

SYNTHÈSE DE MONODIOXOLANNES DE DICÉTONES-1,4 ET DE DICÉTONES-1,4 AU MOYEN DES ANHYDRIDES MIXTES CARBOXYLIQUES ET CARBONIQUES: APPLICATION À LA PRÉPARATION DE LA DIHYDROJASMONE, DE LA Z-JASMONE ET DE LA DÉHYDROJASMONE

J.-L. MOREAU, R. COUFFIGNAL* et R. AROUS-CHTARA

Laboratoire de Synthèse Organométallique, Université Pierre et Marie Curie. Bâtiment F, 4, Place Jussieu, 75230 Paris Cédex 05, France

(Received in France 30 June 1979)

Abstract Levulinic acid **1** is easily converted by two steps into mixed carboxylic and carbonic anhydride **3** which reacts with the organolithium reagent issued from trimethylsilyl esters. Monoethylene acetal of 1,4-diketones **4** can be prepared; it is also possible to obtain 1,4-diketones **5** in one step by hot acid hydrolysis. The preparation of the dihydrojasmonone **6d**, Z-jasmonone **6e** and dehydrojasmonone **6f** shows the efficiency of the process.

Les dicétones-1,4 ont fait l'objet de nombreux travaux et les diverses voies d'accès à ces composés sont rappelées dans plusieurs mises au point.¹⁻⁴ Intermédiaires de synthèse de nombreux produits naturels, les dicétones-1,4 intéressent entre autres l'industrie des parfums et l'industrie alimentaire⁵: c'est la raison pour laquelle il existe une demande continue concernant l'affinement et l'efficacité des procédés synthétiques.

Parmi les très nombreuses méthodes de préparation, plusieurs s'adressent au départ à l'acide lévulique **1**, produit commercial peu coûteux, qui permet l'introduction de l'enchaînement **2** en une seule étape; ceci a été réalisé de diverses manières à partir de dérivés de l'acide **1** dont la fonction cétonique est protégée.⁵⁻¹³ Par ailleurs, le "chlorure de lévulyle", inconnu,³ ne peut être utilisé dans ce type de réaction; tout au plus pouvons-nous signaler l'emploi avec succès et en série aromatique, de son équivalent, la γ -chloro- γ -valérolactone, utilisée dans une réaction de Friedel et Crafts;¹⁴ toutefois ce procédé n'a pu être étendu jusqu'ici à la série aliphatique.³

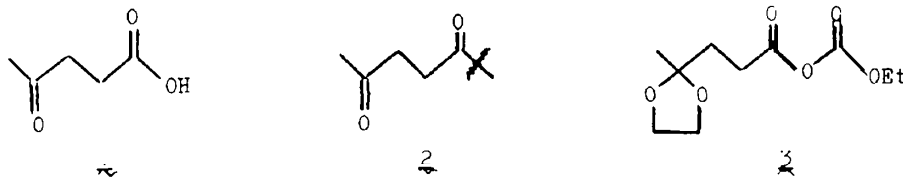
Poursuivant notre étude sur l'acylation au moyen des anhydrides carboxyliques et carboniques,¹⁵⁻¹⁸

effet, comme les anhydrides mixtes classiques vis-à-vis des énolates lithiés d'esters de triméthylsilyle.^{15,16} Il résulte de notre travail une méthode simple et rapide de synthèse de monodioxolannes de dicétones-1,4 **4** et par conséquent de dicétones-1,4 **5** (Schéma 1). Rappelons que l'anhydride mixte **3**, opposé aux dérivés organocadmiens, conduit à des dioxocanne-1,4 ones-5 et non aux dicétones **5** normalement attendues.¹⁹

Les synthèses de la dihydrojasmonone **6d**, de la Z-jasmonone **6e** et de la déhydrojasmonone **6f** montrent l'efficacité de la méthode proposée; ainsi, par exemple, le composé **6d** a été préparé en quatre étapes à partir de l'acide lévulique **1** avec un rendement global de 54 %.

Préparation des monodioxolannes de dicétones-1,4 **4** et des dicétones-1,4 **5**

L'intermédiaire-clef de la synthèse de ces composés est l'anhydride mixte **3**. L'acide lévulique **1** est estérifié et acétalisé par l'éthylène glycol en présence d'acide para-toluène sulfonique;⁵ le produit résultant, traité par la potasse, puis par un acide fort, fournit le dioxolanne acide **7** avec un rendement de 93 %, à l'état



nous avons observé que le dioxolanne anhydride mixte **3**, aisément préparé en deux étapes à partir de l'acide lévulique **1**, pouvait avantageusement remplacer le "chlorure de lévulyle" comme agent d'acylation des carbanions usuels. L'intermédiaire **3** se comporte, en

brut. Le spectre de RMN de ce composé est tout à fait convenable et le produit peut être utilisé tel quel pour les synthèses ultérieures. La distillation de cet acide semble même le modifier partiellement et le rendement est abaissé à 75 %. Le dioxolanne acide **7** est ensuite

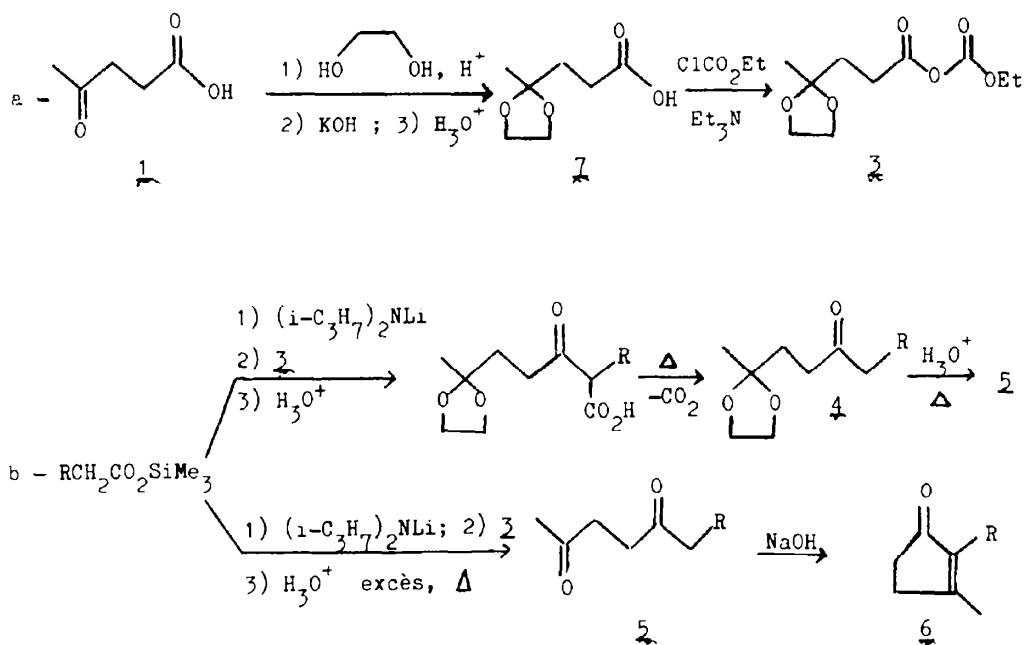
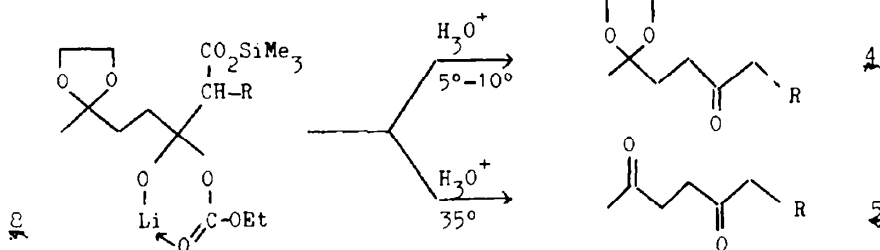


Schéma 1

transformé en dioxolane anhydride mixte 3, avec un rendement quantitatif, selon le procédé habituel.^{15, 20, 21}

nel 8,



L'acylation des énolates lithiés issus des esters de triméthylsilyle par l'anhydride 3 conduit selon toute vraisemblance à l'intermédiaire réactionnel 8, dont le traitement ultérieur offre, au choix, les deux possibilités suivantes:

—l'hydrolyse acide à 5-10 fournit les monodioxolanes de dicétones-1,4 4

—l'hydrolyse acide au reflux de l'éther conduit directement aux dicétones-1,4 5.

Cette dernière opération est particulièrement intéressante lorsque le produit désiré est la dicétone 5; c'est ainsi que nous avons obtenu, en une étape à partir du composé 3, l'undécanedione-2,5 5d et l'undécène-8 dione-2,5 5f avec des rendements respectifs de 73%, et 70%, par rapport au produit 3.

Préparation de la dihydrojasmonone 6d, de la Z-jasmonone 6e et de la déhydrojasmonone 6f

Les dicétones 5d et 5f ci-dessus sont cyclisées en milieu basique selon le procédé classique. Elles

conduisent à la dihydrojasmonone 6d et à la déhydrojasmonone 6f. La semi-hydrogénation de l'undécène-8 dione-2,5 5f fournit la Z-undécène-8 dione-2,5 5e (Rdt > 90%), qui, cyclisée, donne la Z-jasmonone 6e.

Les spectres IR et de RMN des cyclopenténones 6d-f sont en accord avec les données de la littérature.^{6, 22, 23} La géométrie Z de la double liaison $-CH=CH-$ de la Z-jasmonone 6e est attribuée par comparaison avec les résultats décrits.²⁴⁻²⁵

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres IR des produits ont été enregistrés sur appareil Perkin-Elmer 257 et les spectres de résonance protonique sur appareil Perkin-Elmer R-12 (Solvant: CCl_4 , sauf indication contraire; référence interne: TMS). Les déplacements chimiques δ sont données en ppm. L'analyse élémentaire des composés 4, 5 et 6 décrits a donné, pour les éléments carbone et hydrogène, des résultats dans les limites de $\pm 0.3\%$, par rapport aux valeurs calculées.

Préparation des esters de triméthylsilyle $RCH_2COOSiMe_3$

Quelques acides utilisés pour la synthèse de ces esters sont commerciaux (acides acétique, isovalérique et heptanoïque), l'acide méthyl-3 pentène-4 oïque est préparé à partir de l'alcool crotlylique et de l'orthoacétate d'éthyle par réarrangement de Claisen^{16,26}, enfin, la synthèse malonique effectuée à partir du bromo-1 pentyne-2, a fourni l'acide heptyne-4 oïque.

Les esters de triméthylsilyle correspondants sont obtenus suivant la technique de Itienne²⁷ (rendements $\geq 90\%$) par chauffage à reflux, au sein de l'éther anhydre, des acides avec le chlorotriméthylsilane en présence de pyridine. Après filtration du chlorhydrate, les esters sont purifiés par distillation.

$CH_3CO_2SiMe_3$ Eb = 103 °C; Lit.²⁷ Eb = 103,5 °C.

$(CH_3)_2CHCH_2CO_2SiMe_3$ Eb₃₅ = 68 °C.

$CH_2=CHCH(CH_3)CH_2CO_2SiMe_3$ Eb₁₂ = 60 °C.

$n-C_6H_{13}CO_2SiMe_3$ Eb₁₁ = 85-86 °C; Lit.²⁸ 199-200 °C.

$CH_3CH_2C\equiv CCH_2CH_2CO_2SiMe_3$ Eb₁₂ = 97 °C.

Préparation du dioxolanne anhydride mixte carboxylique et carbonique 3

(a) *Estérification et catalyse de l'acide lévulique 1.*⁵ Dans un tricol de 500 ml, on introduit 0,215 mole (25 g) d'acide lévulique 1, 0,806 mole (50 g) de glycol, 200 ml de benzène sec et 0,3 g d'acide para-toluène sulfonique. La réaction est terminée après environ 5 h d'un reflux rapide. Refroidir. Introduire la solution benzénique dans une ampoule à décanter et neutraliser l'acide para-toluène sulfonique par du carbonate de potassium en poudre. Filtrer sur verre fritté, puis chasser le benzène sous le vide de la trompe à eau. On obtient 41 g d'ester brut $CH_3C(CH_3)(COOCH_2CH_2OH)$.



RMN: 1,28 (s, 3 H, CH_3); 1,75-2,55 (m, 4 H, $-CCH_2CH_2C-$); 3,3-4 (m, 1 H, OH); 3,5-4,3 (m, 4 H, $-COOCH_2CH_2O-$); 3,90 (s, 4 H, $-OCH_2CH_2O-$).

(b) *Préparation du dioxolanne acide 7.* Dans un tricol de un litre, dissoudre 0,216 mole (12,1 g) de potasse en pastilles dans 150 ml d'eau. Introduire à température ambiante les 41 g d'ester précédemment préparés et agiter une 0,5 h à 25 °, puis porter à 70-75 ° pendant 0,5 h et refroidir. On obtient ainsi le sel $CH_3C(CH_3)CH_2COOK$ en solution aqueuse. RMN



(solution dans D_2O , référence TMS): 1,38 (s, 3 H, CH_3);

1,73-2,41 (m, 4 H, $-CCH_2CH_2CO_2-$); 4,04 (s, 4 H, $-OCH_2CH_2O-$).

Ce sel est traité à 0°-3° par 0,216 mole (18 ml) d'une solution d'acide chlorhydrique pur dilué dans 180 ml d'eau de la manière suivante: on introduit, dans le tricol d'un litre contenant la solution aqueuse de sel, 100 ml de chloroforme, puis l'on additionne goutte à goutte environ 175 ml de la solution diluée d'acide chlorhydrique. Lorsque cela est fait, la couche chloroformique est séparée de la couche aqueuse au moyen d'une ampoule à décanter. La couche aqueuse restante est alors acidifiée progressivement en agitant et en plusieurs fois par le reste de la solution d'acide diluée et extraite au chloroforme après chaque addition d'acide minéral. Cette opération type est répétée sept fois, la quantité de chloroforme utilisé à chaque opération ayant un volume de 50 ml.

Les couches chloroformiques, rassemblées, sont lavées une fois par une solution de 30 ml d'eau saturée en chlorure de sodium, puis séchées sur sulfate de magnésium. Le chloroforme chassé sous vide, on récupère 32 g du dioxolanne acide 7 $CH_3C(CH_3)CH_2CO_2H$ Eb₁₁ = 95 °C (Rdt brut:



93%), RMN: 1,27 (s, 3 H, CH_3); 1,77-2,50 (m, 4 H,



$-CCH_2CH_2C-$); 3,87 (s, 4 H, OCH_2CH_2O); 11,05 (s, 1 H, OH).

(c) *Préparation de l'anhydride mixte 3.* Dans un tricol de 250 ml, on introduit 8 g (0,05 mole) de l'acide 7, 60 ml de THF anhydre et 5,6 g de triéthylamine. Le milieu est alors porté à environ -20 °C et une solution de 6,0 g de chloroformate d'éthyle dilué dans 60 ml de THF est ajoutée goutte à goutte en maintenant la température vers 0 °C. Après quelques heures d'agitation vigoureuse, le précipité est filtré et lavé avec un peu de THF. Le solvant est éliminé sous vide et l'anhydride 3 est ainsi utilisé (Rdt quantitatif). RMN: 1,28 (s, 3 H, CH_3);

1,37 (t, 3 H, CH_3); 1,85-2,70 (m, 4 H, $-CCH_2CH_2C-$); 3,90 (s, 4 H, $-OCH_2CH_2O-$); 4,27 (q, 2 H, CH_2).

Préparation des monodioxolannes de dicétones-1,4 4

Méthode générale. L'ester de triméthylsilyle (0,08 mole) est ajouté goutte à goutte, à -60 °, à une solution étherée de diisopropylamide de lithium (0,08 mole) préparé selon le procédé habituel à partir du butyllithium (0,08 mole) et de la diisopropylamine (0,08 mole). Le dioxolanne anhydride mixte 3 précédemment préparé (0,05 mole), dilué dans 15 ml d'éther, est additionné goutte à goutte en maintenant la température à -60 °C. Après 18 h d'agitation à la même température, le milieu réactionnel est progressivement réchauffé à 20 °C en deux heures environ. L'hydrolyse est effectuée par de l'eau glacée acidifiée par 10 ml d'acide chlorhydrique pur. Après extraction à l'éther, séchage sur sulfate de magnésium et évaporation du solvant d'extraction, on effectue une première distillation rapide sous grand vide. Une rectification plus fine fournit le monodioxolanne de la dicétone-1,4 4. Les rendements obtenus n'ont pas été optimisés. Il est possible de supprimer les 18 heures d'agitation à -60 °; un essai a été réalisé dans ce sens, le composé 4b est alors préparé avec un rendement de 60%.

Caractéristiques des monodioxolannes de dicétones 1,4 4. Ces composés présentent une absorption IR vers 1710 cm^{-1} ($\nu > C=O$) et vers 1050 cm^{-1} (caractéristique de la fonction cétal)²⁹ et, en RMN, deux singulets vers 3,85 ppm et 1,25 ppm dus au groupe



4a: R = H Eb_{11mm} = 88-90 °C; Rdt = 49%; Tr: C = 60,84; H = 8,80. Calc. pour $C_8H_{14}O_3$: C = 60,74; H = 8,92%. RMN: 1,24 (s, 3 H); 1,70-2,50 (m, 4 H); 2,09 (s, 3 H); 3,87 (s, 4 H). IR: 1713, 1050 cm^{-1} .

4b: R = $(CH_3)_2CH$ Eb_{13mm} = 128-130 °C; Rdt = 70%; Tr: C = 65,81; H = 10,06. Calc. pour $C_{11}H_{20}O_3$: C = 65,97; H = 10,07%. RMN: 0,91 (d, 6 H, $(CH_3)_2CH$); 1,23 (s, 3 H); 1,70-2,70 (m, 7 H, $CH_2CH_2COCH_2CH_2$); 3,86 (s, 4 H). IR: 1710, 1040 cm^{-1} .

4c: R = $CH_2=CHCH(CH_3)$ Eb_{13mm} = 67-68 °C; Rdt = 60%; Tr: C = 67,90; H = 9,32. Calc. pour $C_{12}H_{20}O_3$: C = 67,89; H = 9,50%. RMN: 0,98 (d, J = 5,8 Hz, 3 H, CH_3CH); 1,23 (s, 3 H); 1,60-2,85 (m, 7 H, $CH_2CH_2COCH_2CH_2$); 3,85 (s, 4 H); 4,75-5,12 (m, 2 H, $CH=$); 5,5-6,1 (m, 1 H, $CH=$). IR: 3064, 1710, 1640, 1040 cm^{-1} .

4d: R = $n-C_6H_{13}$ Eb_{0,5mm} = 92-95 °C; Rdt = 70%; Tr: C = 68,45; H = 10,53. Calc. pour $C_{17}H_{32}O_3$: C = 68,38; H = 10,59%. RMN: 0,89 (t, J = 5,5 Hz, 3 H, CH_3CH_2); 1,24 (s, 3 H); 1,1-1,6 (m, 8 H, $(CH_2)_4$); 1,75-2,50 (m, 6 H, $CH_2CH_2COCH_2$); 3,84 (s, 4 H). IR: 1714, 1045 cm^{-1} .

4f: R = $CH_3CH_2C\equiv CCH_2$ Eb_{0,1mm} = 105-108 °C; Rdt = 58%; Tr: C = 69,38; H = 8,95. Calc. pour $C_{13}H_{20}O_3$: C = 69,61; H = 8,99%. RMN: 1,09 (t, J = 7 Hz, 3 H); 1,25 (s, 3 H); 1,65-2,65 (m, 10 H); 3,87 (s, 4 H). IR: 2210 (très faible), 1710, 1050 cm^{-1} .

Préparation des dicétones-1,4 (5)

On peut obtenir ces composés de deux façons:

(a) *Hydrolyse acide des monodioxolannes de dicétones-1,4*

(4) 0,02 mole de composé **4**. 1,5 ml d'acide sulfurique concentré, 12 ml d'eau et 12 ml d'acétone sont portés pendant 4 h à 40–45 °C. Après extraction à l'éther, lavage à l'eau saturée en NaCl et séchage sur sulfate de magnésium, la dicétone-1,4 **5** est distillée.

(b) *Synthèse directe des dicétones 5d et 5f*. Nous donnons le mode opératoire type à propos de la synthèse de l'undécanedione-2,5 **5d**. On opère à partir de 0,2 mole d'heptanoate de triméthylsilyle et de 0,125 mole du dioxolanne anhydride **3** de la même façon que pour la préparation des composés **4**, ceci jusqu'au moment de l'hydrolyse. Cette dernière est effectuée dans le ballon réactionnel entre –10 et 0 °C par 40 ml d'acide chlorhydrique dilués dans 100 ml d'eau, on ajoute à nouveau 15 ml d'acide chlorhydrique pur et l'on chauffe à 30 °C pendant 3,5 h. La phase organique est alors extraite à l'éther et séchée sur sulfate de magnésium. L'éther chassé, la purification de l'undécanedione-2,4 est effectuée en deux temps: une première distillation rapide sous grand vide (~0,1 mm Hg) favorise la décarboxylation de l'acide dicétonique $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{H}$ intermédiaire qui conduit à l'undécanedione-2,4 souillée, entre autres, de l'excès d'acide heptanoïque utilisé au départ sous forme de l'estér de triméthylsilyle. Ce mélange organique est dilué dans l'éther et traité par une solution aqueuse de carbonate de potassium jusqu'à cessation de dégagement de CO_2 . Cette phase étherée est lavée jusqu'à pH = 7, puis séchée sur sulfate de magnésium. L'éther est alors chassé sous vide, et l'undécanedione-2,4 distille à $E_{b,0,2} = 59-62$ (16 g, Rdt = 73%).

L'undécyne-8 dione-2,5 **5f** est obtenue suivant le même mode opératoire (Rdt 70%).

La Z-undécène-8 dione-2,5 **5e** a été préparée par semi-hydrogénation de la dicétone acétylénique **5f** selon le procédé usuel.

(c) *Caractéristiques des dicétones (5)*. Ces composés présentent une absorption IR vers 1710 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$) et, en RMN, deux singulets vers 2,10 ppm et 2,60 ppm caractéristiques de l'enchaînement $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CO}$.

5a: R = H. $E_{b,12\text{mm}} = 75-76$ °C; Rdt = 70%. Tr: C = 63,02; H = 8,90. Calc. pour $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$: C = 63,13; H = 8,83%. RMN: 2,15 (s, 6 H); 2,62 (s, 4 H). IR: 1710 cm^{-1} .

5b: R = $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$. $E_{b,13\text{mm}} = 98-100$ °C; Rdt = 89%. Tr: C = 69,20; H = 10,29. Calc. pour $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$: C = 69,19; H = 10,32%. RMN: 0,90 (d, 6 H, $(\text{CH}_3)_2$); 2,12 (s, 3 H); 2,10–2,40 (m, 3 H, COCH_2CH); 2,56 (s, 4 H). IR: 1710 cm^{-1} .

5c: R = $\text{CH}_2 = \text{CHCH}(\text{CH}_3)$. $E_{b,11\text{mm}} = 115-116$ °C; Rdt = 87%. Tr: C = 71,44; H = 9,70. Calc. pour $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$: C = 71,39; H = 9,59%. RMN: 1,0 (d, J = 6,0 Hz, 3 H, CH_3CH); 2,13 (s, 3 H); 2,58 (s, 4 H); 2,3–2,7 (m, 3 H, COCH_2CH); 4,78–5,20 (m, 2 H, $\text{CH}_2 =$); 5,50–6,10 (m, 1 H, $\text{CH} =$). IR: 3065, 1710, 1640 cm^{-1} .

5d: R = n-C₄H₉. $E_{b,0,2\text{mm}} = 59-62$ °C; Rdt 87%. Tr: C = 71,62; H = 10,83. Calc. pour $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$: C = 71,69; H = 10,94%. RMN: 0,88 (t, J = 5,1 Hz, 3 H, CH_3CH_2); 1,1–1,7 (m, 8 H, $(\text{CH}_2)_3$); 2,10 (s, 3 H); 2,37 (t, J = 6,8 Hz, 2 H, COCH_2CH_2); 2,58 (s, 4 H). IR: 1710 cm^{-1} .

5e: R = (Z)– $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH} = \text{CHCH}_2$. $E_{b,0,5\text{mm}} = 78-81$ °C; Rdt = 92%. Tr: C = 72,55; H = 10,04. Calc. pour $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$: C = 72,49; H = 9,96%. RMN: 0,97 (t, J = 7,2 Hz, 3 H, CH_3CH_2); 1,5–2,4 (m, 6 H); 2,12 (s, 3 H); 2,58 (s, 4 H). IR: 1710, 1630 cm^{-1} .

5f: R = $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CCH}_2$. $E_{b,15\text{mm}} = 86-88$ °C; Rdt 90%. Tr: C = 73,18; H = 8,95. Calc. pour $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$: C = 73,30; H = 8,95%. RMN: 1,08 (t, J = 7,6 Hz, 3 H, CH_3CH_2); 2,12 (s, 3 H); 1,8–2,7 (m, 6 H, $\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CCH}_2$); 2,60 (s, 4 H). IR: 2215 (très faible), 1710 cm^{-1} .

Préparation des cyclopentenones 6d-f. Elle est réalisée selon la méthode classique par traitement basique des dicétones **5d-f**: à titre d'exemple nous rappelons la préparation de la dihydrojasmone **6d** dans un tricol de 500 cm^3 , on introduit 1,8 g de soude en pastilles, 40 ml d'eau distille, 150 ml d'alcool méthylique et 15,9 g (0,086 mole) d'undécanedione-2,4. Le mélange est chauffé à reflux pendant 6 heures, refroidi, puis

acidifié par 4 ml d'HCl pur. On ajoute de l'eau et extrait à l'éther. La phase organique est ensuite lavée jusqu'à pH = 7 par une solution saturée en chlorure de sodium, puis séchée sur sulfate de magnésium. Après évaporation du solvant, la dihydrojasmone **6d** distille à $E_{b,0,2} = 48-52$ °C; Rdt: 80%. Rdt/acide lévulique = 54%. Tr: C = 79,38; H = 10,90. Calc. pour $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$: C = 79,46; H = 10,92%. RMN: 0,90 (t, J = 5,1 Hz, 3 H); 1,29 (massif, 6 H, $(\text{CH}_2)_3$); 2,04 (s, 3 H,

$>\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$); 2,0 → 2,6 (massif, 6 H). IR: $\nu_{\text{C=O}}$ = 1706 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C=C}}$ = 1654 cm^{-1} . Z-jasmone **6e**: $E_{b,2} = 127-130$ °C; Rdt: 82%. Tr: C = 80,31; H = 9,88. Calc. pour $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$: C = 80,44; H = 9,83%. RMN: 0,98 (t, J = 7,5 Hz, 3 H, CH_3CH_2); 2,07 (s, 3 H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$); 2–2,5 (m, 6 H); 2,90 (d, J = 5,5 Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$); 5,2–5,3 (m, 2 H, $\text{CH}=\text{CH}$). IR: 1695, 1645 cm^{-1} .

Dehydrojasmone **6f**: $E_{b,2} = 78-81$ °C; Rdt: 80%. Tr: C = 81,38; H = 8,84. Calc. pour $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$: C = 81,44; H = 8,70%. RMN: 1,10 (t, J = 7,5 Hz, 3 H, CH_3CH_2); 1,9–2,6 (m, 6 H); 2,20 (s, 3 H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$); 2,98 (s, 2 H, $\text{CH}_2\text{C} \equiv \text{C}$). IR: 2210 (très faible), 1696, 1645 cm^{-1} .

Les cyclopentenones **6e** et **6f** ont été purifiées par CLHP préparative sur colonne de silice H60; solvant: éther; éther de pétrole (40/60).

BIBLIOGRAPHIE

- ¹R. A. Ellison, *Synthesis* 397 (1973).
- ²T. L. Ho, *Synth. Commun.* 265 (1974).
- ³S. Nimgirawath, E. Ritchie et W. C. Taylor, *Aust. J. Chem.* **29**, 339 (1976).
- ⁴G. Rio et A. Lecas-Nawrocka, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 317 (1976).
- ⁵J. A. Bulat et H. J. Liu, *Can. J. Chem.* **54**, 3869 (1976); et références citées.
- ⁶M. Bogavac, H. Lapin, V. Arsenijevic et A. Horeau, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 4437 (1969).
- ⁷H. C. Ho, T. L. Ho et C. M. Wong, *Can. J. Chem.* **50**, 2718 (1972).
- ⁸R. D. Clark, L. G. Kozar et C. H. Heathcock, *Synth. Commun.* 1 (1975).
- ⁹T. Sakan, Y. Mori et T. Yamazaki, *Chem. Letters* 713 (1973).
- ¹⁰M. Araki, S. Sakata, H. Takei et T. Mukaiyama, *Bull. Chem. Soc. Japan* **47**, 1777 (1974).
- ¹¹P. McCurry Jr et R. K. Singh, *J. Org. Chem.* **39**, 2316 (1974).
- ¹²T. Wakamatsu, K. Akasaka et Y. Ban, *Tetrahedron Letters* 3883 (1974).
- ¹³T. Shioiri et Y. Hamada, *J. Org. Chem.* **43**, 3631 (1978).
- ¹⁴J. H. Helberger, *Justus Liebig's Ann. Chem.* **522**, 269 (1936).
- ¹⁵R. Couffignal et J.-L. Moreau, *J. Organometal. Chem.* **127**, C65 (1977).
- ¹⁶R. Couffignal et J.-L. Moreau, *Tetrahedron Letters* 3713 (1978).
- ¹⁷C. Goasdoué et R. Couffignal, *Tetrahedron Letters*, 1585 (1979).
- ¹⁸C. Goasdoué et R. Couffignal, *Synthesis* 954 (1979).
- ¹⁹R. A. Le Mahieu, *J. Org. Chem.* **32**, 4149 (1967).
- ²⁰D. S. Tarbell et J. A. Price, *Ibid.* **22**, 245 (1957).
- ²¹G. Bram et M. Vilkas, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 945 (1964).
- ²²G. Bucchi et H. Wuest, *J. Org. Chem.* **31**, 977 (1966).
- ²³M. Malacria et M. L. Roumestant, *Tetrahedron* **33**, 2813 (1977).
- ²⁴K. Shishido, Y. Kawashima et C. Ishida, *Perfumery Essent. Oil Record* **57**, 364 (1968); *Chem. Abstr.* **65**, 8773 (1966).
- ²⁵P. M. Curry Jr et K. Abe, *Tetrahedron Lett.* 1387 (1974).
- ²⁶V. Jäger et H. J. Gunther, *Ibid.* 2543 (1977).
- ²⁷Y. Etienne, *Compt. Rend. Acad. Sci.* **235**, 966 (1952).
- ²⁸B. A. Bolotov, T. V. Orlova, N. P. Kharitonov, N. N. Shenberg, E. A. Batyaev et N. P. Usacheva, *Zh. Obshch. Khim.* **40**, 823 (1970); *J. Gen. Chem. USSR* **40**, 802 (1970).
- ²⁹A. Takeda, H. Hositsima et S. Torii, *Bull. Chem. Soc. Japan* **39**, 1354 (1966).