



Tableau 1. Synthèse de  $\gamma$ -cétoaldéhydes

	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	X	3 a %	4 a* %
1	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	Br	61	98
2	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	Br	65	97
3	nC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	H	Br	65	97
	nC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	H	I	86	97
4	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	H	Br	67	99
5	- (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -		Br	62	99
6	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	I	58	96

\* rendement calculé par rapport à 3 a

La réaction s'effectue vers  $-30^\circ$  et la présence de HMPT est indispensable puisqu'en son absence les rendements ne dépassent pas 15%.

On voit d'après le tableau que les rendements sont sensiblement améliorés lorsqu'on utilise l'acétal  $\alpha$ -iodé au lieu du brome; cependant l'échange brome-iodé étant très long (environ 100 h pour une réaction totale), son utilisation ne se justifie que pour des composés de départ coûteux ou complexes.

Le passage direct de l'imine acétal 2a au cétoaldéhyde 4a par une hydrolyse à l'acide chlorhydrique ne donne pas en général de très bons rendements. Il est bien préférable d'effectuer une hydrolyse en 2 temps. Tout d'abord on libère sélectivement l'imine par une solution d'acide tartrique à  $0^\circ$ . La réaction est quantitative et la fonction acétal n'est pas touchée. Les cétones acétals 3a intermédiaires sont stables et peuvent être distillés.

On peut ensuite les hydrolyser en cétoaldéhydes en utilisant la méthode d'Andersen et Uh.<sup>7</sup> Ces auteurs préconisent l'emploi d'une solution d'acide acétique à température ordinaire; cette hydrolyse extrêmement douce conduit alors en quelques heures aux cétoaldéhydes avec des rendements pratiquement quantitatifs (Tableau 1).

#### $\delta$ -Cétoaldéhydes

Nous avons résolu le problème de la synthèse des  $\delta$ -cétoaldéhydes de deux façons différentes qui font appel toutes deux à des produits commerciaux.

La première consiste à faire réagir le dichloro-1,3 propène sur l'imine 1. Celui-ci, bien qu'il possède un halogène en position allylique, est peu réactif et même à température ordinaire les rendements en 2 ne dépassent pas 30%. Il est préférable de le traiter par l'iodure de sodium en milieu THF/HMPT. L'iodo-3 chloro-1 propène ainsi formé in situ se condense aisément sur 1.

Il faut noter que la présence d'un deuxième halogène vinylique ne permet pas d'effectuer la condensation normale du dérivé halogéné sur le carbanion; en opérant ainsi, on observe une réaction de déhydrohalogénéation qui conduit à la formation d'acétyléniques et de quantités importantes de résidus indistillables. Il est nécessaire

d'opérer par addition inverse du carbanion sur le mélange dichloro-2,3 propène, INa et HMPT pour obtenir après hydrolyse acide les cétones vinyliques avec de bons rendements (Tableau 2).

L'hydrolyse par l'acide sulfurique de ces composés ne donne pas de bons rendements en cétoaldéhydes. Ces produits sont trop fragiles pour résister à un tel traitement et on n'isole jamais, que l'acide soit dilué ou non, le cétoaldéhyde attendu. En général on récupère directement la cyclénone 5 mais les rendements ne dépassent guère 20%.

Ces résultats rejoignent ceux que nous avons déjà observés lors de l'hydrolyse d'aldéhydes halogéno-vinyliques.<sup>8</sup>

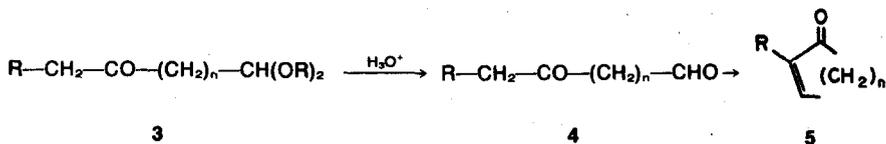
Ces cétones chloro-vinyliques peuvent néanmoins être hydrolysées avec de bons rendements en utilisant la méthode récemment mise au point par Julia et ses collaborateurs.<sup>9</sup>

L'autre méthode de synthèse de ces  $\delta$ -cétoaldéhydes fait appel au  $\beta$ -chloro propionaldéhyde acétal. Celui-ci présente vis-à-vis des nucléophiles une réactivité légèrement inférieure à celle d'un dérivé chloré normal, mais cette réactivité est suffisante pour obtenir la condensation vers  $-10^\circ$  avec des résultats satisfaisants. On isole alors comme dans le cas des  $\gamma$ -cétoaldéhydes l'imine intermédiaire 2c qui traitée à l'état brut par l'acide tartrique à  $0^\circ$  fournit avec un rendement quasi quantitatif le céto acétal 3c (Tableau 2).

Celui-ci peut être libéré par réaction avec l'acide acétique à  $40^\circ$ . La réaction demande environ 6 h pour être complète; le rendement est également presque quantitatif.

#### Synthèse de cyclénone

Les cétoaldéhydes peuvent être utilisés comme intermédiaires de synthèse de cyclénone. Cette réaction d'aldolisation intramoléculaire est bien connue dans le cas des dicétones,<sup>10</sup> mais elle nécessite, lorsqu'on veut l'appliquer aux cétoaldéhydes, des conditions opératoires bien précises, la fragilité des composés mis en jeu contribuant au développement de nombreuses réactions parasites.



La synthèse des cyclopenténones en particulier est extrêmement délicate et les méthodes décrites dans la littérature sont rarement satisfaisantes.<sup>11</sup> Après de nombreux essais, nous avons observé que seule la cyclisation en milieu basique permettait d'isoler les composés attendus. Ainsi, en opérant à température ordinaire, sous atmosphère inerte, avec une solution aqueuse de soude à 5% (1/3 eau, 2/3 méthanol), l'oxo-4 nonanal conduit en 20 min à la cyclopenténone correspondante avec un rendement satisfaisant (Tableau 3).

Par contre, la cyclisation des  $\delta$ -cétaldéhydes est plus aisée et peut être effectuée en milieu acide ou basique.<sup>12</sup>

Nous avons opté pour la cyclisation en milieu acide (HCl 7N, 12h à température ambiante) qui permet d'effectuer simultanément la coupure de l'acétal et la cyclisation. On isole alors la cyclénone avec un rendement quasi quantitatif alors que la cyclisation en milieu basique dépasse rarement 80%.

## PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres IR ont été effectués sur un appareil Perkin 457 sous forme de film. Les spectres RMN ont été enregistrés sur un appareil Perkin R12 en utilisant  $\text{CCl}_4$  comme solvant et le TMS comme référence interne. La pureté des produits a été vérifiée par CPV. (Colonne UCON à 10% sur support basique de 3 m pour les imines; colonne Carbowax 20 M à 10% de 3 m pour les cétaldéhydes et dérivés. Les analyses centésimales sont correctes à  $\pm 0.24\%$  pour le carbone et  $\pm 0.30\%$  pour l'hydrogène.

Les imines utilisées au cours de ce travail ont toutes été préparées par distillation azéotrope de l'eau à partir d'un mélange de cyclohexylamine (1 mole), de cétone (1.05 mole), de 150 ml de benzène anhydre et d'un gramme d'acide p-toluène sulfonique. Après neutralisation, elles sont extraites et distillées. Le rendement est quasi quantitatif.

Cyclohexylimines dérivées de: (Eb: °C/mmHg): butanone-2 (55/3), pentanone-2 (60/1), méthyl-4 pentanone-2 (64/0.1), méthyl-5 hexanone-2 (73/0.1), heptanone-2 (84/0.1), cyclohexanone (83/0.1), acétophénone (112/0.6). Tous ces composés présentent en infrarouge une bande C=N à  $1650 \text{ cm}^{-1}$ .

Tableau 2. Synthèse de  $\delta$ -cétaldéhydes

	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	X	3b %	3c %	4b* %
1	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	I	61	-	-
2	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH - CH <sub>2</sub>	H	I	60	-	-
3	- (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -		I	73	-	-
4	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	Cl	-	58	94
5	nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	Cl	-	61	96
6	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH - CH <sub>2</sub>	H	Cl	-	68	96
7	nC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	H	Cl	-	64	95
8	- (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -		Cl	-	72	95

\* Rendement calculé par rapport à 3c

Tableau 3. Cyclisation des cétal-acétals 3 → 5

R	n	Rdt %
nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	2	62 <sup>a</sup>
CH <sub>3</sub>	3	95
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	3	90
nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	3	94

<sup>a</sup> Réaction effectuée à partir du cétal aldéhyde 4

Les amidures de lithium sont préparés soit par addition de butyllithium sur la diisopropylamine en solution dans l'éther, soit par métallation directe de la diéthylamine anhydre en milieu HMPT.<sup>4b</sup>

La métallation de l'imine est effectuée par addition de celle-ci (0.05 mole) diluée dans 20 ml de THF à  $-30^{\circ}$ . Elle est complète en une heure à cette température sauf pour les imines dérivées de la cyclohexanone et de l'acétophénone où il est préférable d'attendre 2 h.

#### $\gamma$ -Cétoaldéhydes

On additionne à  $-30^{\circ}$  une solution de 0.06 mole de bromacétal fraîchement distillé dans 50 cm<sup>3</sup> de THF à 0.05 mole d'imine lithiée. Après éclaircissement du mélange, on laisse la température remonter à température ambiante pendant une nuit et on hydrolyse par une solution d'acide tartrique (20 g dans 60 ml d'eau) à  $0^{\circ}$ . On agite 4 h avant extraction à l'éther. Sécher, distiller.

La réaction est identique avec l'iodoacétal (celui-ci est préparé par échange à partir du dérivé bromé par action de l'iode de sodium à reflux dans l'acétone (Eb: 77°/12 mmHg). Le cétoacétal est ensuite agité sous azote avec 50 ml d'une solution d'acide acétique dans l'eau (3/1) pendant 1.5 h-2 h à température ambiante. On neutralise par une solution de soude puis de bicarbonate de sodium. On extrait à l'éther, vérifie le pH, sèche sur MgSO<sub>4</sub> puis évapore les solvants très soigneusement. On obtient les  $\gamma$ -cétoaldéhydes attendus qu'il est inutile de distiller.

#### $\gamma$ -Cétoacétals 3a

Tous les  $\gamma$ -cétoacétals préparés présentent sauf indications contraires les caractéristiques suivantes: IR: 1710-1715 cm<sup>-1</sup>; RMN:  $\delta$  (ppm) 4.40-4.45 (t, 1 H, J = 10.7 Hz, CH<sub>2</sub>-CH-O); 3.48-3.52 (m, 4 H, J<sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub></sub> = 7.5 Hz), 2.35-2.44 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>-C=O), 1.09-1.13 (t, 6 H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-O). **3aa** Oxo-4 hexanal diéthylacétal: Eb: 55°/0.1 mmHg. Analyse (C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>) Calc: C, 63.75; H, 10.71. Tr: C, 63.5; H, 10.9%. **3ab** Oxo-4 heptanal diéthylacétal: Eb: 64°/0.1 mmHg. Analyse (C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>) Calc: C, 65.31; H, 10.96. Tr: C, 65.0; H, 10.9%. **3ac** Oxo-4 nonanal diéthylacétal: Eb: 85°/0.1 mmHg. Analyse (C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>) Calc: C, 67.78; H, 11.38. Tr: C, 68.0; H, 11.3%. **3ad** Méthyl-7 oxo-4 octanal diéthylacétal: Eb: 87°/0.5 mmHg. Analyse (C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>) Calc: C, 67.78; H, 11.38. Tr: C, 68.2; H, 11.4%. **3ae** (Cyclo hexanonyl-2') éthanal diéthylacétal: Eb: 84°/0.1 mmHg. Analyse (C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>) Calc: C, 67.25; H, 10.35. Tr: C, 67.0; H, 10.4%. **3af** Phényl-4 oxo-4 butanal diéthylacétal: Eb: 115°/0.5 mmHg. IR: 1680 et 1600 cm<sup>-1</sup> RMN:  $\delta$  (ppm) 8.10-7.80 et 7.70-7.10 (m, 5 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4.61 (m, 1 H, CH (OEt)<sub>2</sub>), 3.60 (m, 4 H, OCH<sub>2</sub>), 1.10 (t, 6 H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-O). Analyse (C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>) Calc: C, 71.16; H, 8.53. Tr: C, 71.0; H, 8.6%.

#### $\gamma$ -Cétoaldéhydes 4a

**4aa** Oxo-4 hexanal. IR: 1730 et 1710 cm<sup>-1</sup>; RMN:  $\delta$  (ppm) 9.80 (s, 1 H, -CH=O), 2.65 (s, 4 H, COCH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> CO), 2.41 (q, 2 H, J = 7 Hz, CH<sub>2</sub>CO). Analyse (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>) Calc: C, 63.13; H, 8.83. Tr: C, 63.3; H, 8.8%. **4ab** Oxo-4 heptanal. IR: 1735 et 1715 cm<sup>-1</sup>; RMN:  $\delta$  (ppm) 9.82 (s, 1 H, -CH=O), 2.67 (s, 4 H, COCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO), 2.37 (t, 2 H, J = 7 Hz, CH<sub>2</sub>CO). Analyse (C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>) Calc: C, 65.59; H, 9.44. Tr: C, 65.5; H, 9.3%. **4ac** Oxo-4 nonanal. Eb: 65°/0.1 mmHg. IR: 1735 et 1710 cm<sup>-1</sup>; RMN:  $\delta$  (ppm) 9.75 (s, 1 H, -CH=O), 2.63 (s, 4 H, COCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO), 2.40 (t, 2 H, J = 6 Hz, CH<sub>2</sub>CO). Analyse (C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>) Calc: C, 69.19; H, 10.32. Tr: C, 69.1; H, 10.4%. **4ad** Méthyl-7 oxo-4 octanal. Eb: 67°/0.5 mmHg; IR: 1735 et 1715 cm<sup>-1</sup>; RMN:  $\delta$  (ppm) 9.85 (s, 1 H, -CH=O), 2.61 (s, 4 H, COCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO), 2.35 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>CO); 0.87 (d, 6 H, J = 6 Hz (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH). Analyse (C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>) Calc: C, 69.19; H, 10.32. Tr: C, 69.4; H, 10.4%. **4ae** (Cyclohexanonyl-2') éthanal (10). IR: 1750 et 1710 cm<sup>-1</sup>; RMN:  $\delta$  (ppm) 9.80 (s, 1 H, -CH=O); 2.53 (m, 3 H, CO-CH<sub>2</sub>-CH-CO). **4af** Phényl-4 oxo-4 butanal. IR: 2815, 2715, 1720, 1680, 1595 cm<sup>-1</sup>; RMN:  $\delta$  (ppm) 9.80 (s, 1 H, -CH=O), 8.10-7.85 et 7.45 (m, 5 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 2.75 (m, 4 H, COCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHO). Analyse (C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>) Calc: C, 74.05; H, 6.22. Tr: C, 74.0; H, 6.1%.

#### $\delta$ -Cétoaldéhydes

(a) *Méthode au dichloro-1,3 propène.* Dans un tétracol muni d'un réfrigérant, d'une ampoule isobare, d'un thermomètre et

d'un agitateur, on dissout 10 gr d'iode de sodium sec dans un mélange de 100 ml de THF et 15 ml de HMPT. On ajoute ensuite 0.08 mole de dichloro-1,3 propène et agite 4-5 h à température ambiante. La solution du composé iodé est utilisée telle quelle. On verse doucement les cétimines lithiées (0.05 mole) en milieu HMPT dans la solution de chloro-1 iodo-3 propène précédemment obtenue vers  $-40^{\circ}$ . L'addition terminée, on laisse la température du mélange remonter vers  $0^{\circ}$  en 4-5 h. On hydrolyse ensuite par une solution d'acide chlorhydrique 3 N vers  $-20^{\circ}$ . Après 5 h d'agitation à température ambiante, on extrait à l'éther, lave la phase organique par une solution de sulfite de sodium, rince à l'eau, sèche, évapore les solvants et distille sous pression réduite.

**3ba** Chloro-1 oxo-5 octène-1. Eb: 65°/0.5 mmHg; IR: 1710 et 1630 cm<sup>-1</sup>; RMN:  $\delta$  (ppm) 5.60-5.70 (m, 2 H, CH=); 2.3-2.4 (m, 6 H, CH<sub>2</sub>-C=). Analyse (C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>ClO) Calc.: C, 59.81; H, 8.15; Cl, 22.07. Tr.: C, 59.7; H, 8.2; Cl, 21.6%. **3bb** Chloro-1 méthyl-7 oxo-5 octène-1. Eb: 67°/0.5 mmHg; IR: 1710 et 1640 cm<sup>-1</sup>; RMN:  $\delta$  (ppm) 5.55-5.75 (m, 2 H, CH=); 2.20-2.42 (m, 6 H, CH<sub>2</sub>C=). Analyse (C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>ClO) Calc.: C, 61.89; Cl, 20.29; H, 8.65. Tr.: C, 62.0; Cl, 20.8; H, 8.4%. **3bc** Chloro-1 (oxo-2 cyclohexyl)-3 propène-1. Eb: 79°/0.5 mmHg; IR: 1710 et 1635 cm<sup>-1</sup>; RMN:  $\delta$  (ppm) 5.60-5.72 (m, 2 H, CH=). Analyse (C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>ClO) Calc.: C, 62.61; Cl, 20.53; H, 7.59. Tr.: C, 62.8; Cl, 20.2; H, 7.5%.

(b) *Méthode au  $\beta$ -chloropropionaldéhyde diéthylacétal.* On additionne à 0.05 mole de cétime lithiée ramenée à  $-10^{\circ}$  une solution de 0.06 mole de  $\beta$ -chloropropionaldéhyde diéthylacétal fraîchement distillé dans 50 ml de THF. L'addition terminée, on laisse la température remonter à l'ambiante en une nuit puis hydrolyse par une solution d'acide tartrique (20 g dans 60 ml d'eau) à  $0^{\circ}$ . On laisse agiter durant 4 h et on obtient les  $\delta$ -cétoacétals attendus après extraction à l'éther, séchage sur carbonate, évaporation des solvants et distillation sous pression réduite. 0.01 mole de  $\delta$ -cétoacétal distillé est agité sous azote avec 10 ml d'une solution d'acide acétique dans l'eau (3/1) durant 6 h à  $40^{\circ}$ . On neutralise ensuite par une solution de soude puis de bicarbonate de sodium. On extrait à l'éther, vérifie le pH, sèche sur MgSO<sub>4</sub> puis évapore les solvants très soigneusement. On obtient les  $\delta$ -cétoaldéhydes qu'il est inutile de distiller.

#### $\delta$ -Cétoacétals 3c

Tout les  $\delta$ -cétoacétals préparés présentent sauf indications contraires les caractéristiques spectrales suivantes: IR: 1705, 1170, 1060 cm<sup>-1</sup>; RMN:  $\delta$  (ppm) 4.40-4.48 (t, 1 H, J = 5.7 Hz, CH<sub>2</sub>CH(OEt)<sub>2</sub>), 3.45-3.55 (2 q, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O), 2.25-2.35 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>C=O), 1.12-1.18 (t, 6 H, J = 7.33 Hz, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O). **3ca** Oxo-5 heptanal diéthylacétal<sup>13</sup> Eb: 66°/0.1 mmHg. **3cb** Oxo-5 octanal diéthylacétal<sup>13</sup> Eb: 83°/0.17 mmHg. **3cc** Méthyl-7 oxo-5 octanal diéthylacétal Eb: 89°/0.1 mmHg. Analyse (C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>) Calc.: C, 67.78; H, 11.38. Tr.: C, 68.0; H, 11.3%. **3cd** Oxo-5 décanal diéthylacétal Eb: 105°/0.1 mmHg. Analyse (C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>) Calc.: C, 68.81; H, 11.55. Tr.: C, 69.0; H, 11.8%. **3ce** (Oxo-2 cyclohexyl)-3 propanal Eb: 110°/0.1 mmHg. RMN:  $\delta$  (ppm) 4.40 (t, 1 H, J = 5.6 Hz, CH(OEt)<sub>2</sub>), 3.50 (m, 4 H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O) 2-2.35 (m, 3 H, CH<sub>2</sub> et CH-C=O), 1.4-1.95 (m, 10 H, CH<sub>2</sub>), 1.17 (t, 6 H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O). Analyse (C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>) Calc.: C, 68.38; H, 10.59. Tr.: C, 68.2; H, 10.8%.

#### $\delta$ -Cétoaldéhydes 4b

**4ba** Oxo-5 heptanal. IR: 1725 et 1705 cm<sup>-1</sup>; RMN:  $\delta$  (ppm) 9.77 (s, 1 H, CH=O), 2.18-2.45 (m, 6 H, CH<sub>2</sub>C=O), 0.95 (t, 3 H, CH<sub>3</sub>). Analyse (C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>) Calc.: C, 65.59; H, 9.44. Tr.: C, 66.0; H, 9.5%. **4bb** Oxo-5 octanal. IR: 1725 et 1705 cm<sup>-1</sup>; RMN:  $\delta$  (ppm) 9.75 (s, 1 H, -CH=O), 2.2-2.4 (m, 6 H, CH<sub>2</sub>C=O), 0.94 (t, 3 H, CH<sub>3</sub>). Analyse (C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>) Calc.: C, 67.57; H, 9.93. Tr.: C, 67.3; H, 9.7%. **4bc** Méthyl-7 oxo-5 octanal. IR: 1725 et 1705 cm<sup>-1</sup>; RMN:  $\delta$  (ppm) 9.77 (s, 1 H, -CH=O), 2.25-2.45 (m, 6 H, CH<sub>2</sub>C=O), 1.0 (d, 6 H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C). Analyse (C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>) Calc.: C, 66.3; H, 11.18. Tr.: C, 66.4; H, 11.3%. **4bd** Oxo-5 décanal. IR: 2825, 2720, 1725 et 1705 cm<sup>-1</sup>; RMN:  $\delta$  (ppm) 9.80 (s, 1 H, CH=O), 2.20-2.40 (m, 6 H, CH<sub>2</sub>C=O), 1.77 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C=O). Analyse (C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>) Calc.: C, 70.54; H, 10.66. Tr.: C, 70.4; H, 10.6%. **4be** (Oxo-2 Cyclohexyl)-3 propanal (2). IR: 2825, 2720, 1720 et 1705 cm<sup>-1</sup>; RMN:  $\delta$  (ppm) 9.80 (s, 1 H, CH=O), 2.20-2.48 (m, 5 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C=O).

## Synthèse de cyclonènes

*Butyl-2 oxo-3 cyclopentène*.<sup>14</sup> 0.01 mole d'oxo-4 décanal est ajoutée à 3 ml de méthanol sous azote en présence d'une trace d'hydroquinone. On verse 1 ml de soude 5%. Le mélange est agité durant 15 à 25 mn à température ambiante. Le mélange est neutralisé avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique 0.5 N puis extrait à l'éther, on lave la phase organique et sèche sur MgSO<sub>4</sub>. On évapore les solvants et distille rapidement sous pression réduite. Eb: 45-50°/0.1 mmHg; IR: 1705 et 1635 cm<sup>-1</sup>; RMN:  $\delta$  (ppm): 7.20 (m, 1 H, CH=), 1.95-2.60 (m, 6 H, CH<sub>2</sub>C=), 1-1.75 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 0.95 (t, 3 H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>).

*Alkyl-2 oxo-3 cyclohexènes*. 0.01 mole de  $\delta$ -cétacétal distillé est ajouté lentement sous azote à 10 ml d'acide chlorhydrique 7 N à 0°. L'addition terminée, on agite le mélange une nuit à température ambiante, neutralise avec une solution de carbonate de sodium, extrait à l'éther, lave et sèche la phase organique. Le solvant est évaporé et le résidu distillé sous pression réduite.

*Méthyl-2 oxo-3 cyclohexène*.<sup>15</sup> Eb: 76°/10 mmHg; IR: 1660 et 1615 cm<sup>-1</sup>; RMN:  $\delta$  (ppm) 6.70 (t, 1 H, CH=), 4.75 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>C=).

*Isopropyl-2 oxo-3 cyclohexène*.<sup>16</sup> Eb: 43°/0.1 mmHg; IR: 1665 et 1620 cm<sup>-1</sup>; RMN (ppm): 6.75 (t, 1 H, J = 4.3 Hz, CH=); 2.80 (m, 1 H (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-C=C).

*Butyl-2 oxo-3 cyclohexène*. Eb: 48/0.1 mmHg; IR: 1675 et 1615 cm<sup>-1</sup>; RMN:  $\delta$  (ppm) 6.70 (t, 1 H, J = 4 Hz, CH=), 1.95-2.45 (m, 6 H, CH<sub>2</sub>-C=), 0.90 (t, 3 H, CH<sub>3</sub>). Analyse (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O) Calc.: C, 78.89; H, 10.59. Tr.: C, 79.0; H, 10.7%.

Ce travail a bénéficié d'une aide à la recherche de la DGRST.

## REFERENCES

- <sup>1</sup>E. Baltazzi et L. I. Krimen, *Chem. Rev.* **63**, 511 (1963); P. Bosshard et C. H. Eugster, *Adv. Heterocycl. Chem.* **7**, 377 (1966); K. Oshima, Y. Yamamoto et H. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 4446 (1973).
- <sup>2</sup>C. Harries, *Ber.* **36**, 1933 (1903); H. Meerwein, *J. Prakt. Chem.* **27**, 225 (1918); J. Colonge, J. Dreux et M. Thiers, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1459 (1959); J. C. Stowell, *J. Org. Chem.* **41**, 560 (1976).
- <sup>3</sup>E. Brown et A. Bonte, *Tetrahedron Letters* 2881 (1975); K. Kondo et D. Tunemoto, *Ibid.* 1397 (1975).
- <sup>4</sup>Th. Cuvigny, M. Larcheveque et H. Normant, *C.R. Acad. Sci. Paris, C* **277**, 511 (1973); *Tetrahedron Letters* 1237 (1974); *Ann.* **719** (1975); M. Larcheveque, G. Valette, Th. Cuvigny et H. Normant, *Synthesis* 256 (1975); M. Larcheveque, G. Valette et Th. Cuvigny, *Ibid.* 424 (1977).
- <sup>5</sup>H. O. House, M. Gall et H. D. Olmstead, *J. Org. Chem.* **36**, 2361 (1971).
- <sup>6</sup>L. Brandsma et J. F. Arens, *The Chemistry of the Ether Linkage* (Edité par S. Patai), p. 156. Interscience, New York (1967).
- <sup>7</sup>N. H. Andersen et H. S. Uh, *Synth. Commun.* **3**, 125 (1973).
- <sup>8</sup>Th. Cuvigny, J. F. Le Borgne, M. Larcheveque et H. Normant, *C.R. Acad. Sci. Paris, C* **279**, 335 (1974).
- <sup>9</sup>M. Julia et C. Blasioli, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1941 (1976).
- <sup>10</sup>H. Hunsdiecker, *Ber.* **75**, 447 (1942).
- <sup>11</sup>A. I. Meyers et N. Nazarenko, *J. Org. Chem.* **38**, 175 (1973); K. Oshima, H. Yamamoto et H. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 4446 (1973).
- <sup>12</sup>A. C. Cope, D. L. Nealy, P. Sceiner et G. Wood, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 3130 (1965); R. D. Allan, B. G. Cordiner et R. J. Wells, *Tetrahedron Letters* 6055 (1968).
- <sup>13</sup>L. A. Vlad, B. G. Kovalev et A. A. Shamsurhin, *Z. Obshch. Khim.* **7**, 664 (1971).
- <sup>14</sup>M. F. Ansell et S. Ducker, *J. Chem. Soc.* 329 (1959).
- <sup>15</sup>F. L. Whitmore et G. W. Pedlow, *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 758 (1941).
- <sup>16</sup>M. F. Ansell et S. S. Brown, *J. Chem. Soc.* 2955 (1958).