendements (70%) si l'on travaille sur de petites quantités (~2 g

cétone). Par contre, à l'échelle préparative, cette réaction se révèle assez peu reproductible et le rendement en alcool tombe à 30%; à côté de l'alcool 3, on obtient un produit lourd provenant vraisemblablement de la condensation du carbanion acétylénique sur la cétone.

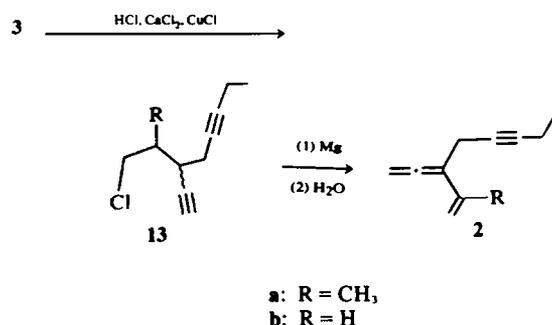
Ce dernier inconvénient peut être évité si l'hydrogène acétylénique est remplacé par un groupement triméthylsilyle (Schéma 3).



C'est ainsi que nous avons pu obtenir les alcools 12 à partir des cétones 11 (celles-ci sont aisément accessibles par oxydation des alcools 10 obtenus par action du magnésien du triméthylsilylacétylène<sup>15</sup> sur l'acroléine et le méthacroléine) soit directement par action du lithien du bromo-1-pentyne-2 12a (R=CH<sub>3</sub>), Rdt: 70%, 12b (R=H), Rdt: 40%, soit en deux étapes par réaction du magnésien du bromure de propargyle, puis alkylation selon la méthode de Schwarz et Waters,<sup>16</sup> 12a (R=CH<sub>3</sub>), Rdt: 10%, et 12b (R=H), Rdt: 70%.

Les alcools 12 sont facilement désilylés selon la méthode de Arens et Schmidt<sup>17</sup> pour conduire aux alcools 3.

**Préparation et hydrolyse des magnésiens vinyl-alléniques.** Les chlorures tels que 13 sont habituellement préparés par action de l'acide chlorhydrique concentré sur les alcools correspondants;<sup>18a</sup> cette méthode appliquée à 3a et 3b donnant de mauvais rendements, nous avons préféré utiliser la méthode de Hennion *et al.*<sup>18b</sup> Ainsi, l'action du mélange acide chlorhydrique, chlorure de calcium, chlorure cuivreux sur 3a et 3b conduit aux chlorénynes 13a et 13b avec des rendements voisins de 65%.

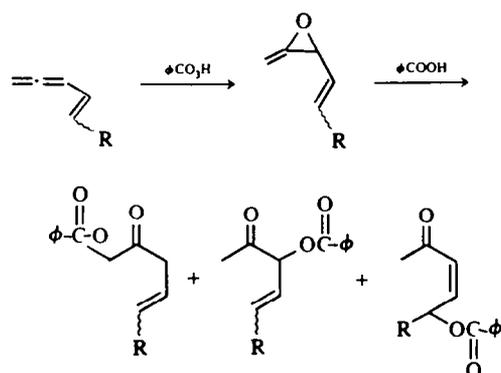


Les chlorures bruts 13 réagissent sur le magnésium dans l'éther (0–5°C) pour conduire aux magnésiens vinyl-alléniques (IR:  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  1875 cm<sup>-1</sup>) transformés par hydrolyse en hydrocarbures 2a et 2b purifiés par chromatographie sur colonne de silice et caractérisés par l'ensemble de leurs spectres (voir Partie Expérimentale).

#### Époxydation des vinylallènes 2a et 2b

L'époxydation des hydrocarbures vinylalléniques a été effectuée en utilisant les acides *p*-nitro ou *m*-chloroper-

benzoïque dans un mélange chlorure de méthylène, solution aqueuse 0.5 M en bicarbonate de sodium, selon la méthode d'Anderson.<sup>19</sup> Cette dernière a été choisie car elle permet de minimiser l'ouverture de l'intermédiaire oxyde d'allène par l'acide benzoïque formé dans le milieu conduisant à un mélange de céto benzoates.<sup>20,21</sup>



Cette époxydation nous a permis d'obtenir les cyclopenténones 1a et 1b (Schéma 4).

Les spectres infrarouges des produits bruts montrent la présence d'époxyde  $\alpha$ -allénique 14 et des traces de céto benzoates. Les composés 14, très instables, n'ont pu être isolés à l'état pur.

Les cyclopenténones 1a et 1b ont été purifiées, soit par chromatographie sur colonne de silice, soit par chromatographie en phase vapeur. Leurs caractéristiques physiques sont identiques à celles données dans la littérature.<sup>4</sup>

Les résultats de l'époxydation peuvent s'interpréter en tenant compte de deux facteurs: présence de la triple liaison, et substitution de la double liaison.

Il est connu qu'un alcène  $\beta$ -acétylénique s'époxyde plus lentement qu'un alcène isolé.<sup>22</sup> La nucléophilie de l'enchaînement allénique doit donc être diminuée par la présence de la triple liaison. De plus, le groupement méthyle sur la double liaison rend celle-ci compétitive. Pour 2a, le peracide est donc moins sélectif et oxyde aussi facilement l'enchaînement allénique que la double liaison; par contre, pour 2b, la double liaison est moins nucléophile n'étant pas substituée et l'enchaînement allénique devient le site majoritaire de l'époxydation.

L'obtention avec des rendements convenables des

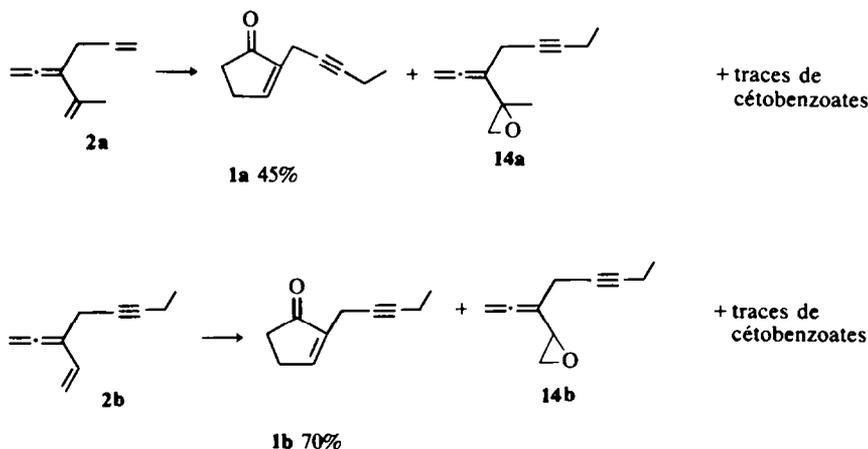


Schéma 4.

cétones **1a** et **1b** précurseurs de la jasmone et du jasmonate de méthyle montrent que les hydrocarbures vinylalléniques peuvent être utilisés avec succès dans la synthèse de certains composés naturels. Compte tenu du meilleur rendement de l'époxydation et du fait que **1b** soit aisément transformée en **1a** (action du méthyl lithium, puis oxydation chromique),<sup>6</sup> le vinylallène **2b** paraît être l'intermédiaire de choix pour la synthèse des deux composés naturels ci-dessus mentionnés.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

Les isollements par chromatographie sur colonne ont été réalisés avec le gel de silice Merck 7734. Les études de CPV ont été effectuées sur un Aerograph 1700 à détection par catharomètre. Le gaz vecteur est de l'hydrogène. Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectrophotomètre à réseaux Perkin-Elmer 337, en film sur pastilles KBr ou en solution dans le tétrachlorure de carbone. Les spectres de RMN du proton ont été déterminés au moyen d'un spectrographe Varian A-60. Le solvant utilisé est le tétrachlorure de carbone. Les signaux décrits sont exprimés en ppm par rapport au tétraméthylsilane. Les lettres s, d, dxd, t, q, m, M qui suivent la valeur du déplacement chimique signifient respectivement: singulet, doublet, doublet dédoublé, triplet, quintuplet, multiplet, massif. Les constantes de couplage J sont exprimées en Hz. Pour les composés **3**, **4**, **9**, **10** et **12**, les  $\delta$  du proton de la fonction alcool ne sont pas indiqués. Les composés caractérisés par leur formule moléculaire ont donné des résultats microanalytiques à  $\pm 0.3\%$  de la théorie pour les éléments indiqués.

#### Préparation du bromo-1 pentyne-2

A une suspension de triphénylphosphine (0.102 mole) dans l'acétonitrile anhydre (100 ml) refroidie par un bain de glace, on ajoute goutte-à-goutte, sous agitation, du brome (0.1 mole) à une vitesse telle que le mélange reste incolore. On enlève de bain de glace et on ajoute le pentyne-2 ol-1<sup>11</sup> (0.1 mole) dissous dans l'acétonitrile (20 ml). Le mélange s'échauffe (30°), on laisse revenir à température ambiante, on évapore sous vide la majeure partie du solvant et on extrait trois fois à l'éther de pétrole. La phase organique est lavée avec une solution saturée de carbonate de sodium, séchée sur sulfate de magnésium et évaporée.

Le produit est distillé:  $E_{15} = 41-52^\circ$ ; Rdt: 65%.

#### Préparation des alcools 4

(a) Par action du magnésien du bromo-1 pentyne-2 sur l'acroléine et le méthacroléine selon le mode opératoire décrit par Gaudemar<sup>23</sup> pour le bromure de propargyle. Une chromatographie sur colonne de silice—éluant: éther—éther de pétrole 30/70—permet d'obtenir le mélange **4a** + **4'a**; Rdt: 78%. Les deux alcools peuvent être séparés par chromatographie sur plaque de silice—éluant: éther—éther de pétrole 20/80—**4a**: IR: 3470, 3070, 1650  $\text{cm}^{-1}$ . RMN: 1.1 t (3H) J = 7; 1.69 (s) (3H); M entre 1.9 et 2.5 (4H); 4.05 t (1H) J = 6; m entre 4.70 et 5.10 (2H). **4'a**: IR: 3400, 3080, 1960, 1650  $\text{cm}^{-1}$ . RMN: 1.00 t (3H) J = 7; 1.63 s (3H); M entre 1.70 et 2.42 (2H); 4.41 s (1H); M entre 4.70 et 5.10 (4H).

(b) Par condensation du magnésien du bromure de propargyle sur l'acroléine et le méthacroléine selon le mode opératoire décrit par Gaudemar,<sup>23</sup> **5a**  $E_{02} = 41-42^\circ$ ; Rdt: 70%. **5b**  $E_{02} = 38^\circ$ ; Rdt: 62%, suivie d'une alkylation de la triple liaison par le bromure d'éthyle selon la méthode de Brandsma.<sup>11</sup> **4a**  $E_2 = 52^\circ$ ; Rdt: 95%, **4b**  $E_2 = 50^\circ$ ; Rdt: 95%.

#### Préparation des cétones 6

**4a** a été oxydé par le chlorochromate de pyridinium selon le mode opératoire de Corey et Suggs<sup>12</sup> pour conduire à **6a**. Rdt: 60%. **4b** a été oxydé par le réactif de Jones et donne **6b** avec un rendement de 65%; **4a** n'est pas oxydé par le réactif de Jones et le chlorochromate de pyridinium n'oxyde pas **4b**. Les spectres sont en accord avec les structures. **4a**: IR: 1685, 1640  $\text{cm}^{-1}$ , **4b**: IR: 1690, 1615  $\text{cm}^{-1}$ .

#### Synthèse des cétones 8

Les alcools **7** sont préparés par éthylation de l'acroléine et du méthacroléine à l'aide du monomagnésien de l'acétylène dans le THF.<sup>12</sup> **7a**  $E_{01} = 38^\circ$ ; Rdt: 80%, **7b**  $E_{05} = 32^\circ$ ; Rdt: 74%; leur oxydation est effectuée par  $\text{MnO}_2$ .

A une suspension d'oxyde de manganèse (0.8 mole) fraîchement préparé<sup>24</sup> dans le chlorure de méthylène (400 ml), on ajoute l'alcool (0.1 mole) dissous dans le même solvant (20 ml). Le mélange est agité pendant une heure à température ambiante, le solvant est distillé sous pression normale. Les cétones, très lacrymogènes, sont utilisées sans autre purification. **8a**: Rdt: 80%. IR: 3250, 3090, 2100, 1645  $\text{cm}^{-1}$ . **8b**: Rdt: 72%, IR: 3250, 2100, 1655, 1615  $\text{cm}^{-1}$ .

#### Préparation des alcools 3

(a) Par action du lithien du bromo-1 pentyne-2 sur les cétones **8**. Le lithium (0.07 at/g), coupé en très fins morceaux, est mis en suspension dans le THF anhydre (20 ml) placé dans un ballon trois tubulures (température intérieure  $-30^\circ$ ). On ajoute goutte-à-goutte sous azote un mélange de cétone **8** (0.03 mole) et de bromo-1 pentyne-2 (0.04 mole) très lentement. On laisse agiter trente minutes après la fin de l'addition, on enlève le lithium restant, on évapore la majeure partie du solvant, on reprend par l'éther et on hydrolyse. On décante, on sèche sur sulfate de magnésium et on évapore. Une chromatographie rapide sur colonne de silice permet d'obtenir le mélange **3** + **9**—éluant: éther—éther de pétrole 30/70: **3a** + **9a** Rdt: 65%, 86% de **3a** et 14% de **9a** (déterminé par RMN); **3b** + **9b** Rdt: 58%, 78% de **3b** et 22% de **9b**. **3** est séparé de **9** par chromatographie sur couche mince—éluant: éther—éther de pétrole 25/75. Nous décrivons ici **9a** à titre d'exemple, les caractéristiques spectrales de **3a** et **3b** seront données ci-après. **9a**: IR: 3420, 3280, 3080, 2100, 1955, 1645  $\text{cm}^{-1}$ . RMN: 1.00 t (3H) J = 7; 1.72 s (3H); M entre 1.70 et 2.43 (2H); 2.50 s (1H); 5.01 t (2H) J = 3; 5.00 m (1H); 5.41 m (1H).

(b) Par action du lithien du bromo-1 pentyne-2 sur les cétones **11** et désilylation des alcools obtenus. Les alcools **10** (précurseurs des cétones **11**) ont été préparés par condensation du magnésien du triméthylsilylacétylène<sup>15</sup> sur l'acroléine et le méthacroléine. Au magnésien du bromure d'éthyle dans le tétrahydrofurane (0.29 mole dans 250 ml) on ajoute goutte-à-goutte le triméthylsilylacétylène (0.3 mole) dans le même solvant (50 ml). On porte à reflux 2 h, on refroidit à  $0^\circ$  et on ajoute le composé carbonylé (0.3 mole) dans le tétrahydrofurane (50 ml). On laisse revenir à température ambiante et on hydrolyse. La phase aqueuse est extraite à l'éther; la phase organique est séchée sur sulfate de magnésium et distillée pour **10b**, purifiée par chromatographie sur colonne de silice pour **10a**, éluant éther—éther de pétrole 10/90. **10a** Rdt: 60%. IR: 3320, 3080, 2180, 1660, 1250  $\text{cm}^{-1}$ . **10b**  $E_1 = 49-51^\circ$ ; Rdt: 56%, IR: 3370, 3080, 2170, 1645, 1250  $\text{cm}^{-1}$ .

Les cétones **11** sont obtenues par oxydation des alcools **10** à l'aide de l'oxyde de manganèse fraîchement préparé selon le mode opératoire décrit pour **8**. Les cétones sont utilisées brutes. **11a** Rdt: 80%. IR: 2150, 1640  $\text{cm}^{-1}$ . **11b** Rdt: 75%. IR: 2160, 1655, 1610  $\text{cm}^{-1}$ .

L'action du lithien du bromo-1 pentyne-2 sur les cétones **11** selon le mode opératoire décrit ci-dessus conduit aux alcools **12**, purifiés par chromatographie sur colonne de silice—éluant: éther—éther de pétrole 10/90. **12a** Rdt: 70%. IR: 3430, 3080, 2170, 1650  $\text{cm}^{-1}$ . RMN: 0.19 s (9H); 1.13 t (3H) J = 7; 1.88 s (3H); M entre 1.90 et 2.40 (2H); 2.62 t (2H) J = 2; M entre 4.90 et 5.09 (1H); M entre 5.33 et 5.50 (1H). **12b** Rdt: 40%. IR: 3400, 3080, 2180, 1640  $\text{cm}^{-1}$ . RMN: 0.20 s (9H); 1.12 t (3H) J = 7; M entre 1.95 et 2.37 (2H); 2.51 t (2H) J = 1.5; 5.11 dxd (1H) J = 10 et J = 2; 5.46 dxd (1H) J = 17 et J = 2; 5.98 dxd (1H) J = 17 et J = 10.

**12b** peut être préparé à partir de **11b** en deux étapes: condensation selon Gaudemar<sup>23</sup> du magnésien du bromure de propargyle sur **11b** suivie d'une alkylation par le bromure d'éthyle de l'alcool intermédiaire selon la méthode de Schwarz et Waters.<sup>16</sup>

A une solution d'alcool (0.02 mole) dans le tétrahydrofurane (20 ml) on ajoute le butyllithium (0.04 mole) en maintenant la température à  $-30^\circ$ . Le bromure d'éthyle (0.025 mole) dans l'HMPT (35 ml) est ajouté goutte-à-goutte, le ballon étant sorti du bain réfrigérant. On laisse sous agitation 30 min après la fin de

l'addition, on verse sur 300 ml d'eau glacée et on extrait à l'éther de pétrole. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium et le solvant est évaporé sous vide. L'alcool 12b est purifié par chromatographie sur colonne de silice comme précédemment. Rdt global: 60%. Les alcools 12 sont désilylés selon la méthode de Arens et Schmidt<sup>17</sup> et conduit avec un rendement quantitatif aux alcools 3. **3a** Analyse  $C_{11}H_{14}O$  (C, H). IR: 3430, 3280, 3080, 2120, 1645  $cm^{-1}$ . RMN: 1.11 t (3H) J = 7; 1.83 s (3H); M entre 1.83 et 2.40 (2H); 2.49 s (1H); 2.60 t (2H) J = 1.5; 4.98 m (1H); 5.37 m (1H). **3b** Analyse  $C_{10}H_{12}O$  (C, H). IR: 3430, 3280, 3080, 2120, 1640  $cm^{-1}$ .

#### Préparation des vinylallènes 2

Les chlorures 13 sont obtenus à partir des alcools 3 en appliquant la méthode de Hennion et Boisselle.<sup>18b</sup> A un mélange d'acide chlorhydrique (10 ml), de chlorure de calcium (0.015 mole), de chlorure cuivreux (0.015 mole), de poudre de Cu (quantité catalytique) refroidi à  $-5^{\circ}$ , on ajoute l'alcool (0.02 mole). On laisse sous agitation 15 min, on extrait au pentane. La phase organique est lavée à l'acide chlorhydrique, à l'eau, au carbonate acide de sodium, à l'eau et séché sur chlorure de calcium. **13a** Rdt: 70%. **13b** Rdt: 65%.

Les vinylallènes sont préparés selon la méthode habituelle.<sup>2</sup> Au magnésium en poudre (0.025 at/g) mis en suspension dans l'éther (10 ml), on ajoute quelques gouttes de dibromoéthane; dès que la réaction a démarré, on refroidit à  $0-5^{\circ}$  et on ajoute lentement et goutte-à-goutte le chlorure 13 (0.02 mole) dissous dans l'éther (20 ml). On laisse sous agitation 30 min après la fin de l'addition et on hydrolyse, on décante, on sèche et on évapore le solvant. Le vinylallène est purifié par chromatographie sur colonne de silice; éluant: éther de pétrole. **2a** Rdt: 63%. IR: 3085, 1940, 1620, 855  $cm^{-1}$ . RMN: 1.09 t (3H) J = 7.5; 1.86 s (3H); M entre 2.00 et 2.40 (2H); 3.06 q (2H) J = 2.5; m entre 4.90 et 5.20 (4H). Masse:  $m/e$  146  $M^{+}$  (17%); 131 (100%); 91 (91%). **2b** Rdt: 65%. IR: 3090, 1940, 1620, 860  $cm^{-1}$ . RMN: 1.08 t (3H) J = 7; M entre 2.00 et 2.40 (2H); 3.05 q (2H) J = 2.5; m entre 4.90 et 5.20 (3H); 5.30 d élargi (1H) J = 11; 6.36 d x d (1H) J = 18 et 11.

#### Epoxydation des vinylallènes 2a et 2b

A une solution de vinylallène (0.01 mole) dans le chlorure de méthylène (50 ml), on ajoute une solution aqueuse de bicarbonate de sodium 0.5 M (20 ml). Au mélange agité vigoureusement et maintenu à  $0^{\circ}$ , on additionne par petites portions le peracide (0.01 mole). On laisse 24 h sous agitation à  $0^{\circ}$  puis on décante, on lave la phase organique avec une solution aqueuse de soude à 5%. On rince à l'eau jusqu'à neutralité et on sèche sur sulfate de magnésium. Les cyclopenténones sont isolées par chromatographie sur colonne de silice (éluant: éther sulfurique-éther de pétrole 10/90). Leur pureté est vérifiée par chromatographie en phase vapeur (Carbowax 20M à 20%, temp. colonne  $180^{\circ}$ ). **1a** Analyse  $C_{11}H_{14}O$  (C, H). IR: 1700, 1650, 2220 (très faible)  $cm^{-1}$ . RMN: 1.05 t (3H) J = 7; 2.10 s (3H); M entre 2.0 et 2.6 (6H); 2.90 s (2H). Masse:  $m/e$  162 (40%); 105 (100%). **1b** Analyse  $C_{10}H_{12}O$  (C,

H). IR: 3040, 1700, 1640 (2220 très faible)  $cm^{-1}$ . RMN: 1.10 t (3H) J = 7; M entre 1.90 et 2.70 (6H); M entre 2.80 et 3.10 (2H); m centré à 7.4 (1H). Masse:  $m/e$  148 (50%); 91 (100%).

**Remerciements**—Ce travail a bénéficié de l'aide matérielle de la D.G.R.S.T. Les auteurs remercient Monsieur Lefort (Société Rhône-Poulenc) d'avoir bien voulu leur fournir un échantillon de triméthylsilylacétylène.

#### BIBLIOGRAPHIE

- M. L. Roumestant, M. Malacria, J. Gore, J. Grimaldi et M. Bertrand, *Synthesis* 755 (1976).
- J. P. Dulcere, M. L. Roumestant et J. Gore, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1119 (1974).
- J. Grimaldi et M. Bertrand, *Ibid.* 957 (1971).
- Pour quelques synthèses récentes dans la série de la jasmone, voir: R. A. Ellison, *Synthesis* 397 (1973); R. D. Clark, L. G. Kozar et C. H. Heathcock, *Synth. Comm.* 1, 5 (1975); H. Stetter et H. Kuhlmann, *Synthesis* 379 (1975); P. M. McCurry, Jr. et Kyo Abe, *Tetrahedron Letters*, 1387 (1974); H. Tanaka et S. Torii, *J. Org. Chem.* 40, 462 (1975); A. B. Smith, S. J. Branca et B. H. Toder, *Tetrahedron Letters* 4225 (1975); T. Wakamatsu, K. Akasaka et Y. Ban, *Ibid.* 3883 (1974).
- P. M. McCurry et Kyo Abe, *Tetrahedron Letters* 1387 (1974) et références citées.
- K. Oshima, H. Yamamoto et H. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 4446 (1973) et références citées.
- G. Buchi et B. Egger, *J. Org. Chem.* 36, 2021 (1971); A. I. Meyers et N. Nazarenko, *Ibid.* 38, 175 (1973).
- G. Sturtz, J. P. Baugam et B. Corbel, *Synthesis* 730 (1974).
- R. Machinek et W. Luttko, *Ibid.* 255 (1975).
- J. L. Moreau, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1248 (1975) et références citées.
- L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, p. 42. Elsevier, Amsterdam (1971).
- E. J. Corey et J. W. Suggs, *Tetrahedron Letters* 2647 (1975).
- L. Skattebol, E. R. H. Jones et M. C. Whiting, *Org. Synth.* 39, 56.
- M. Midland, *J. Org. Chem.* 40, 2250 (1975).
- U. Krüerke, *J. organometal. Chem.* 21, 83 (1976), Brevet français (Rhône-Poulenc) 7033557, 1972.
- M. Schwarz et R. M. Waters, *Synthesis* 567 (1972).
- H. M. Schmidt et J. F. Arens, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 86, 1138 (1967).
- M. Santelli et M. Bertrand, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2331 (1973); G. F. Hennion et A. P. Boisselle, *J. Org. Chem.* 26, 725 (1961).
- W. K. Anderson et T. Veysoglu, *Ibid.* 38, 2267 (1973).
- J. Grimaldi, M. Malacria et M. Bertrand, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1731 (1975).
- A. Doutheau, J. Gore et M. Malacria, *Tetrahedron*, sous presse.
- M. Winter et F. Gautschi, *Helv. Chim. Acta* 2567 (1962).
- M. Gaudemar, *Ann. Chim.* 161 (1956).