

VINYLLALLENES—V†

REACTION DES MAGNESIENS VINYLLALLENIQUES AVEC LES CETONES ET ALDEHYDES CONJUGUÉS ET TRANSPOSITION D'OXO-COPE DE CERTAINS ALCOOLS EN RESULTANT

M. L. ROUMESTANT, P. PLACE et J. GORE*

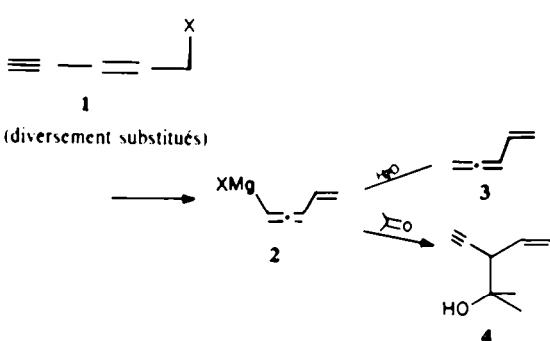
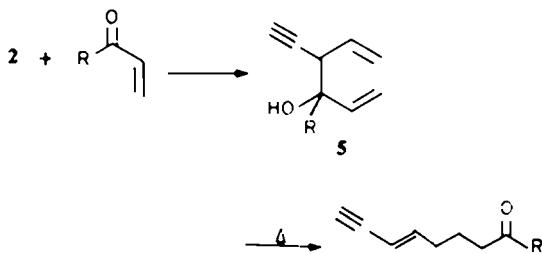
Laboratoire de Chimie Organique—ERA No. 611, Université Claude Bernard, Lyon I, 43 Boulevard du 11 Novembre 1918, 69621 Villeurbanne, France

(Received in France 24 June 1976; Received in the UK for publication 25 October 1976)

Résumé—Les réactifs de Grignard vinylalléniques préparés à partir de divers halogéno-5-ène-3-ynes-1 conduisent par réaction sur des cétones et aldéhydes conjugués non cycliques exclusivement aux éthynyl-4-hexadiène-1,5-ols-3.5. Avec la cyclohexénone et d'autres cétones à conjugaison plus étendue, ce même alcool reste prépondérant mais il est accompagné d'alcools et de cétones isomères résultant de l'intervention des deux autres pôles nucléophiles du magnésien. Les alcools 5 sont aisément transposés en cétones et aldéhydes δ -éthyléniques ξ -acéténiques 6, soit par chauffage au reflux du diglyme, soit par distillation au travers d'un four porté à 350°.

Abstract—Vinylallenic Grignard reagents prepared from 5-halogeno alk-3-ene-1-ynes react with acyclic conjugated aldehydes and ketones leading exclusively to 4-ethynyl hexa-1,5-diene-3-ols 5; with cyclohexenone and other ketones having more extended conjugation, the same alcohol 5 is still the major product but isomeric ketones and alcohols are also obtained resulting from the intervention of the two other nucleophilic sites of the reagent. The alcohols 5 are easily isomerised to δ -ethylenic ξ -acetylenic aldehydes and ketones 6 by reflux of their solution in diglyme or by fast distillation through a column heated at 350°.

Nous avons précédemment montré que les halogéno-5-ène-3-ynes-1 1 réagissent à 0° sur le magnésium pour donner un réactif de Grignard possédant probablement la structure vinylallénique 2. L'hydrolyse de ces magnésiens conduit aux hydrocarbures vinylalléniques 3,¹ leur réaction sur les aldéhydes et cétones aux alcools β -acéténiques β' -éthyléniques 4 éventuellement sous forme d'un mélange threo- + érythro.² Par analogie avec ce qui avait été proposé pour les magnésiens alléniques,³ un mécanisme $S_{\text{F}}2'$ paraît vraisemblable pour cette dernière réaction.



Ce mémoire sera consacré à la réaction de ces mêmes magnésiens 2 sur des cétones et aldéhydes conjugués qui conduisent très majoritairement aux alcools 5 et à la transposition de Cope de ces alcools 5 en composés carbonylés 6. Cette transposition présente l'avantage de pouvoir être effectuée à température relativement basse (reflux du diglyme).

L'ensemble de cette séquence constitue une bonne méthode de synthèse de certains aldéhydes et cétones 6 diversement substitués à partir desquels la préparation de quelques produits naturels (phéromones, notamment) peut être envisagée.

Condensation des magnésiens vinylalléniques avec les cétones et aldéhydes conjugués

Les réactions ont été effectuées dans l'éther à 0° en ajoutant le composé carbonylé à la solution du magnésien préalablement préparée. Cinq halogénoénynes différents ont été utilisés dans cette étude: le magnésien du chlorényne 1a a été opposé à des cétones et aldéhydes de structures diverses. Ceux des chlorénynes 1b et 1c et des broménynes 1d et 1e montrent que la nature de l'halogène et la substitution du squelette n'exercent qu'une faible influence sur la distribution des produits de la réaction.

Ces produits sont représentés dans le Schéma 1 pour des squelettes non substitués pour en simplifier le graphisme. Ils résultent de l'intervention des pôles α , β et γ du magnésien, soit par une addition 1.2 soit par une addition 1.4 sur le carbonyle conjugué.

*Publication préliminaire *Tetrahedron Letters* 677 (1976); partie de la thèse d'état de P. Place.

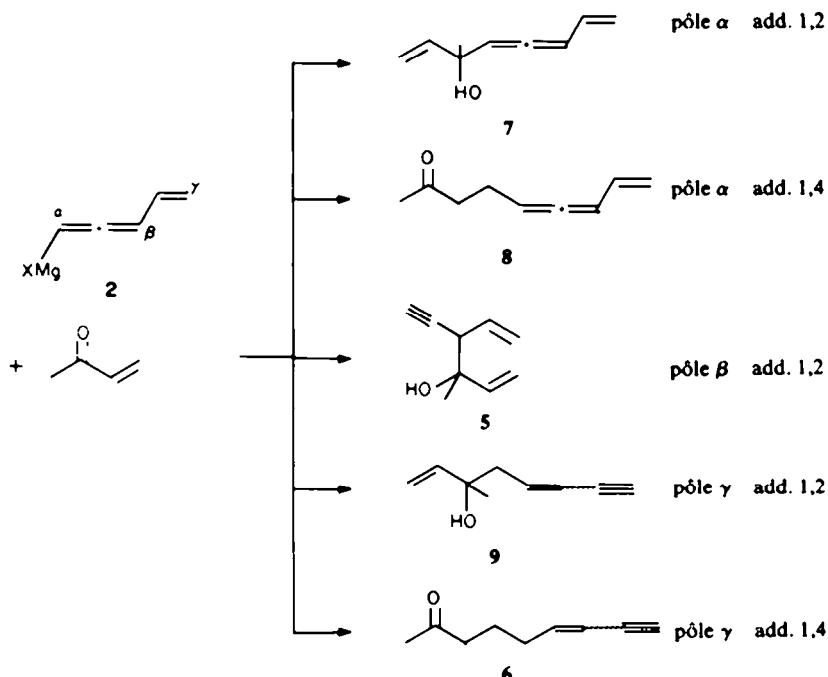
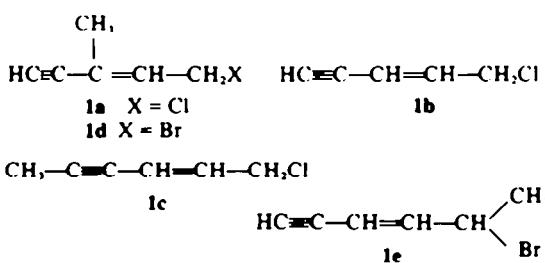
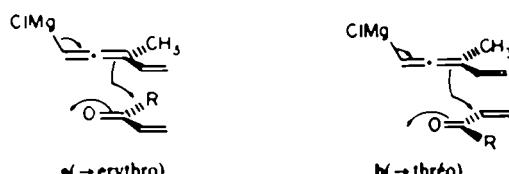


Schéma 1.

Dans presque tous les cas, le produit très majoritaire est l'alcool 5, ce qui confirme la grande réactivité du pôle β de 2 vis-à-vis des carbonyles et montre que ce magnésien donne surtout de l'addition 1,2 comme la plupart des autres magnésiens insaturés: vinyliques,⁴ allyliques⁵ et alléniques.⁶



identifiés par l'ensemble de leurs spectres (voir Partie Expérimentale). Dans tous les cas, la RMN permet de mettre en évidence les deux diastéréoisomères thréo et érythro en abondances pratiquement égales par la présence de deux singulets de méthyle entre 1.2 et 1.3 ppm. Dans l'hypothèse d'un mécanisme SeZ^2 , cette obtention des deux isomères correspond aux deux possibilités d'approche **a** et **b** qui, compte tenu des encombrements voisins des groupes méthyle et vinylique, doivent requérir des énergies d'activation du même ordre.



Réactions du magnésien du chlorényle 1a. L'alcool 5 a été le seul produit isolé de la réaction de ce magnésien sur divers aldéhydes et cétones conjugués non cycliques de structure simple comme le montre le Schéma 2.

Les alcools 5 sont accompagnés dans le brut réactionnel d'hydrocarbures correspondant à la duplication radiculaire du magnésien (voir Réf. 1). Ils sont isolés par distillation ou chromatographie sur colonne de silice et

La réaction du magnésien de 1a avec la cyclohexanone s'avère plus complexe. Si 5f reste le produit prépondérant (48%), il est accompagné de l'alcool vinylallénique 7f (5%) et d'un mélange (3%) des deux cétones 8f et 6f. La réaction sur l'isophorone ne conduit par contre qu'à l'alcool 5g mais avec toutefois un rendement assez faible (30%).

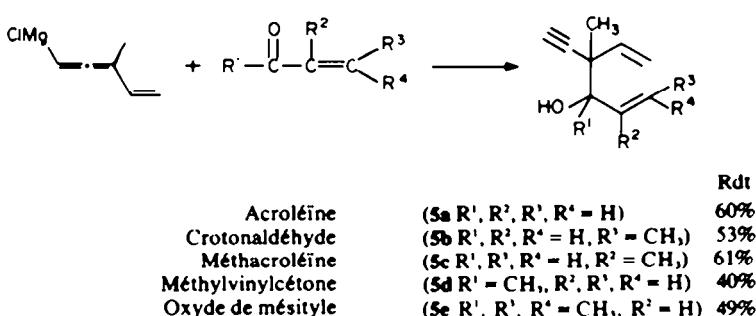
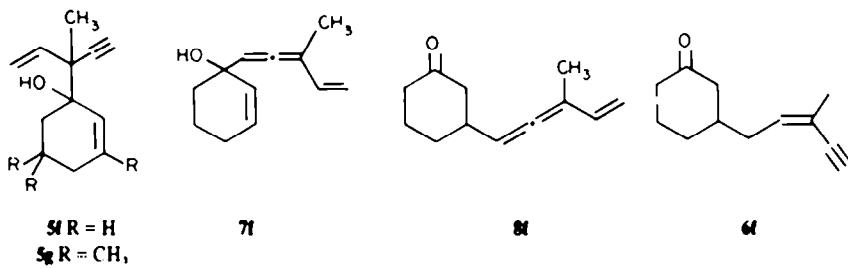
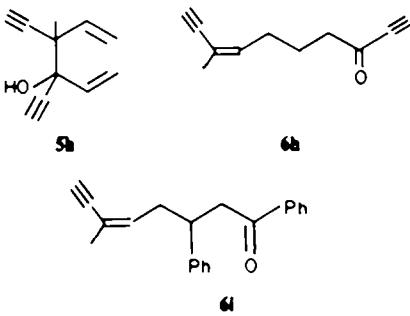


Schéma 2.



Enfin, ce même magnésien a été condensé avec des cétones à conjugaison plus étendue: il réagit sur l'éthynylvinylcétone en conduisant à un mélange de l'alcool **5h** (60%) (thréo + érythro) et de la cétone **6h** (14%) (*Z* + *E*). Avec la chalcone, il conduit exclusivement, mais avec seulement un rendement de 8%, à la cétone **6i** (*Z* + *E*).



Cette étude sur divers aldéhydes et cétones conjugués permet donc de mettre en évidence une différence assez nette de comportement entre les trois pôles nucléophiles éventuels du magnésien de **1a**: le pôle β , le plus réactif, donne uniquement de l'addition 1.2; l'intervention du pôle γ ne se traduit que par des produits d'addition 1.4 alors que l'attaque du carbonyle conjugué par le pôle α donne simultanément les produits d'addition 1.2 et 1.4. En conséquence, les "caractères durs et mous" de ces trois pôles peuvent être comparés en fonction de la suggestion de N'guyen Trong Anh *et al.*⁷ selon laquelle un métallique *dur* donne plutôt de l'addition 1.2 et un métallique *mou* de l'addition 1.4. Ces mêmes auteurs ont par ailleurs prévu et vérifié expérimentalement que les phénylvinylcétones comme la chalcone donnaient vis-à-vis du même magnésien plus d'addition 1.4 que les alkylvinylcétones. Il s'ensuivrait donc que le pôle β du magnésien de **1a** est un pôle *dur*, que le pôle γ est au contraire *mou* et que le pôle α est *intermédiaire*.

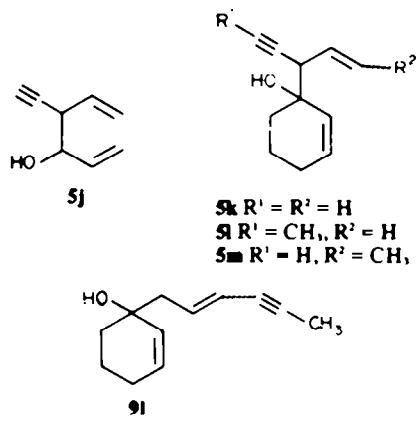
Réactions des magnésiens des autres halogénoénynes.

On pouvait envisager que la présence de substituants méthyles sur les pôles α , β et γ provoquerait en modifiant les duretés relatives des trois pôles, des changements plus ou moins marqués dans la distribution des produits. Les magnésiens de chlorénynes secondaires ne pouvant être préparés¹ l'influence de la présence d'un méthyle sur le pôle γ nécessitait le passage par le broményne 1e. Ce fait a provoqué l'étude du magnésien de 1d, homologue bromé de 1a, pour délimiter l'influence du changement d'halogène.

Le magnésien de 1d réagit sur la cyclohexénone en conduisant à un mélange très voisin de celui donné par le réactif issu de 1a (5f: 43%; 7f: 1%; 8f + 6f: 5%); la nature de l'halogène n'a donc que très peu d'influence sur la réactivité comparée des trois pôles du réactif.

Le magnésien du chlorényne **1b** a été opposé à l'acroléïne d'une part, à la cyclohexénone d'autre part. Dans les deux cas, la réaction conduit au seul alcool **5** obtenu avec des rendements supérieurs à ceux observés précédemment (**5j**: 60%; **5k**: 80%). La comparaison des résultats obtenus dans les réactions des réactifs issus de **1a** et de **1b** cadre aussi avec les suggestions de Nguyen Trong Anh *et al.*⁷ qui prévoyaient un "amollissement" de R avec la substitution, dû au caractère électroattracteur des groupes alkyles.⁸ Le magnésien issu de **1b** n'étant pas substitué doit être plus dur que celui de **1a**, notamment au niveau du pôle β . Il s'avère donc à la fois plus réactif et plus sélectif que son homologue.

De la même façon que précédemment, **5a** s'avère être un mélange des isomères thréo et erythro en quantités égales; son spectre RMN présente en effet deux signaux pour le proton acéténique. Le spectre de **5j** ne montre par contre aucun dédoublement de bande qui dénoncerait la présence des deux diastéréoisomères. On pouvait s'attendre dans ce cas à ce que l'approche **b** conduisant à l'isomère thréo (voir ci-dessus) soit privilégiée mais il est hasardeux d'affirmer au vu du spectre de RMN que cet isomère est seul présent.



De la même manière, le magnésien de 1e donne avec la cyclohexénone, uniquement l'alcool 5m (52%). Celui de 1c par contre donne un mélange de deux alcools: 5l (52%) et 91 (9%). Si le premier résultat peut être mis en parallèle avec le cas du magnésien de 1b, l'influence du méthyle dans le cas du réactif issu de 1c paraît difficile à justifier: il traduirait à la fois une diminution du caractère mou du pôle α (absence de l'alcool 7) qui peut être interprété par la présence du méthyle et un durcissement net du pôle γ qui donne ici uniquement de l'addition 1.2.

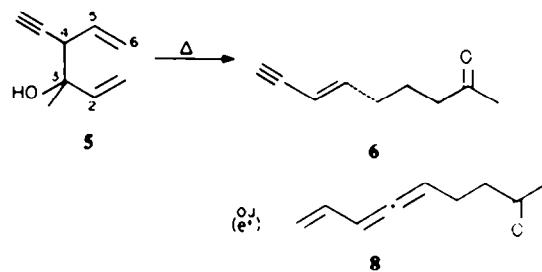
Transposition de Cope des alcools 5

La transposition thermique des diènes-1,5 ols-3 en composés δ -carybonylés (réarrangement d'oxy-Cope) a fait l'objet d'un certain nombre de travaux tant du point de

vue synthétique que mécanistique.⁹ Les éthers triméthylsilylés de ces alcools donnent aussi ce réarrangement¹⁰ de même que certains alcoolates qui se transposent nettement plus facilement que les alcools eux-mêmes.¹¹

Les éne-1 yne-5 ols-3 donnent une transposition thermique de même type (réarrangement d'oxy-Cope acétylénique) pour conduire à des composés carbonylés γ -alléniques accompagnés d'autres produits issus de réarrangements secondaires.¹²

Les alcools **5** décrits ci-dessus étaient donc susceptibles d'être le siège de ces deux types de réarrangement d'oxy-Cope avec mise en jeu soit de la double liaison, soit de la triple situées en β du groupe hydroxyle pour conduire respectivement aux composés carbonylés **6** et **8**.

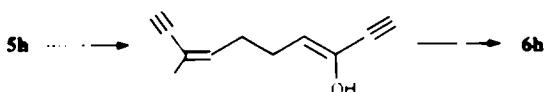


Divers alcools **5** ont donc été soumis à un traitement thermique, soit par passage au travers d'un four chauffé garni de billes de verre, soit par reflux de leur solution dans un solvant à haut point d'ébullition. Une étude systématique a montré que les conditions qui donnent de manière *reproductible* les meilleurs rendements en produits transposés consistent à refurer une solution environ M de l'alcool **5** dans le diglyme pendant des temps qui, selon la substitution de **5**, s'étalent de quelques minutes à plusieurs heures. En général, la technique du four donne de moins bons rendements et surtout, la reproductibilité de ceux-ci est aléatoire. Ce fait doit être dû à la difficulté d'obtenir, d'une réaction à l'autre, des temps de séjour dans le four rigoureusement identiques. Les conditions optimales paraissent en effet très délimitées: si le temps de passage est trop bref, des mélanges de **5** et de produits transposés sont obtenus; s'ils sont au contraire trop longs, ces derniers sont accompagnés de produits de résinification. A l'inverse, le reflux dans le diglyme donne une réaction totale et les polymérisations sont minimes. Les résultats obtenus dans ces conditions avec huit alcools **5** diversement substitués sont consignés dans le Tableau 1 sur lequel les commentaires suivants peuvent être faits: (a) seuls, les cétones et aldéhydes **6** sont obtenus dans ces conditions; ce sont dans tous les cas des mélanges des deux isomères *Z* et *E* qui peuvent, dans certaines séries, être séparés par CPV effectuée sur le mélange isolé par distillation ou chromatographie sur colonne (voir Partie Expérimentale). Dans la majorité des cas, le dosage a été effectué à l'aide du spectre RMN du mélange. L'attribution de la structure *Z* ou *E* est faite par le déplacement chimique du proton acétylénique qui diffère de 0.4-0.5 ppm d'un isomère à l'autre, celui de l'isomère *Z* étant toujours le plus élevé.¹¹ Le cas de **5h** qui donne **6h** uniquement sous la configuration *Z* apparaît donc exceptionnel. (b) La facilité de la transposition **5**→**6**, qui se traduit par les temps indiqués dans le tableau, paraît influencée par deux facteurs: la substitution des carbones 3 et 4 et la conjugaison de l'énol obtenu. Les alcools les plus aisément transposables sont ceux qui ont la liaison C,C₄ la plus contrainte. A l'inverse, la transposition de **5j**

Tableau 1. Transposition d'oxy-Cope des alcools **5** au reflux du diglyme (les rendements sont basés sur des quantités de produits récupérés par distillation ou chromatographie sur colonne)

Alcool	Temps de chauffage de départ (min)	Produit	Rdt (%)	Z (%)
5a	120		61	55
5b	120		56	50
5c	120		55	55
5d	15		55	60
5h	5		56	100
5j	180		25	30

demande un reflux prolongé qui, en provoquant des polymérisations, abaisse nettement le rendement. Dans tous les cas cependant, les temps relativement courts et la température de 160° requise montrent que cette transposition de Cope est très facile: ceci est probablement dû à la structure ényne conjugué de **6**, ce que vérifie la facilité exceptionnelle de la transposition de **5h** qui conduit à un énol contenant deux éléments ényne conjugués.



Les cyclohexénols **5f** et **5g** paraissent beaucoup plus difficiles à isomériser. Même après des reflux prolongés (8 h), ces alcools sont partiellement récupérés, accompagnés de produits de polymérisation et de faibles quantités (~ 5%) de cétones **6** mêlées à d'autres composés carbonylés non identifiés. Cette difficulté est aisément explicable: le réarrangement d'oxy-Cope ne peut se faire si l'est concerté, que via un état de transition bicyclique ponté et l'énergie d'activation de la réaction doit être dans ces cas notablement plus forte.

Bien que, comme mentionné ci-dessus, le chauffage bref des alcools **5** dans un four à plus haute température, donne en général des résultats moins reproductibles, cette technique a été testée sur les alcools **5f** et **5m** particulièrement peu réactifs au reflux du diglyme et à

Tableau 2. Transposition d'oxy-Cope des alcools **5** par bref passage dans un four

Alcools 5	Température du four	Produit	Rdt global (%)	<i>E</i> (%)
5d	300°	6d	60	25
5f	350°	6d + 8f	54	100
5m	350°	6m + 8m	45	100

Chemical structures of compounds 5, 6, and 8 are shown in the table.
5d: Cyclohexenol derivative. **6d**: Vinylallenyl ketone (40% yield). **8f**: Acetylenic cyclohexenol (60% yield).
5m: Cyclohexenol derivative. **6m**: Vinylallenyl ketone (50% yield). **8m**: Acetylenic cyclohexenol (50% yield).

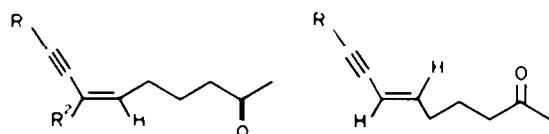
titre de comparaison sur l'alcool **5d**. Les trois résultats sont mentionnés dans le Tableau 2. En ce qui concerne **5d**, on peut constater que le seul changement est une variation de la distribution des isomères *E* et *Z*, le pourcentage de ce dernier passant de 60 à 75%. Dans le cas des cyclohexénols, le fait notable est l'obtention des cétones **8f** et **8m** résultant de la transposition d'oxy-Cope acétylénique. On peut aussi observer une grande stéréosélectivité au niveau de l'obtention des cétones **6** qui sont l'une et l'autre obtenues uniquement sous la configuration *E*.

Enfin, il a été très récemment publié¹¹ que les alcoolates des diènes-1,5-ols-3 se transposent à température beaucoup plus basse que les alcools eux-mêmes. Dans le but de voir si ceci était valable pour les alcools **5**, **5d** a été transformé en son alcoolate de sodium par réaction de l'hydrure de sodium dans le THF. Le chauffage au reflux de cette solution n'a conduit qu'à des produits de polymérisation à l'exclusion de tout composé carbonylé. De même, si après réaction à 0° du magnésien de **1a** sur la méthylvinylcétone, on porte à reflux la solution éthérrée de l'alcoolate de magnésium présumé quelques heures avant hydrolyse, on obtient à nouveau uniquement des produits de résinification.

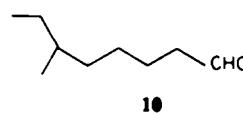
CONCLUSION

Certains composés carbonylés δ -éthyléniques ξ -acétyléniques peuvent donc être obtenus de manière satisfaisante par la séquence **1** \rightarrow **5** \rightarrow **6** ci-dessus décrite. L'utilisation éventuelle de cette séquence apparaît malgré tout un peu limitée par l'absence de stéréochimie des deux

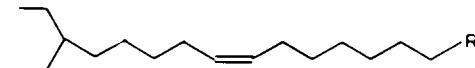
étapes, l'obtention simultanée des isomères *Z* et *E* de **6** pouvant d'ailleurs en tout ou en partie être le reflet de la présence des isomères thréo et erythro de l'alcool **5**. Une étude de la stéréochimie de la transposition d'oxy-Cope de certains alcools **5** et de leurs éthers est actuellement à l'étude dans le but d'appréhender le mécanisme exact du rearrangement d'une part, de tenter d'améliorer sa stéréosélectivité d'autre part. L'obtention plus sélective de cétones **6** de type:



pourrait en effet permettre l'utilisation de la séquence **1** \rightarrow **5** \rightarrow **6** dans la synthèse de diverses phéromones possédant des enchaînements diéniques conjugués de configuration déterminée. Dans son état actuel, elle permet l'accès à des composés saturés utilisables pour préparer des molécules plus complexes. C'est ainsi que l'hydrogénéation de **6a** conduit avec un rendement quantitatif à l'aldéhyde **10** qui est, de l'avis d'auteurs ayant réalisé sa préparation par une séquence plus longue,¹⁴ le composé-clé de la synthèse des attractants sexuels de "Trogoderma inclusum Le Conte" **11**. D'autres applications sont actuellement en cours d'étude au laboratoire.



10



11; R = CH₃OH ou CO₂CH₃

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Spectres IR (exprimés en cm^{-1}): spectrophotomètre Perkin-Elmer 257; film liquide sur pastilles de NaCl ou solutions dans CCl_4 en cuve de NaCl. Spectres RMN (exprimés en δ , ppm): spectrographe Varian A-60 ou EM 360, solvant CCl_4 sauf indication contraire, référence interne TMS. Les abréviations suivantes sont utilisées: s, singulet; d, doublet; t, triplet; m, multiplet; M, massif (la valeur du δ OH des alcools ne sera pas mentionnée). Spectres de masse: spectrographe Varian Mat CH5, énergie d'ionisation 70 eV, introduction directe. La plupart des composés décrits dans ce mémoire sont fragiles; ils ne peuvent être conservés qu'en solution dans l'éther à -20°C.

Action des magnésiens vinylalléniques sur les cétones et aldéhydes α -éthyléniques

Mode opératoire général. Le magnésien vinylallénique est préparé selon la méthode décrite précédemment¹ à partir de 0.05 mole d'halogénoyné. A la solution du réactif de Grignard, on additionne goutte-à-goutte à 0° 0.05 mole de cétone éthylénique dissoute dans un égal volume d'éther anhydre. Après la fin de l'addition, on laisse à température ambiante durant 30 min; le mélange réactionnel est hydrolysé à 0°, la solution aqueuse extraite à l'éther; la solution éthérrée est séchée sur MgSO_4 , puis évaporée et le produit est distillé ou chromatographié sur colonne. **5a**: $E_{\text{D}} = 43^\circ$; IR: 3550, 3450, 3290, 3075, 3010, 2100, 1635. RMN: 1.25 (3H) 2s (érythro 50%; thréo 50%); 2.25 (1H) s; 3.82 (2H) d élargi; 4.90 à 6.20 (6H) M. Masse: *m/e* (%) - 136 M⁺ (1); 79 (100). Analyse C₉H₁₂O. Calc. C, 79.34; H, 8.90; O, 11.75. Tr.: C, 79.90; H, 9.05; O, 11.50%.

Les alcools **5** ci-dessous décrits ont des spectres IR très voisins de celui de **5a**. Seuls leurs spectres de RMN sont décrits, leurs

spectres de masse vérifiant dans chaque cas la formule brute. **5b**: $E_{10,4} = 48^\circ$; 1.22 (3H) 2s (érythro 50%; thréo 50%); 1.70 (3H) d, $J = 5$ Hz; 2.25 (1H) s; 3.78 (1H) d, $J = 6$ Hz; 4.90 à 6.10 (5H) M. **5c**: $E_{10,2} = 47^\circ$; 1.20 (3H) 2s (érythro 50%; thréo 50%); 1.76 (3H) M; 2.30 (1H) s; 3.81 (1H) s; 4.70 à 6.10 (5H) M. **5d**: $E_{10,4} = 38^\circ$; 1.28 (3H) s; 1.30 (3H) s; 2.25 (1H) s; 4.90 à 6.30 (6H) M. **5e**: isolé par chromatographie sur colonne de silice (éluant éther-éther de pétrole, 30/70). 1.28 (3H) s; 1.31 (3H) s; 1.70 (3H) s; 1.85 (3H) s; 2.77 (1H) s; 5.90 (1H) d × d, $J = 17.5$ et 10 Hz; 5.31 (1H) d × d, $J = 17.5$ et 10 Hz; 5.08 (1H) d × d, $J = 10$ et 2.5 Hz; 5.24 (1H) m. **5f**: $E_{10,1} = 33^\circ$; 2.30 (1H) m; 3.21 (1H) M; 4.10 et 4.20 (1H) 2t, $J = 6$ Hz; 5.0 à 6.30 (6H) M.

Réaction du magnésien de **1a** avec la cyclohexénone

Une chromatographie sur colonne de silice (éluant éther-éther de pétrole 30/70) permet d'obtenir les alcools **5f**, **7f** et un mélange des cétones **6f** et **8f**. Ces deux derniers composés sont isolés purs par chromatographie sur plaque de silice (éluant éther-éther de pétrole 20/80). **5f**: IR: 3550, 3470, 3300, 2120, 1640. RMN: 1.28 (3H) s; 1.50 à 2.10 (7H) M; 2.22 (1H) s; 5.12 (1H) d × d, $J = 10$ et 2.5 Hz; 5.38 (1H) d × d, $J = 17$ et 2.5 Hz; 5.95 (1H) d × d, $J = 17$ et 10 Hz; 5.82 (2H) m. Analyse $C_{12}H_{14}O$: Calc.: C, 81.77; H, 9.15. Tr.: C, 81.52; H, 9.60%. **7f**: IR: 3300, 1930, 1615; RMN: 1.82 (3H) d, $J = 2.5$ Hz; 1.50 à 2.30 (6H) M; 4.19 (1H) M; 5.00 (1H) d élargi, $J = 10$ Hz; 5.06 (1H) d élargi, $J = 17$ Hz; 5.66 et 5.89 (2H) 2M; 6.30 (1H) d × d, $J = 17$ et 10 Hz. **6f** (isomères *Z* et *E*): IR: 3280, 2100, 1710. RMN: 1.2 à 2.5 (11H) M; 1.76 et 1.85 (3H) 2s; 2.71 et 3.06 (1H) 2s; 5.71 (1H) t, $J = 7.5$ Hz. Masse: m/e (%): 176 M⁺ (20); 97 (100). **8f**: IR: 1950, 1710, 1620. RMN: 1.91 (3H) d, $J = 2.5$ Hz; 1.40 à 2.50 (9H) M; 4.78 (1H) d, $J = 17$ Hz; 5.02 (1H) d, $J = 10$ Hz; 5.60 (1H) M; 6.28 (1H) d × d, $J = 17$ et 10 Hz. Masse: m/e (%): 176 M⁺ (52); 105 (100).

Réaction du magnésien de **1a** avec la chalcone

La cétone **6f**, seul produit de la réaction, a été purifiée par chromatographie sur colonne de silice (éluant éther-éther de pétrole 30/70). 2 isomères *Z* et *E*. IR: 3300, 2100, 1690. RMN: 1.68 et 1.75 (3H) 2s; 2.57 et 2.98 (1H) 2s; 2.40 à 3.65 (5H) M; 5.61 (1H) t, $J = 7$ Hz; 7.10 à 8.00 (10H) M. Masse: m/e (%): 288 M⁺.

Réaction du magnésien de **1a** avec l'éthynyl vinyl cétone

L'alcool **5h** et la cétone **6h** obtenus ont été séparés par chromatographie sur colonne de silice (éluant éther-éther de pétrole 10/90). **5h**: IR: 3540, 3450, 3300, 3080, 3020, 2105, 2090, 1640. RMN: 1.40 (3H) 2s (érythro 50%; thréo 50%); 2.30 (1H) s; 2.55 (1H) s; 5.0 à 6.30 (6H) M. **6h** (isomères *Z* et *E*): IR: 3280, 3010, 2100, 1680, 1635. RMN: 1.3 à 2.7 (6H) M; 1.82 (3H) s; 2.50 et 3.08 (1H) s; 3.30 (1H) s; 5.72 (1H) t, $J = 7$ Hz. Masse: m/e (%): 160 M⁺ (3); 91 (100).

Réaction du magnésien de **1a** avec l'isophorone

L'alcool **5g** obtenu a été purifié par chromatographie sur colonne (éluant éther-éther de pétrole 30/70). IR: 3550, 3470, 3300, 3080, 3020, 2110, 1640. RMN: 0.96 et 0.98 (6H) 2s; 1.68 (3H) s; 1.22 et 1.24 (3H) 2s; 1.35 à 1.68 (4H) M; 2.18 (1H) s; 5.08 (1H) d × d, $J = 10$ et 2.5 Hz; 5.31 (1H) d × d, $J = 17$ et 2.5 Hz; 5.48 (1H) m; 5.87 (1H) d × d, $J = 17$ et 10 Hz.

Réaction du magnésien de **1a** avec la cyclohexénone

L'alcool **5m**, seul produit obtenu, a été purifié par chromatographie sur colonne (éluant éther-éther de pétrole 30/70). IR: 3530, 3440, 3300, 3020, 2120, 1650. RMN: 1.72 (3H) d, $J = 6$ Hz; 1.60 à 2.21 (6H) M; 2.12 et 2.20 (1H) 2d, $J = 2.5$ Hz; 3.0 à 3.52 (1H) M; 5.30 à 6.10 (4H) M.

Réaction du magnésien de **1c** avec la cyclohexénone

Les deux alcools **5l** et **5m** obtenus ont été séparés par chromatographie sur colonne (éluant éther-éther de pétrole 30/70). **5l**: IR: 3450, 3080, 3020, 1640. RMN: 1.88 et 1.90 (3H) 2d, $J = 1.5$ Hz; 1.5 à 2.05 (6H) M; 2.95 à 3.22 (1H) M; 5.92 (1H) d × d, $J = 17.5$ et 10 Hz; 5 à 5.82 (4H) M. **5m**: IR: 3400, 3020, 2220, 1670. RMN: 1.53 à 1.78 (4H) M; 1.78 à 2.10 (2H) M; 1.89 et 1.95 (3H) 2d, $J = 1.5$ Hz; 2.25 et 2.44 (2H) 2d élargis; 5.10 à 6.20 (4H) M.

Transposition d'oxy-Cope des alcools **5**

Reflux dans le diglyme. L'alcool (0.04 mole) est dissous dans 40 ml de diglyme. La solution est portée rapidement à reflux et l'évolution de la réaction suivie par spectrographie IR (disparition du ν_{OH}). Quand tout l'alcool est transposé, le mélange refroidi est versé dans 200 ml d'éther; la phase éthérée est lavée 5 à 7 fois avec des portions d'eau de 15-20 ml, puis elle est séchée. Le composé carbonylé **6** est soit chromatographié sur colonne de silice (éluant: éther de pétrole-éther 90/10), soit distillé sous vide. Les isomères *Z* et *E* des aldéhydes **6a**, **6b**, **6c**, **6j** et de la cétone **6d** sont séparables par CPV (QF1, 3m, 165°). Les aldéhydes **6a**, **6b**, **6c**, **6j** présentent des spectres IR très voisins. Nous donnons à titre d'exemple la description complète des deux aldéhydes isomères **6a**: $E_{10,4} = 32^\circ$; IR: 3280, 3000, 2700, 2080, 1720, 1630, identique pour les deux isomères; RMN: isomère *Z*: 1.30 à 2.50 (6H) M; 1.80 (3H) M; 2.96 (1H) s; 5.62 (1H) t, $J = 7$ Hz; 9.68 (1H) t, $J = 2$ Hz; isomère *E*: 1.40 à 2.50 (6H) M; 1.71 (3H) s élargi; 2.57 (1H) s; 5.73 (1H) t, $J = 7$ Hz; 9.68 (1H) t, $J = 2$ Hz. Masse: m/e (%): 136 M⁺ (2); 91 (100), identique pour les deux isomères; Analyse effectuée sur le mélange d'isomères *Z* et *E*; $C_{6}H_{10}O$: Calc.: C, 79.34; H, 8.90. Tr.: C, 79.76; H, 8.94%.

Nous décrivons ci-dessous les spectres de RMN des aldéhydes **6b**, **6c** et **6j** (leurs spectres de masse vérifient la masse moléculaire). **6b**: $E_{10,2} = 65^\circ$; isomère *Z*: 0.91 (3H) d déformé; 1.30 à 2.50 (5H) M; 1.82 (3H) s; 2.97 (1H) s; 5.62 (1H) t déformé, $J = 7$ Hz; 9.65 (1H) t, $J = 2$ Hz; isomère *E*: 0.92 (3H) d déformé; 1.3 à 2.50 (5H) M; 1.72 (3H) s; 2.60 (1H) s; 5.87 (1H) t déformé, $J = 7$ Hz; 9.63 (1H) t, $J = 2$ Hz. **6c**: $E_{10,4} = 48^\circ$; isomère *Z*: 1.02 (3H) d, $J = 7$ Hz; 1.0 à 2.4 (5H) M; 1.75 (3H) s; 2.95 (1H) s; 5.58 (1H) t élargi, $J = 7$ Hz; 9.50 (1H) d, $J = 2$ Hz. Isomère *E*: 1.08 (3H) d, $J = 7$ Hz; 1.0 à 2.5 (5H) M; 1.72 (3H) s; 2.55 (1H) s; 5.78 (1H) t élargi, $J = 7$ Hz; 9.52 (1H) d, $J = 2$ Hz. **6j**: mélange des isomères *Z* et *E*: 1.42 à 2.60 (6H) M; 2.80 et 3.15 (1H) 2d, $J = 3$ Hz; 5.20 à 6.50 (2H) M; 9.80 (1H) s élargi. **6d**: $E_{10,2} = 67^\circ$; IR: 3280, 3005, 2800, 1715, 1625; identique pour les deux isomères *Z* et *E*. RMN: isomère *Z*: 1.40 à 2.50 (6H) M; 1.78 (3H) s; 2.0 (3H) s; 2.95 (1H) s; 5.60 (1H) t, $J = 7$ Hz. Isomère *E*: 1.5 à 2.50 (6H) M; 1.70 (3H) s; 2.0 (3H) s; 2.60 (1H) s; 5.72 (1H) t, $J = 7$ Hz. Masse: m/e (%): 150 M⁺ (2); 91 (100). **6b**: déjà décrite; isomère *Z*: absence dans le spectre de RMN du singulet à 2.50 ppm.

Distillation au travers d'un four à haute température. L'alcool est distillé à travers une colonne de 30 cm garnie de serpentins de verre et chauffée par un four incliné à 45°. L'extrémité du four est reliée à un réfrigérant puis à un ballon récepteur plongé dans un bain de glace. L'ensemble est placé sous vide (15 mm) et l'alcool distillé lentement (voir partie théorique). Dans le cas des alcools **5l** et **5m**, le mélange des cétones **6** et **8** obtenu a été fractionné par chromatographie sur plaque de silice (éluant: éther-éther de pétrole 30/70). Les cétones **6f** et **8f** sont décrites ci-dessus; **6f** obtenue par oxy-Cope est l'isomère *E* pur comme le montre le spectre de RMN dans lequel ne figure pas le singulet à 3.06 ppm.

6m: IR: 3280, 3020, 2100, 1710, 1635. RMN: 1.05 (3H) d, $J = 7$ Hz; 2.81 (1H) d, $J = 2$ Hz; 1.30 à 2.60 (10H) M; 5.72 (1H) d × d, $J = 16$ et 2 Hz; 6.13 (1H) d × d, $J = 16$ et 8 Hz. **8m**: IR: 3020, 1945, 1710, 1635. RMN: 1.82 (3H) d, $J = 6$ Hz; 1.40 à 2.64 (9H) M; 5.20 à 5.91 (4H) M.

Hydrogénéation de **6a**

1 g d'aldéhyde **6a** dissous dans 20 ml d'acétate d'éthyle anhydre est hydrogéné à pression atmosphérique en utilisant 100 mg de Pd/C 5% jusqu'à fin de l'absorption de H_2 . L'évaporation du solvant laisse 1 g d'aldéhyde **10** purifié par CPV (Carbowax 20M 10%; 3 m; 180°). IR: 2710, 1730; RMN: 0.85 (6H) M; 1.25 (9H) M; 2.30 (2H) t perturbé, $J = 7$ Hz; 9.72 (1H) t, $J = 1.5$ Hz. Masse: m/e (%): 142 (3); 57 (100).

Remerciements—Ce travail a bénéficié de l'aide matérielle de la D.G.R.S.T. Les auteurs remercient vivement le Dr. P. Pesnelle (Sté Roure-Bertrand) qui leur a procuré le méthyl-3 pentène-1 yne-4 ol-3 nécessaire à la préparation de **1a**.

BIBLIOGRAPHIE

- J. P. Dulcere, M. L. Roumestant et J. Gore, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1119 (1974).

- ²M. L. Roumestant, J. P. Dulcere et J. Gore, *Ibid.* 1124 (1974).
³M. Karila, M. L. Capmau et W. Chodkiewicz, *C.R. Acad. Sci. 269*, 342 (1969); *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3371 (1973).
⁴C. Lumbroso et P. Maitte, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1049 (1965).
⁵J. Munch-Petersen, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 471 (1966); ⁶L. Mandell et J. M. Brodmann, *J. Org. Chem.* 31, 591 (1966).
⁷J. L. Moreau, Y. Frangin et M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 4511 (1970).
⁸O. Eisenstein, J. M. Lefour, C. Minot, N'guyen Trong Anh et G. Soussan, *C.R. Acad. Sci. 274*, 1310 (1972).
⁹J. I. Braumann et L. K. Blair, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 6561 (1968);
¹⁰J. R. Grundwell et J. F. Sebastian, *Tetrahedron* 27, 4387 (1971).
¹¹J. A. Berson, E. J. Walsh, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 4729, 4730, 4732 (1968) et références citées; ¹²A. Viola, A. J. Padilla, D. M. Lennox, A. Hecht et R. J. Proverb, *Chem. Comm.* 491 (1974) et références citées.
¹³R. W. Thies et J. E. Billigmeier, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 200 (1974) et références citées.
¹⁴D. A. Evans et A. M. Golob, *Ibid.* 97, 4765 (1975).
¹⁵A. Viola et J. H. Mac Millan, *Ibid.* 90, 6141 (1968) et références citées.
¹⁶M. Julia, S. Julia, B. Stalla-Bourdillon et C. Descoins, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2533 (1964).
¹⁷J. I. De Graw et J. Otto-Rodin, *J. Org. Chem.* 36, 2902 (1971).