

## CONDENSATIONS ARYNIQUES D'ENOLATES DE CETONES-VII<sup>a</sup>

### SYNTHESE GENERALE DE BENZOCYCLENONES NON SUBSTITUEES; MECANISME DE CONDENSATION DU BENZYNE SUR LES ENOLATES DE CETONES

P. CAUBERE, G. GUILLAUMET et M. S. MOURAD

Université de Nancy I, Laboratoire de Chimie Organique I, case Officielle 140, 54037 Nancy-Cedex,  
France

(Received in France 2 November 1972; Received in the UK for publication 1 February 1973)

**Résumé**— Diverses benzo-1,2 cyclène-1 ones-3 inconnues jusqu'à présent, sont aisément préparées par condensations aryniques d'énolates de cyclanones. Un mécanisme général de condensations des énolates de cétones cycliques sur le benzyne en milieu aprotique est proposé.

**Abstract**— Some 1,2-benzocyclene-3 ones, so far, unknown have been prepared easily by condensation of the benzyne on the enolates of cyclanones. The general mechanism of the condensation of the benzyne on the enolates of alicyclic ketones in aprotic medium is proposed.

#### INTRODUCTION

L'examen de la littérature<sup>1,2</sup> met en évidence l'absence de méthode générale permettant d'obtenir de façon convenable les benzocyclénones 5 (cf. schéma 4). Pour  $m > 3$ , ces dernières n'ont, à notre connaissance, jamais fait l'objet de publication si ce n'est 5 ( $m = 4$ ) dont la description est très incomplète.<sup>2</sup>

Nous avons déjà vu que, pour  $m = 1, 2, 3$ , les réactions du schéma 4 constituent une bonne voie d'accès aux cétones 5.

Dans le présent mémoire, nous montrerons que cette synthèse est générale et proposerons un mécanisme d'ensemble pour les condensations du benzyne sur les énolates de cétones alicycliques.

#### SYNTHESE DE BENZOCYCLENONES 5 ( $m = 4, 6, 7, 8, 9, 11, 12$ )

##### Etude des conditions

Quelles que soient les conditions utilisées, divers essais préliminaires effectués dans le THF ou le DME en faisant varier la température et le temps de réaction, nous ont montré que les énolates 2 avec  $m > 3$ , ne conduisent pas à la formation appréciable d'alcools 4. Ce résultat différent de ceux obtenus antérieurement, nous a menés à entreprendre une courte étude de l'influence des conditions opératoires sur les proportions relatives des cétones 3 et 5; nous avons limité cette investigation aux cétones les plus accessibles, à savoir celles pour lesquelles  $m = 4, 6$  et 8. Nous rapportons dans

la partie expérimentale les résultats les plus significatifs; les rendements globaux calculés étant toujours de l'ordre de 70 à 80%. Il apparaît ainsi que nous pouvons assez aisément orienter ces réactions vers la formation prépondérante des cétones 5. En ce qui concerne le choix des meilleures conditions de synthèse, nous ferons les remarques suivantes:

En présence de  $\text{NaNH}_2$  seul, le THF donne de bons résultats mais les expériences ne sont pas toujours reproductibles; par contre, dans le DME à 45°, cet inconvénient ne se rencontre pas. De plus, il faut noter que l'utilisation de la base complexe "NaNH<sub>2</sub>-t.BuONa" dans le THF permet de retrouver la reproductibilité observée dans le DME avec  $\text{NaNH}_2$  seul. Enfin, les basses températures favorisent la formation des phényl cyclanones 3.

##### Application à la synthèse des benzocyclénones

Compte tenu des observations faites ci-dessus, nous avons réalisé les synthèses rapportées dans le Tableau 1.

Comme le montre la partie expérimentale, nous ne nous sommes pas attachés à rechercher la meilleure technique d'isolement des cétones 5.

L'observation des résultats obtenus montre clairement que cette synthèse de benzocyclénones, faisant intervenir un agrandissement de cycle, est très générale. Elle évite tous les inconvénients rencontrés lors de la formation de cycles à partir de composés contenant une chaîne ouverte. Sa seule limite réside dans l'obtention plus ou moins aisée des cétones de départ.

<sup>a</sup>Partie VI: voir réf 11.

Tableau 1. Synthèse de benzocyclénones 5<sup>a</sup>

No.	<i>m</i>	Solvant (cm <sup>3</sup> )	Base (mM)	T(°C)	<i>t</i> (hr)	3 %	5 %	3 + 5 %
1 <sup>b</sup>	4	DME (50)	NaNH <sub>2</sub> (37.5)	45	6	30	70	72
2 <sup>c</sup>	6	THF (50)	NaNH <sub>2</sub> - <i>t</i> .BuONa (32) (16)	45	4	20	80	75
		DME (50)	NaNH <sub>2</sub> (16)					
3 <sup>d</sup>	7	DME (15)	NaNH <sub>2</sub> (5)	45	8	20	80	60
4 <sup>e</sup>	8	THF (50)	NaNH <sub>2</sub> - <i>t</i> .BuONa (50) (25)	45-50	4	30	70	80
		DME (50)	NaNH <sub>2</sub> (25)					
5 <sup>d</sup>	9	DME (15)	NaNH <sub>2</sub> (5)	45	7	20	80	55
6 <sup>d</sup>	11	DME (15)	NaNH <sub>2</sub> (5)	45	5	25	75	75
7 <sup>d</sup>	12	DME (15)	NaNH <sub>2</sub> (5)	45	8	28	72	55

<sup>a</sup>Les caractéristiques spectrales des cétones 5 (en particulier leurs UV) sont données dans la partie expérimentale.

<sup>b</sup>Enolate 2 (*m* = 4) = 37.5 mM; PhBr = 18.8 mM. Proportions relatives déterminées par cpv sur colonne de carbowax.

<sup>c</sup>Enolate 2 (*m* = 6) = 16 mM; PhBr = 8 mM. Proportions relatives déterminées par cpv sur colonne de QF<sub>1</sub>.

<sup>d</sup>Enolate 2 (*m* = 7, 9, 11, 12) = 5 mM; PhBr = 2.5 mM. Proportions relatives déterminées par cpv sur colonne de SE 30.

<sup>e</sup>Enolate 2 (*m* = 8) = 25 mM; PhBr = 12.5 mM. Proportions relatives déterminées par cpv sur colonne de SE 30.

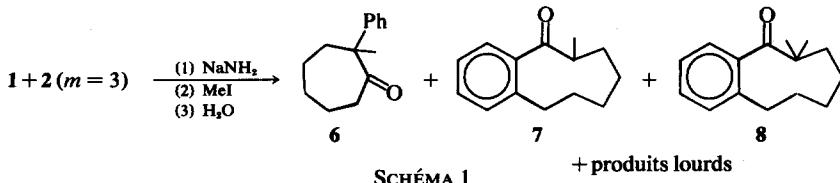
#### MECANISME DE CONDENSATION DU BENZYNE SUR LES ENOLATES DE CETONES ALICYCLIQUES

Nous résumerons et complèterons les observations effectuées dans nos travaux antérieurs et dans le présent mémoire. Nous pourrons ainsi proposer un mécanisme plus précis que celui utilisé comme hypothèse de travail lorsque ces recherches furent entreprises.<sup>3,4</sup>

Seules les cétones dont *m* = 1, 2, 3 permettent d'isoler les alcools 4 (schéma 4). La taille du cycle de la cétone condensée joue donc un rôle important. Cependant, l'état actuel de nos connaissances ne nous permet pas d'effectuer des prévisions sur ce point délicat.

Nous avons vu<sup>5,6</sup> qu'en milieu basique, les alcools 4 (schéma 4) sont très instables. Leur obtention après hydrolyse du produit réactionnel de condensation du benzyne sur un énolate de cétone en milieu basique paraît étonnante. Ainsi que nous le montrerons ci-dessous, ce résultat nous avait conduits<sup>7</sup> à formuler une hypothèse erronée. Par ailleurs, nous avons montré que dans le THF, l'énolate de la cycloheptanone ne conduit qu'à l'alcool 4 correspondant.<sup>4</sup> Or, dans un essai de méthylation du milieu réactionnel avant hydrolyse, nous avons observé la réaction représentée sur le schéma 1.

On pourrait alors penser que dans le milieu de



condensation, le cation  $\text{Na}^+$  complexe suffisamment l'alcoolate correspondant à 4 (que nous appellerons 4a) et l'empêche de s'ouvrir. Ceci paraissait d'autant plus raisonnable que les solvants complexant fortement les cations sont toujours défavorables à la formation des alcools 4.<sup>4</sup> En présence de  $\text{IMe}$ , les ions  $\text{I}^-$  présents dans le milieu doivent entrer en compétition avec l'oxygène de 4a pour la complexation de  $\text{Na}^+$ . L'alcoolate est alors destabilisé et s'ouvre. Cette hypothèse est confirmée par la comparaison des deux réactions représentées sur le schéma 2 (les conditions sont identiques lors des deux condensations aryniques).

Les différentes remarques formulées ci-dessus nous ont conduits à proposer le mécanisme décrit sur le schéma 4.

La voie (b) sous-entend que tout au long du chemin réactionnel menant à 4a, le cation  $\text{Na}^+$  reste proche de l'oxygène. Les nombreuses hypothèses formulées lors d'études effectuées sur les mécanismes intimes de condensation du benzyne<sup>9</sup> ne permettent pas de conclure sur la nature ionique ou radicalaire de cette voie.

De plus, les alcools 4 obtenus ont toujours une stéréochimie *cis*. Cela correspond à un phénomène que nous avons observé également dans les condensations de cyclynes ou cyclodiènes-1,2 sur les

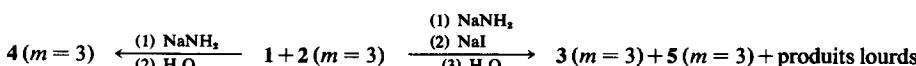


SCHÉMA 2

Enfin, nous avons réalisé la condensation de l'énonate de lithium de la cyclohexanone sur le benzyne engendré à partir de bromobenzène et de  $\text{NaNH}_2$ . Lorsque l'on compare les résultats obtenus (voir Partie Expérimentale) avec ceux décrits antérieurement en partant de l'énonate de sodium, on constate que le rapport 4/3 (avec cette cétone, il ne se forme jamais 5) varie dans le sens:  $\text{Na}^+ < \text{Li}^+$ .  $\text{Li}^+$  étant plus complexant, ceci montre d'une part que le cation est bien responsable de la stabilité de 4a et que de plus, *il reste toujours au voisinage de l'oxygène de l'énonate pendant la condensation*.

Enfin, le schéma 1, les résultats observés lors de la méthylation du milieu réactionnel obtenu après ouverture des alcools 4 en milieu basique<sup>6</sup> et la réaction décrite sur le schéma 3 montrent que les intermédiaires d'ouverture de 4 se stabilisent rapidement sous forme d'énonates de 3 et 5.

*Remarque.* L'absence de méthylation de l'amide (schéma 3) a déjà été observée en série aliphatique.<sup>8</sup> Pour l'instant, ce phénomène reste inexpliqué.

énonates de cétones cycliques,<sup>10</sup> à savoir: les énonates sont toujours attaqués de façon syn.

Les deux voies (a) et (b) peuvent fort bien intervenir simultanément.

Cependant, à la vue des résultats acquis, la voie (b) doit jouer un rôle important. En effet, les basses températures favorisant l'obtention de 4, on peut penser que le premier stade est la formation de 4a. Ce dernier évolue ensuite par élévation de température pour conduire aux cétones 3 et 5.

Ce mécanisme est applicable aux énonates de cétones ouvertes avec quelques modifications, compte tenu de la structure de la cétone de départ et des réactions nouvelles non observées en série monocyclique.<sup>4, 7, 11</sup>

#### CONCLUSION

La condensation des énonates de cétones cycliques sur le benzyne semble donc une bonne méthode de synthèse de benzocyclénones lorsque  $m > 3$ . Le mécanisme de ces réactions est main-

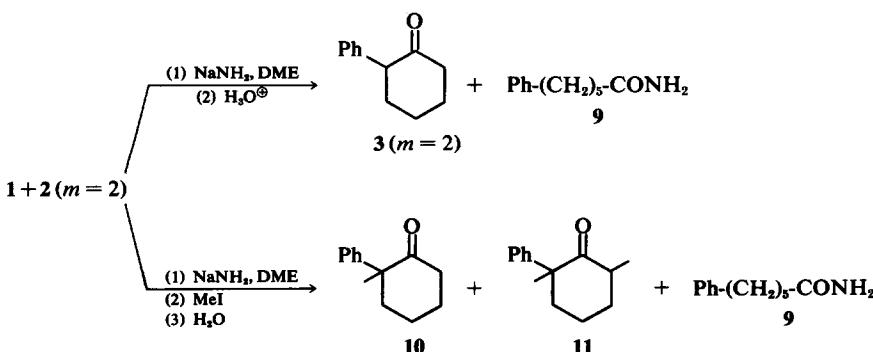
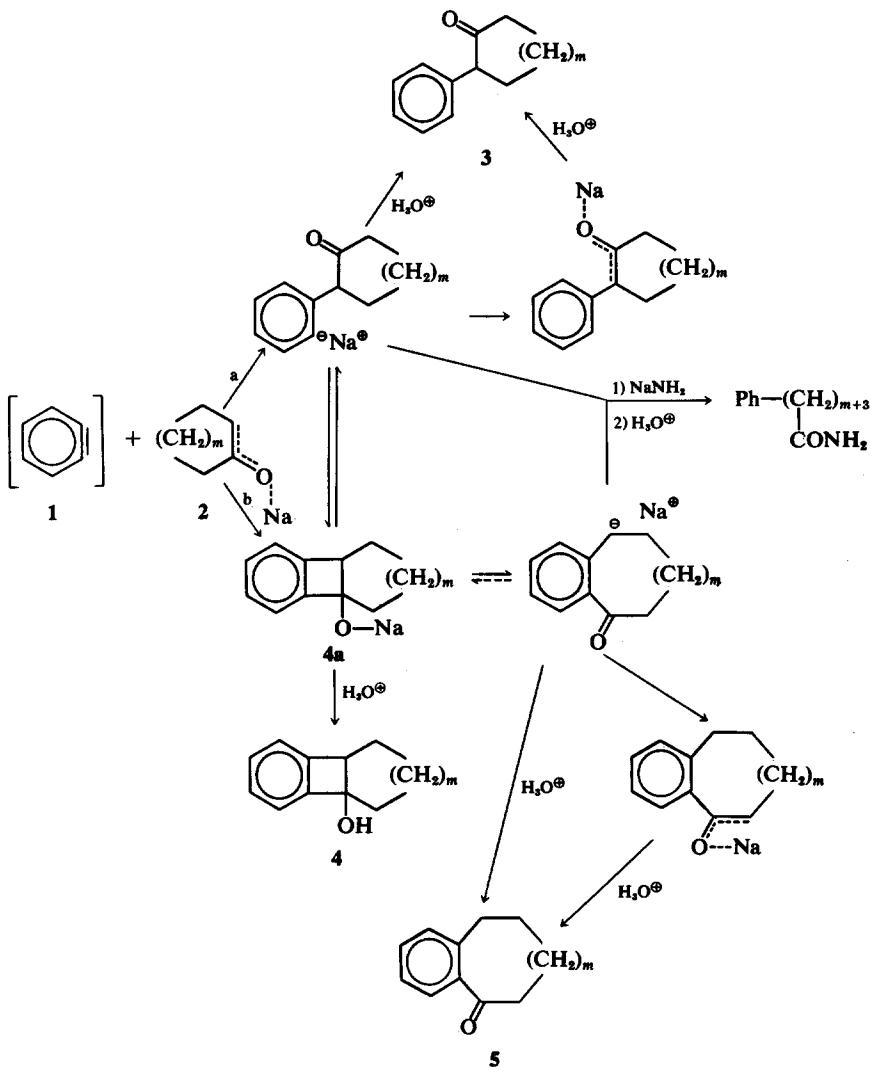


SCHÉMA 3



1 engendré par action de "NaNH<sub>2</sub>-Enolate" ou "NaNH<sub>2</sub>-i.BuONa-Enolate" sur PhBr.

SCHÉMA 4

tenant suffisamment éclairci pour nous permettre de poursuivre nos recherches dans un but purement synthétique.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

##### Generalités

Le mode opératoire, les appareils et techniques utilisés sont identiques à ceux déjà décrits.<sup>11</sup>

Pour les cétones dont  $m = 7, 9, 11, 12$ , seules les benzocyclénones 5 sont isolées pures. La présence de 3 est établie grâce au spectre de RMN du mélange brut après séparation de la cétone de départ et des composés d'arrivée par chromatographie sur colonne de silice.

Les spectres IR, RMN et UV de toutes les benzocyclénones 5 obtenues sont groupés dans les Tableaux récapitulatifs 3 et 4.

##### Synthèse de benzocyclénones 5 ( $m = 4, 6, 7, 8, 9, 11, 12$ )

L'influence des conditions opératoires sur les proportions relatives de 3 et 5 lorsque  $m = 4, 6, 8$  est résumé dans le Tableau 2.

*Cyclooctanone (m = 4).* Les cétones 3 ( $m = 4$ ) et 5 ( $m = 4$ ) sont séparées par cpv préparative du mélange brut sur 6 m de Carbowax à 170°.

*1er pic.* 5 ( $m = 4$ ). F<sub>éther de pétrole</sub> = 53–54° (pris au capillaire). (Anal. C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O Calc.: C, 83-12; H, 8-97. Tr.: C, 83-24; H, 9-11%).

*Dinitro-2,4 phényl hydrazone:* F = 176–177°. (Anal. C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> Calc.: C, 62-81; H, 5-80; N, 14-65. Tr.: C, 62-47; H, 5-64; N, 15-01%).

*2ème pic.* 3 ( $m = 4$ ). Les spectres IR et RMN sont superposables à ceux d'un échantillon authentique préparé selon la méthode de Sisti.<sup>12</sup>

*Cyclodécanone (m = 6).* Par chromatographie en

Tableau 2. Condensation de l'énolate 2 ( $m = 4, 6, 8$ ) sur PhBr en présence de  $\text{NaNH}_2$  ou " $\text{NaNH}_2-t.\text{BuONa}$ "

No.	$m$	Solvant (50 cm <sup>3</sup> )	Base (mM)	T(°C)	$t$ (hr)	3 %	5 %
8 <sup>a</sup>	4	THF	$\text{NaNH}_2$ (37.5)	45	24	30	70
9 <sup>a</sup>	4	DME	$\text{NaNH}_2$ (37.5)	45	6	30	70
10 <sup>b</sup>	6	THF	$\text{NaNH}_2$ (16)	45	24	12	88
11 <sup>b</sup>	6	THF	$\text{NaNH}_2-t.\text{BuONa}$ (32) (16)	45	4	20	80
12 <sup>b</sup>	6	DME	$\text{NaNH}_2$ (16)	45	4	20	80
13 <sup>b</sup>	6	DME	$\text{NaNH}_2$ (16)	-20	69	31	70
14 <sup>c</sup>	8	THF	$\text{NaNH}_2$ (25)	45	24	30	70
15 <sup>c</sup>	8	THF	$\text{NaNH}_2-t.\text{BuONa}$ (50) (25)	50	4	30	70
16 <sup>c</sup>	8	THF	$\text{NaNH}_2$ (25)	0	45	60	40
17 <sup>c</sup>	8	DME	$\text{NaNH}_2$ (25)	45	4	30	70
18 <sup>c</sup>	8	DME	$\text{NaNH}_2$ (25)	-20	24	70	30

<sup>a</sup>Voir réf. Tableau 1.<sup>b</sup>Voir réf. Tableau 1.<sup>c</sup>Voir réf. Tableau 1.

phase liquide, on isole les cétones 3 ( $m = 6$ ) et 5 ( $m = 6$ ). A noter parfois la présence d'un produit cétonique lourd qui n'est pas compté dans le rendement global.

3 ( $m = 6$ ): (Anal.  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}$  Calc.: C, 83.43; H, 9.63. Tr.: C, 83.62; H, 9.86%).

*RMN* ( $\text{CCl}_4$ ): de 1.05 à 2.65 avec forte résonance à 1.63: m ( $-\text{CH}_2$ ); de 3.97 à 4.20: m ( $-\text{CH}$ ); de 6.90 à 7.30 avec forte résonance à 7.10: m (aromatiques).

Rapport des intensités: 16/1/5.

*IR* ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1705 ( $\text{C=O}$ ).

5 ( $m = 6$ ): F = 50-51° (pris au capillaire). (Anal.  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}$  Calc.: C, 83.43; H, 9.63. Tr.: C, 83.54; H, 9.80%).

*Cyclododecanone* ( $m = 8$ ). Les constituants du mélange brut sont séparés sur 2 m de SE 30 à 170°.

1er pic. 3 ( $m = 8$ ). F<sub>éther de pétrole</sub> = 65-66° [litt.<sup>12</sup> F = 67°].

*RMN* ( $\text{CCl}_4$ ): de 1.05 à 2.55 avec forte résonance à 1.38: m ( $-\text{CH}_2$ ); de 3.75 à 4.08: m ( $-\text{CH}$ ); de 6.90 à 7.30 avec forte résonance à 7.10: m (aromatiques). Rapport des intensités: 20/1/5. *IR* ( $\text{KBr}, \text{cm}^{-1}$ ): 1705 ( $\text{C=O}$ ).

2ème pic. 5 ( $m = 8$ ). (Anal.  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}$  Calc.: C, 83.66; H, 10.14. Tr.: C, 83.41; H, 10.23%).

*Cycloundécanone* ( $m = 7$ ). Seule la cétone 8 ( $m = 7$ ) est isolée pure, la technique utilisée étant la chromatographie en phase liquide.

8 ( $m = 7$ ): (Anal.  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$  Calc.: C, 83.55; H, 9.90. Tr.: C, 83.34; H, 10.08%).

*Cyclotridécanone* ( $m = 9$ ). Par cpv préparative sur 2 m de SE 30 à 190°, on obtient 5 ( $m = 9$ ) pure: (Anal.  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$  Calc.: C, 83.77; H, 10.36. Tr.: C, 82.99; H, 10.12%).

Tableau 3. Spectres UV et IR des benzo-cyclénones 5<sup>a</sup>

$m$	UV		IR	
	$\lambda_{\text{max}}$ nm	$\log \epsilon$	$\nu(\text{C=O})$ cm <sup>-1</sup>	
4	238.5	3.72		1675
6	241	3.81		1690
7	243	3.86		1690
8	242	3.81		1695
9	243	3.88		1690
11	242	3.90		1690
12	241	3.83		1690

<sup>a</sup>Les spectres UV sont enregistrés dans l' $\text{EtOH}$ . Les spectres IR des produits solides sont réalisés en pastille de  $\text{KBr}$ , ceux des liquides en film.

Tableau 4. Spectres de RMN des benzocyclénones 5<sup>a</sup>

<i>m</i>	—CH <sub>2</sub>	—CH <sub>2</sub> en $\alpha$ du noyau aromatique et CH <sub>2</sub> en $\alpha$ du C=O	Protons aromatiques	Rapport des intensités
4	0·65-2·00: <i>m</i>	2·60-3·05: <i>m</i>	7·05-7·40 avec forte résonance à 7·22: <i>m</i>	10/4/4
6	0·85-2·00 avec forte résonance à 1·25: <i>m</i>	2·58-3·00: <i>m</i>	6·80-7·40 avec forte résonance à 7·10: <i>m</i>	14/4/4
7	0·95-1·95 avec forte résonance à 1·25: <i>m</i>	2·75-3·10: <i>m</i>	7·10-7·50: <i>m</i>	16/4/3/1
8	1·05-2·00 avec forte résonance à 1·33: <i>m</i>	2·60-3·00: <i>m</i>	6·95-7·40: <i>m</i>	18/4/3/1
9	1·00-2·00 avec forte résonance à 1·32: <i>m</i>	2·70-3·05: <i>m</i>	6·95-7·23 et 7·30-7·50: <i>m</i>	20/4/3/1
11	0·95-1·85 avec forte résonance à 1·33: <i>m</i>	2·60-2·95: <i>m</i>	7·00-7·30 et 7·35-7·60: <i>m</i>	24/4/3/1
12	1·15-1·80 avec forte résonance à 1·32: <i>m</i>	2·60-2·90: <i>m</i>	7·00-7·25 et 7·30-7·45: <i>m</i>	26/4/3/1

<sup>a</sup>Les spectres de RMN sont réalisés dans CCl<sub>4</sub>.

*Exaltone* (*m* = 11). La cpv préparative sur 2 m de SE 30 à 200° permet d'isoler 5 (*m* = 11). (Anal. C<sub>21</sub>H<sub>32</sub>O Calc.: C, 83·94; H, 10·73. Tr.: C, 84·09; H, 10·90%).

*Cyclohexadécanone* (*m* = 12). Elle est séparée du mélange brut cpv par préparative sur 2 m de SE 30 à 210°.

#### Mécanisme

##### Réaction de méthylation (schéma 1)

On condense l'énolate 2 (*m* = 3) sur le benzyne à 45° dans le THF durant deux heures<sup>4</sup> puis ajoute au milieu réactionnel avant hydrolyse, un excès de MeI. On jette ensuite sur glace et extrait en milieu basique.

La chromatographie en phase liquide du résidu obtenu, après avoir chassé les solvants, permet d'isoler deux fractions:

l'une lourde, non identifiée, qui n'est pas décelable par cpv mais qui présente une bande cétonique en IR.

l'autre, plus légère, dont les constituants (6, 7, 8) sont séparés par cpv préparative sur 6 m de SE 30 à 180°.

1<sup>er</sup> pic: 6:  $n_D^{25} = 1\cdot5380$  [litt.<sup>14</sup>  $n_D^{25} = 1\cdot5368$ ].

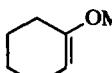
RMN (CCl<sub>4</sub>): à 1·28: s (—Me); de 1·20 à 3·00: *m* (—CH<sub>2</sub>); de 6·90 à 7·35 avec forte résonance à 7·05: *m* (aromatiques). Rapport des intensités: 13/5.

IR (cm<sup>-1</sup>): 1705 (C=O).

2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> pics. 7 et 8: spectres superposables à ceux décrits dans le précédent mémoire.<sup>6</sup>

##### Addition de NaI (schéma 2).

Le mode opératoire est identique à celui du schéma 2 mais l'iode de méthyle est remplacé par NaI.

Tableau 5. Condensation de  sur le benzyne<sup>a</sup> dans le THF à 45°C

No.	M	<i>t</i> (hr)	3 ( <i>m</i> = 2) %	4 ( <i>m</i> = 2) %	5 ( <i>m</i> = 2) %	Ph-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CONH <sub>2</sub> %
19	Na <sup>b</sup>	1·5	77	23	0	0
20	Na <sup>b</sup>	2	84	14	0	≈ 2
21	Na <sup>b</sup>	18	75	0	0	25
22	Li	1·5	55	45	0	0
23	Li	2	60	40	0	0
24	Li	18	80	0	0	20

<sup>a</sup>Le benzyne est engendré à partir de bromobenzène et d'amidure de sodium.

<sup>b</sup>Résultats précédemment obtenus<sup>4</sup>.

Par chromatographie sur colonne du mélange brut, on obtient 3 ( $m = 3$ ), 5 ( $m = 3$ ) ainsi qu'une fraction lourde, non identifiée, révélant une bande cétone en IR.

*Condensation de l'énolate de lithium de la cyclohexanone sur le benzyne*

Après préparation du trityllithium (25 mM) à partir de tritane et de butyllithium, on additionne la cyclohexanone (25 mM) goutte à goutte à température ambiante, chauffe à 45°, puis ajoute le bromobenzène (12·5 mM) et l'amidure de sodium (50 mM). Le mode opératoire est ensuite identique à celui déjà décrit.<sup>4</sup>

Nous avons rapporté dans le Tableau 5 les résultats obtenus lors de la condensation des énolates de lithium et de sodium de la cyclohexanone sur le benzyne.

*Réactions du schéma 3*

La condensation de l'énolate 2 ( $m = 2$ ) sur le benzyne est réalisée, dans le DME, à 35°C durant 2·5 hr. La suite du mode opératoire est explicitée sur le schéma.

Après reprise du mélange réactionnel brut avec un peu d'éther, l'amide 9 est séparé de la fraction cétonique par filtration. 3 ( $m = 2$ ) est purifié par distillation ou chromatographie en phase liquide, 10 et 11 sont obtenus par passage sur 6 m de SE 30 à 170°.

Tous les composés isolés ont déjà fait l'objet de descriptions détaillées.<sup>4-7</sup> A noter que la comparaison des spectres IR et RMN de 11 avec des échantillons authentiques de diméthyl-2,6 phényl-2 cyclohexanones *cis* et *trans*<sup>7</sup> permet de lui attribuer la structure *cis*.

*Remerciements*—Nous remercions très vivement les Etablissements Firmenich qui nous ont gracieusement fourni les dérivés carbonylés utilisés dans le présent travail.

Nos remerciements s'adressent aussi à Monsieur J. P. Pete pour ses critiques et suggestions, à Monsieur Dorme

(Laboratoire de Microanalyse de Paris VI) pour la réalisation des analyses centésimales et à Monsieur Bourguignon pour l'enregistrement des spectres de RMN.

BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup>W. M. Schubert, W. A. Sweeney et H. K. Latourette, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 5462 (1954)
- <sup>2</sup>R. Huisgen, I. Ugi, E. Rauenbusch, V. Vossius et H. Oertel, *Chem. Ber.* **90**, 1946 (1957)
- <sup>3</sup>P. Caubere et B. Loubinoux, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3008 (1968)
- <sup>4</sup>P. Caubere, N. Derozier et B. Loubinoux, *Bull. Soc. Chim. Fr* 302 (1971)
- <sup>5</sup>P. Caubere, G. Guillaumet et M. S. Mourad, *Tetrahedron Letters* **48**, 4673 (1971)
- <sup>6</sup>P. Caubere, M. S. Mourad et G. Guillaumet, *Tetrahedron* **29**, 1851 (1973)
- <sup>7</sup>P. Caubere, G. Guillaumet et M. S. Mourad, *Tetrahedron* **28**, 95 (1972)
- <sup>8</sup>P. Caubere et G. Guillaumet, *C.R. Acad. Sci., Paris 275C*, 463 (1972)
- <sup>9</sup>H. Wasserman, A. J. Solodar et L. S. Keller, *Tetrahedron Letters* 5597 (1968); L. Friedman, R. J. Osiewicz et P. W. Rabineau, *Ibid.* 5735 (1968); M. Jones, Jr. et R. H. Levin, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 6411 (1969); P. G. Gassman et H. P. Benecke, *Tetrahedron Letters* 1089 (1969); H. Wasserman et L. S. Keller, *Chem. Commun.* 1483 (1970)
- <sup>10</sup>Travaux en cours
- <sup>11</sup>P. Caubere, M. S. Mourad et G. Guillaumet, *Tetrahedron*, Partie VI
- <sup>12</sup>A. J. Sisti, *J. Org. Chem.* **33**, 453 (1968)
- <sup>13</sup>E. Muller et R. Heischkeil, *Tetrahedron Letters* **22**, 1023 (1968)
- <sup>14</sup>G. M. Lyle, R. A. Covey et R. E. Lyle, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 2713 (1964)