

## NOUVELLE VOIE D'ACCES AUX $\beta$ -NITROENONES PREMIERE PREPARATION DE $\beta$ -NITROENONES ACYCLIQUES

Raphaël SCHNEIDER, Philippe GERARDIN, Bernard LOUBINOUX\*

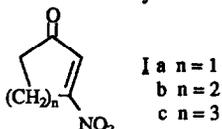
Université de Nancy I, Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie Organique 4  
B.P. 239, 54506 Vandoeuvre-les-Nancy Cédex (France)

(Received in Belgium 26 January 1993)

**Abstract** We describe here a new and mild method of synthesis of acyclic  $\beta$ -nitroenones Nitroepoxydes IV, prepared by epoxydation of the allylic nitroolefins III, react with silicagel or aluminium isopropoxide according to the substrate, to give the nitroethylenic alcohols V. Their oxydation by PCC under sonication leads to the  $\beta$ -nitroenones VI.

**Résumé** Une nouvelle méthode de synthèse de  $\beta$ -nitroénones acycliques est décrite. Les nitroépoxydes IV, préparés par époxydation des nitrooléfines allyliques III, réagissent avec la silice ou l'isopropylate d'aluminium selon la nature du substrat, pour donner les nitroalcools éthyléniques V. Leur oxydation par le PCC sous ultrasons conduit aux  $\beta$ -nitroénones VI.

Comparée à la double liaison carbone-carbone des cétones  $\alpha,\beta$ -éthyléniques, celle des  $\beta$ -nitroénones I et VI présente une inversion de polarisation. Bien qu'intéressante en synthèse, cette propriété a été peu utilisée. Le fait que seules trois  $\beta$ -nitroénones (I a, b, c) aient été décrites jusqu'à présent en est probablement la raison. I a, b, ont été obtenues par Corey et Estreicher<sup>1</sup> par une méthode qui implique  $\text{CF}_3\text{CO}_3\text{H}$  de préparation difficile et dangereuse. Les réactions de Diels et Alder menées avec ces nitroénones témoignent d'une grande régiosélectivité. Vankar et Bawa ont effectué la synthèse de I b, c, sans utiliser  $\text{CF}_3\text{CO}_3\text{H}$ , par nitromercuration des acétals éthyléniques correspondants et hydrolyse des acétals nitrés obtenus. Plus récemment, Vankar, Bawa et Kumaravel décrivent la réactivité de ces deux nitroénones et leurs acétals vis à vis des nucléophiles, en montrant l'intérêt que présentent de telles réactions en synthèse.<sup>3</sup>



Dans le but de préparer et d'utiliser différentes  $\beta$ -nitroénones, en particulier des  $\beta$ -nitroénones de structure acyclique, nous avons tenté d'employer la méthode de Vankar et avons constaté que celle-ci était inefficace pour de nombreux substrats (échec à partir d'éthylphénylcétone ou de 6-undécaneone et succès à partir de diéthylcétone, par exemple).

Nous avons aussi étudié la suite réactionnelle décrite dans le schéma 1. Celle-ci implique la nitrosation d'une  $\alpha$ -nitrooléfine conduisant à l'oxime correspondant. Elle s'inspire de travaux décrits par Corey et Estreicher en série cyclohexénique.<sup>4</sup> Cette méthode nous a donné quelques résultats positifs mais elle reste, elle-aussi, limitée à certains substrats (pent-2-ène, hex-2-ène, par exemple). De plus, l'étape de nitromercuration est longue,

celle de nitrosation donne naissance à de nombreux produits secondaires difficiles à éliminer et l'hydrolyse de l'oxime est particulièrement difficile à effectuer de façon quantitative

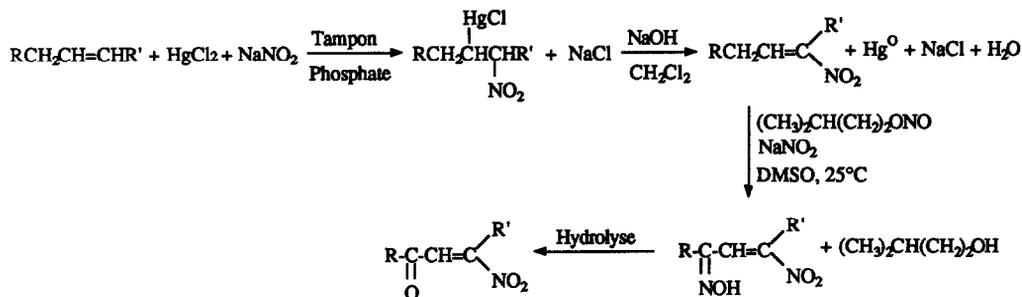


Schéma 1

Des résultats décrits par Tamura et collaborateurs d'une part<sup>5,6</sup> et par Sakakibara et collaborateurs d'autre part<sup>7</sup> nous ont incité à envisager la suite réactionnelle décrite dans le schéma 2

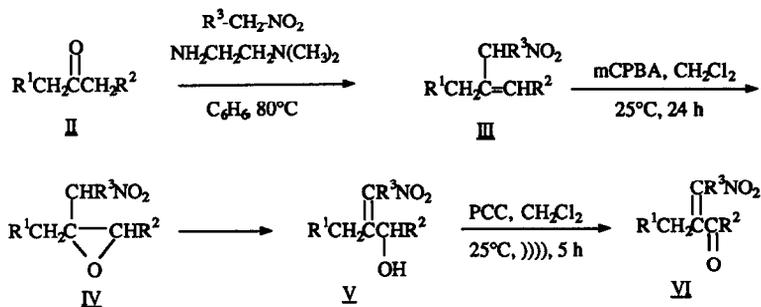


Schéma 2

En effet, le traitement par 0,1 équivalent de Et<sub>3</sub>N des 1-nitro-2-méthyl-2,3-époxyalkanes est annoncé comme donnant naissance à la seule  $\gamma$ -hydroxy- $\alpha$ -nitrooléfine alors que l'oxydation au PCC du 2-nitrométhyl-2-cyclohexénol s'effectue avec un bon rendement (schéma 3)

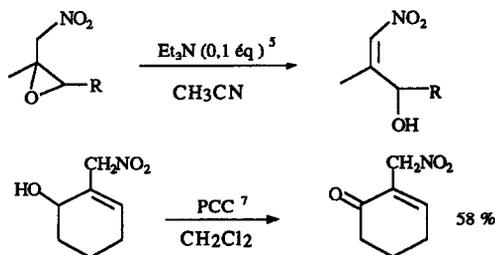


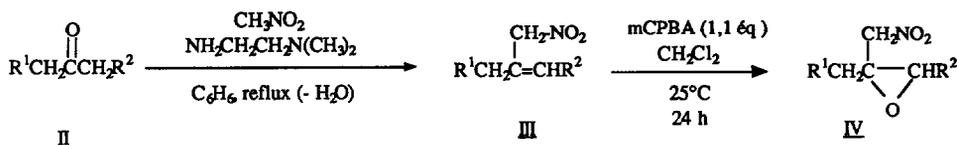
Schéma 3

Cette publication décrit les premiers résultats que nous avons obtenus selon cette méthode

### Synthèse des nitroépoxydes **IV**

Alors que l'époxydation des nitrooléfin allyliques **III** par l'acide méta-chloroperoxybenzoïque s'effectue aisément et avec de bons rendements,<sup>6</sup> la préparation de **III** est plus difficile. Nous avons utilisé la procédure décrite par Tamura, Sato et Oda<sup>8</sup> qui ne convient bien en série aliphatique que lorsqu'on utilise le nitrométhane ( $R^3 = H$ ) (tableau I)

Tableau I



R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	III					IV		
		CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> (\u00e9q)	Amine (\u00e9q)	temps (h)	Eb ^\u00b0C/mmHg	E/Z (a)	Rdt (b) %	Eb ^\u00b0C/mmHg	Rdt (b) %
H	CH <sub>3</sub>	4	0,3	21	75/20	72/28	60	95/20	90
H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4	0,3	20	45/5	76/24	70	55/4	90
H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	10	0,3	48	118/12	74/26	60	105/8	75
H	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	10	1,0	51	48/1	75/25	50	65/2	90
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4	0,3	21	65/9	80/20	80	72/3	80
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4	0,3	24	89/9	78/22	95	95/9	85
(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	10	0,3	48	145/4	75/25	90	150/3	85

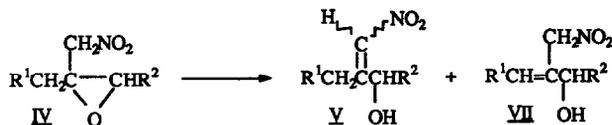
(a) D\u00e9termin\u00e9 par RMN<sup>1</sup>H apr\u00e8s distillation (b) Rendement en produit purifi\u00e9 par distillation

### Ouverture des nitro\u00e9poxydes **IV**. Pr\u00e9paration de **V**

L'ouverture de **IV** susceptible de conduire aux nitroalcools \u00e9thyl\u00e9niques recherch\u00e9s **V** a \u00e9t\u00e9 l'\u00e9tape difficile de notre travail. Il nous a \u00e9t\u00e9 difficile d'\u00e9viter la formation du produit **VII** (tableau II). Avec les \u00e9poxydes que nous avons utilis\u00e9s, l'emploi de Et<sub>3</sub>N, en particulier, n'a pas \u00e9t\u00e9 couronn\u00e9 de succ\u00e8s. Ainsi, par exemple, trait\u00e9 par 0,1 \u00e9quivalent de Et<sub>3</sub>N \u00e0 25^\u00b0C dans CH<sub>3</sub>CN pendant 2 heures, **IV** (R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>) conduit au m\u00e9lange de **V** (88 %) et de **VII** (12 %) avec un rendement de 77 % apr\u00e8s purification.

Nous avons effectu\u00e9 divers essais en mettant en oeuvre les m\u00e9thodes habituellement utilis\u00e9es pour transformer les \u00e9poxydes en alcools allyliques. Le tableau II d\u00e9crit quelques uns des r\u00e9sultats obtenus. Et<sub>3</sub>N ou Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> neutre ou basique conduisent toujours au m\u00e9lange **V** + **VII** et cela m\u00eame dans le cas o\u00f9 la double liaison de **VII** n'est pas substitu\u00e9e (R<sup>1</sup> = H). Par contre, l'utilisation de SiO<sub>2</sub> ou de Al(OiPr)<sub>3</sub>,<sup>9</sup> selon la nature du substrat, donne acc\u00e8s au seul produit **V**.

Tableau II



R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Réactif (a)	Temps (h)	Rdt (b) %	VII (c) %	V (d) E/Z
H	CH <sub>3</sub>	A		97	16	
		B	2	92	15	
		C	2	92	0	79/21
H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	A		82	15	
		B	4	96	11	
		C	4	96	0	78/22
H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	A		89	33	
		B	4	82	18	
		C	5	84	0	80/20
H	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	A		90	17	
		B	3	87	15	
		C	3	83	0	84/26
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	B	3	85	9	
		C	2	85	0	65/35
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	B	4	86	3	79/21
		C	48	0		
		D	1	80	traces	70/30
(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	B	5	80	2	83/17
		C	48	0		
		D	1	83	traces	71/29

(a) A Et<sub>3</sub>N, CH<sub>3</sub>CN, reflux, 2 h, B Alumine neutre, Et<sub>2</sub>O/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1/1), 25°C ; C silice sans solvant, 25°C, D : Al(O<sub>i</sub>Pr)<sub>3</sub>, toluène, 115°C. (b) Rendement du mélange des produits V et VII après purification sur colonne de silice (c) Déterminé par RMN<sup>1</sup>H. (d) Déterminé par RMN<sup>1</sup>H de V et corrélation avec les spectres RMN<sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C de VI : δ du H vinylique 7,20 et 6,80 ppm respectivement pour le E et le Z

### Oxydation de V en β-nitroénones VI

Nous avons effectué l'oxydation à l'aide de chlorochromate de pyridinium<sup>10</sup> en nous appuyant sur les résultats obtenus par Corey lors de la préparation de I a,b<sup>1</sup> La réaction a de plus été menée sous ultrasons. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau III Lorsque R<sup>1</sup>=H, l'isomère géométrique Z est difficilement séparable des restes d'alcool non oxydé Le rendement est donc uniquement calculé sur l'isomère E.

Tableau III : Préparation des  $\beta$ -nitroénonnes VI

Produit	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Rdt %	E/Z (c)
<u>VIa</u>	H	CH <sub>3</sub>	73 (a)	75/25
<u>VIb</u>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	75 (a)	80/20
<u>VIc</u>	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	82 (a)	85/15
<u>VI d</u>	H	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	67 (a)	70/30
<u>VIe</u>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	80 (b)	65/35
<u>VI f</u>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	85 (b)	66/34
<u>VI g</u>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	95 (b)	55/45

(a) Rendement en isomère E après purification sur colonne de SiO<sub>2</sub> (b) Rendement du mélange E/Z après purification sur colonne de SiO<sub>2</sub> (c) Déterminé par RMN<sup>1</sup>H de VI après filtration sur Florisil  $\delta$  du H vinylique 7,50 et 6,80 ppm respectivement pour le E et le Z Ces attributions effectuées par RMN <sup>13</sup>C sont basées sur le couplage entre le H vinylique et le C du CH<sub>3</sub> allylique de VIa . <sup>3</sup>J ~ 6Hz pour le E et <sup>3</sup>J ~ 4Hz pour le Z

### Partie expérimentale

Les spectres RMN<sup>1</sup>H ont été enregistrés à 400 MHz sur un appareil Bruker AM 400, dans CDCl<sub>3</sub>, en utilisant le TMS comme référence interne Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm Les spectres RMN <sup>13</sup>C ont été enregistrés à 100,61 MHz sur un appareil Bruker AM 400, dans CDCl<sub>3</sub>, en prenant le TMS comme référence interne Les spectres IR ont été enregistrés avec un spectromètre Perkin-Elmer VP 1750

Les microanalyses ont été effectuées sur un appareil LECO 800

### Préparation des nitrooléfines allyliques III

Les nitrooléfines allyliques ont été préparées par condensation du nitrométhane sur les cétones aliphatiques II en présence de N,N-diméthyléthylène diamine selon les conditions décrites dans le tableau I En fin de réaction, on lave la phase benzénique à HCl 2N puis à l'eau, concentre et distille sous pression réduite <sup>8</sup>

### Préparation des nitroépoxydes IV

Après oxydation des nitrooléfines allyliques III par 1,1 éq de mCPBA dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sous N<sub>2</sub>, la phase organique est filtrée et lavée à l'aide successivement de solutions aqueuses de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> à 10 %, NaHCO<sub>3</sub> à 5 % puis NaCl saturée On évapore ensuite CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> puis distille sous pression réduite <sup>6</sup>

### Préparation des alcools éthyléniques V

#### Méthode A Ouverture par Et<sub>3</sub>N<sup>5,6</sup>

Dans un réacteur de 50 ml équipé d'un agitateur magnétique et d'un réfrigérant, on introduit 2,5 10<sup>-3</sup> mole du nitroépoxyde IV en solution dans 7,5 ml de CH<sub>3</sub>CN 2,5.10<sup>-4</sup> mole (0,1 éq ) de triéthylamine sont ajoutées et le mélange est porté à 80°C durant 2 h Après refroidissement, le mélange réactionnel est versé dans 1,25 ml d'HCl 2N et extrait avec 3 x 5 ml d'éther Les phases étherées sont lavées avec 5 ml d'eau, séchées sur MgSO<sub>4</sub> puis concentrées sous pression réduite Le mélange des nitroalcools V et VII est purifié sur colonne de silice

**Méthode B Ouverture par Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

L'époxyde **IV** (2,673.10<sup>-2</sup> mole) est ajouté à 0,577 g (5,659 10<sup>-3</sup> mole) d'aluminium neutre (activité I selon Brockmann) dans 5 ml d'un mélange Et<sub>2</sub>O/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50/50) L'évolution de la réaction est contrôlée par chromatographie sur couche mince

Après disparition du produit de départ, le mélange est filtré, l'alumine est lavée plusieurs fois avec de l'éther et du chlorure de méthylène Les solvants de lavage sont évaporés sous pression réduite Le mélange des nitroalcools **V** et **VII** est purifié sur colonne de silice.

**Méthode C Ouverture sur silice**

3,69 g (6,151 10<sup>-2</sup> mole) de gel de silice (Merck 70-230 Mesh ASTM, granulométrie 0,063-0,2 mm) sont ajoutés à 2,540 10<sup>-2</sup> mole de l'époxyde **IV**. Le mélange est agité mécaniquement durant 15 minutes, puis abandonné à température ambiante L'évolution de la réaction est contrôlée par chromatographie sur couche mince

Après disparition du produit de départ, 75 ml d'éther sont ajoutés. Le milieu réactionnel est alors filtré La silice est lavée plusieurs fois avec de l'éther et du chlorure de méthylène Les solvants de lavage sont évaporés sous pression réduite Le nitroalcool éthylénique **V** obtenu est purifié sur colonne de silice

**Va 3-Méthyl-4-nitrobut-3-en-2-ol**

Eluant de purification : 30 % éther/70 % hexane

RMN <sup>1</sup>H (δ, ppm) isomère E 7,23 (s, 1 H), 4,38 (q, 1 H, J = 6,5 Hz), 2,18 (d, 3 H, J = 1,5 Hz), 1,40 (d, 3 H, J = 6,5 Hz) Isomère Z 6,86 (s, 1 H), 5,48 (q, 1 H, J = 6,5 Hz), 1,97 (d, 3 H, J = 1,5 Hz), 1,41 (d, 3 H, J = 6,5 Hz)

IR (film) 3440, 1520, 1350 cm<sup>-1</sup>

Analyse calculée pour C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>3</sub> C 45,80, H 6,92, N 10,68, O 36,60. Trouvée C 45,30, H 6,90, N 10,40

**Vb 3-Méthyl-5-nitropent-4-en-3-ol**

Eluant de purification : 25 % éther/75 % hexane

RMN <sup>1</sup>H (δ, ppm) isomère E 7,20 (s, 1 H), 4,17 (d, 1 H, J = 7 Hz), 4,15 (d, 1H, J=7Hz), 2,18 (d, 3 H, J = 1,5 Hz), 1,81-1,55 (m, 2 H), 0,97 (t, 3 H, J = 8 Hz) Isomère Z 6,89 (s, 1 H), 5,26 (d, 1 H, J = 7 Hz), 5,24 (d, 1 H, J = 7 Hz), 1,97 (d, 3 H, J = 1,5 Hz), 1,81-1,55 (m, 2 H), 1,04 (t, 3 H, J = 8 Hz)

IR (film) · 3455, 1520, 1349 cm<sup>-1</sup>

Analyse · calculée pour C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub> C 49,64, H 7,63 ; N 9,64, O 33,09 Trouvée : C 49,20, H 7,10, N 9,30

**Vc 7-Méthyl-8-nitrooct-7-en-6-ol**

Eluant de purification 20 % éther/80 % hexane

RMN <sup>1</sup>H (δ, ppm) isomère E 7,20 (s, 1 H), 4,20 (d, 1 H, J = 4,5 Hz), 4,18 (d, 1 H, J = 4,5 Hz), 2,18 (d, 3 H, J = 4,5 Hz), 1,75-1,35 (m, 8 H), 0,90 (t, 3 H, J = 7 Hz) Isomère Z : 6,86 (s, 1 H), 5,33 (d, 1 H, J = 4 Hz), 5,31 (d, 1 H, J = 4 Hz), 1,97 (d, 3 H, J = 2 Hz), 1,75-1,35 (m, 8 H), 0,90 (t, 3 H, J = 7 Hz)

IR (film) 3480, 1523, 1352 cm<sup>-1</sup>

Analyse calculée pour C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>3</sub> C 57,73, H 9,15, N 7,48, O 25,64 Trouvée C 58,10, H 9,20, N 7,30

**Vd 2,4-Diméthyl-5-nitropent-4-en-3-ol**

Eluant de purification 30 % éther/70 % hexane

RMN <sup>1</sup>H (δ, ppm) isomère E 7,12 (s, 1 H), 3,91 (d, 3 H, J = 6 Hz), 2,13 (d, 3 H, J = 1 Hz), 1,99-1,92 (m, 1 H), 0,95 (d, 3 H, J = 7,5 Hz), 0,87 (d, 3 H, J = 7,5 Hz) Isomère Z 6,89 (s, 1 H), 5,03 (d, 1 H, J = 9,5 Hz), 1,92 (d, 3 H, J = 1 Hz), 1,99-1,92 (m, 1 H), 1,03 (d, 3 H, J = 7 Hz), 0,86 (d, 3 H, J = 7 Hz)

IR (film) 3496, 1517, 1347 cm<sup>-1</sup>

Analyse calculée pour C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>3</sub> C 52,81, H 8,23, N 8,80, O 30,16 Trouvée C 52,70, H 8,30, N 8,90

**Ve 3-Ethyl-4-nitrobut-3-en-2-ol**

Eluant de purification : 30 % éther/70 % hexane

RMN <sup>1</sup>H (δ, ppm) . isomère E 7,23 (s, 1 H), 4,44 (q, 1 H, J = 7 Hz), 2,75 (q, 2 H, J = 7 Hz), 1,42 (d, 3 H, J = 7 Hz), 1,19 (t, 3 H, J = 7 Hz) Isomère Z 6,81 (s, 1 H), 5,41 (q, 1 H, J = 7 Hz), 2,78 (q, 2 H, J = 7 Hz), 1,44 (d, 3 H, J = 7 Hz), 1,16 (t, 3 H, J = 7 Hz)

IR (film) 3440, 1520, 1350 cm<sup>-1</sup>

Analyse calculée pour C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub> C 49,64, H 7,64, N 9,65, O 33,07 Trouvée . C 48,90, H 7,80, N 9,40

Méthode D. Ouverture avec  $Al(iPrO)_3$ 

Dans un réacteur de 50 ml équipé d'un agitateur magnétique et d'un réfrigérant, on introduit 7,10 g de toluène et 3,554  $10^{-4}$  mole (72,54 mg, 1 % molaire) d'isopropylate d'aluminium. Le mélange est chauffé à 100°C, 8,14 g (3,554  $10^{-2}$  mole) du nitroépoxide **IV** sont alors introduits goutte à goutte sur une période de 15 minutes. Le mélange est maintenu à 115°C durant une heure. Après refroidissement, le mélange réactionnel est lavé avec  $H_2SO_4$  à 5 % (4,5 ml), puis avec  $H_2O$  (4,5 ml). La phase organique est séchée sur  $MgSO_4$ , puis concentrée sous pression réduite. Le nitroalcool éthylénique **V** obtenu est purifié sur colonne de silice.

Vf. 5-Nitro-4-propylpent-4-en-3-ol

Eluant de purification : 20 % éther/80 % hexane

RMN  $^1H$  ( $\delta$ , ppm) isomère E : 7,19 (s, 1 H), 4,21 (d, 1 H, J = 4 Hz), 4,19 (d, 1 H, J = 4 Hz); 2,79-2,70 (m, 1 H), 2,27-2,19 (m, 1 H), 1,86-1,47 (m, 4 H); 1,02 (t, 3 H, J = 7 Hz), 1,00 (t, 3 H, J = 7 Hz). Isomère Z : 6,84 (s, 1 H), 5,21 (d, 1 H, J = 5 Hz), 5,11 (d, 1 H, J = 5 Hz), 2,37-2,31 (m, 1 H), 2,30-2,17 (m, 1 H), 1,86-1,47 (m, 4 H), 1,05 (t, 3 H, J = 7 Hz), 1,02 (t, 3 H, J = 7 Hz).

IR (film) 3460, 1520, 1350  $cm^{-1}$

Analyse calculée pour  $C_8H_{15}NO_3$  C 55,47, H 8,73, N 8,09, O 27,71. Trouvée C 54,80, H 8,90, N 7,90

Vg. 7-Nitro-6-pentylhept-6-en-5-ol

Eluant de purification : 20 % éther/80 % hexane

RMN  $^1H$  ( $\delta$ , ppm) isomère E : 7,20 (s, 1 H), 4,25 (d, 1 H, J = 3,5 Hz), 4,22 (d, 1 H, J = 3,5 Hz), 2,85-2,75 (m, 1 H), 2,30-2,21 (m, 1 H), 1,76-1,27 (m, 12 H), 0,95 (t, 3 H, J = 7 Hz), 0,93 (t, 3 H, J = 7 Hz). Isomère Z : 6,83 (s, 1 H), 5,21 (d, 1 H, J = 4 Hz), 5,19 (d, 1 H, J = 4 Hz), 2,42-2,32 (m, 1 H), 2,31-2,18 (m, 1 H), 1,76-1,27 (m, 12 H), 0,94 (t, 3 H, J = 7 Hz), 0,92 (t, 3 H, J = 7 Hz).

IR (film) 3470, 1520, 1355  $cm^{-1}$

Analyse calculée pour  $C_{12}H_{23}NO_3$  C 62,85, H 10,11, N 6,11, O 20,93. Trouvée C 62,70, H 10,20, N 6,10

Procédure générale d'oxydation avec PCC/ultrasons

Dans un réacteur de 100 ml équipé d'un agitateur magnétique et d'un réfrigérant, 5,60 g (2,601  $10^{-2}$  mole) de chlorochromate de pyridinium sont mis en suspension dans 35 ml de chlorure de méthylène anhydre. L'alcool **V** (1,734  $10^{-2}$  mole), en solution dans 3,5 ml de chlorure de méthylène anhydre, est alors ajouté en une seule portion à la suspension sous agitation. Après 30 minutes, le milieu réactionnel est soumis aux ultrasons et l'évolution de la réaction est contrôlée par chromatographie sur couche mince. Après disparition de l'alcool de départ, le milieu réactionnel est dilué avec 35 ml d'éther anhydre et la phase organique est séparée de la gomme noire insoluble. Cette dernière est encore lavée avec 3x10 ml d'éther anhydre et les phases organiques combinées sont filtrées sur Florisil. Le solvant est évaporé sous pression réduite. La  $\beta$ -nitroénone **VI** obtenue est purifiée sur colonne de silice.

VIa. 3-Méthyl-4-nitrobut-3-en-2-one

Eluant de purification : 20 % éther/80 % hexane

RMN  $^1H$  ( $\delta$ , ppm) isomère E : 7,57 (s, 1 H), 2,57 (s, 3 H), 2,26 (d, 3 H, J = 2 Hz)

IR (film) 1699, 1530, 1360  $cm^{-1}$

Analyse calculée pour  $C_5H_7NO_3$  C 46,51, H 5,46; N 10,85, O 37,18. Trouvée C 46,60; H 5,20, N 10,70

VIb. 4-Méthyl-5-nitropent-4-en-2-one

Eluant de purification : 15 % éther/85 % hexane

RMN  $^1H$  ( $\delta$ , ppm) isomère E : 7,54 (s, 1 H), 2,74 (q, 2 H, J = 7,5 Hz), 2,28 (d, 3 H, J = 2 Hz); 1,16 (t, 3 H, J = 7,5 Hz)

IR (film) 1705, 1530, 1352  $cm^{-1}$ .

Analyse calculée pour  $C_6H_9NO_3$  C 50,35, H 6,34, N 9,79, O 33,52. Trouvée C 50,60, H 6,40, N 9,60

VIc. 7-Méthyl-8-nitrooct-7-en-6-one

Eluant de purification : 10 % éther/90 % hexane

RMN  $^1H$  ( $\delta$ , ppm) isomère E : 7,52 (s, 1 H), 2,69 (t, 2 H, J = 7 Hz), 2,27 (d, 3 H, J = 2 Hz), 1,73-1,20 (m, 8 H), 0,91 (t, 3 H, J = 7 Hz)

IR (film) 1697, 1532, 1352  $\text{cm}^{-1}$ .

Analyse calculée pour  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_3$  : C 58,36 , H 8,16 , N 7,56 ; O 25,92 Trouvée : C 58,50 , H 8,30 , N 7,70

VId 2,4-Diméthyl-5-nitropent-4-en-3-one

Eluant de purification : 15 % éther/85 % hexane

RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , ppm) isomère E : 7,46 (s, 1 H) ; 3,15-3,04 (m, 1 H) , 2,29 (d, 3 H, J = 5 Hz) ; 1,17 (d, 6 H, J = 11 Hz)

IR (film) : 1694, 1531, 1354  $\text{cm}^{-1}$ .

Analyse calculée pour  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NO}_3$  C 53,50 , H 7,05 , N 8,91 , O 30,54 Trouvée : C 53,10 ; H 7,10 , N 8,80.

VIe . 3-Ethyl-4-nitrobut-3-en-2-one

Eluant de purification 15 % éther/85 % hexane.

RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , ppm) isomère E 7,51 (s, 1 H) ; 2,73 (q, 2 H, J = 7 Hz) , 2,43 (s, 3 H) , 1,12 (t, 3 H, J = 7 Hz)

Isomère E · 6,79 (s, 1 H) , 2,41 (q, 2 H, J = 7 Hz) , 2,42 (s, 3 H) , 1,19 (t, 3 H, J = 7 Hz)

IR (film) · 1700, 1530, 1355  $\text{cm}^{-1}$

Analyse calculée pour  $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_3$  · C 50,35 , H 6,34 ; N 9,78 , O 33,53 Trouvée C 50,40 ; H 6,20 , N 9,90

VIf 5-Nitro-4-propylpent-4-en-3-one

Eluant de purification : 5 % éther/95 % hexane

RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , ppm) · isomère E 7,47 (s, 1 H) , 2,72 (q, 2 H, J = 7 Hz) ; 2,71 (t, 2 H, J = 7,5 Hz) , 1,61-1,44 (m, 2 H) , 1,16 (t, 3 H, J = 7 Hz) , 0,98 (t, 3 H, J = 7 Hz) Isomère Z 6,80 (s, 1 H) , 2,62 (q, 2 H, J = 7 Hz) ; 2,31 (t, 2 H, J = 7,5 Hz) , 1,61-1,44 (m, 2 H) , 1,21 (t, 3 H, J = 7 Hz) ; 1,00 (t, 3 H, J = 7 Hz).

IR (film) 1699, 1535, 1350  $\text{cm}^{-1}$

Analyse calculée pour  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_3$  C 56,13 , H 7,65 , N 8,18 , O 28,04. Trouvée C 55,90 , H 7,20 , N 8,30

VIg . 7-Nitro-6-pentylhept-6-en-5-one

Eluant de purification 5 % éther/95 % hexane

RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , ppm) · isomère E . 7,46 (s, 1 H) , 2,72 (t, 2 H, J = 7 Hz) , 2,68 (t, 2 H, J = 7 Hz) , 1,75-1,26 (m, 10 H) , 0,94 (2 t, 6 H, J = 6 Hz). Isomère Z · 6,80 (s, 1 H) ; 2,60 (t, 2 H, J = 7,5 Hz) , 2,32 (t, 2 H, J = 7,5 Hz) , 1,75-1,26 (m, 10 H) , 0,89 (2 t, 6 H, J = 6 Hz)

IR (film) · 1695, 1535, 1355  $\text{cm}^{-1}$ .

Analyse calculée pour  $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{NO}_3$  · C 63,41 , H 9,31 , N 6,16 ; O 21,12 Trouvée . C 62,90 ; H 9,38 , N 6,30

**Remerciements :** Nous remercions vivement la Société CIBA-GEIGY et MM RAMOS-TOMBO et NIFELER pour l'aide qu'ils nous ont apportée.

### Bibliographie

- 1 Corey, E J and Estreicher, H , Tetrahedron Letters **1981**, 22, 603-6
- 2 Vankar, Y D and Bawa, A , Synthetic Communications **1985**, 15(14), 1253-6
- 3 Vankar, Y.D , Bawa, A , Kumaravel, G., Tetrahedron **1991**, 47(10-11), 2027-40
- 4 Corey, E J and Estreicher, H , J. Amer. Chem. Soc. **1978**, 100(19), 6294-5
- 5 Tamura, R ; Kato, M , Saegusa, K , Oda, D , Egawa, T , Yamamoto, T , J. Org. Chem. **1987**, 52, 1640-2.
- 6 Tamura, R , Kusama, Y , Oda, D., J. Org. Chem. **1990**, 55, 595-8
- 7 Sakakibara, T , Manandhar, M d , Ohkita, N , Ishido, Y , Bull. Chem. Soc. Jpn **1987**, 60, 3425-6
8. Tamura, R , Sato, M ; Oda, D., J. Org. Chem. **1986**, 51, 4368-75
9. Scheidl, F., Synthesis **1982**, 728
10. Corey, E.J and William Suggs, J , Tetrahedron Letters **1975**, 31, 2647-50