

SYNTÈSE 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 Cedex 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 dihydrojasmone **6d**, Z-jasmone **6e** and dehydrojasmone **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 levulique **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

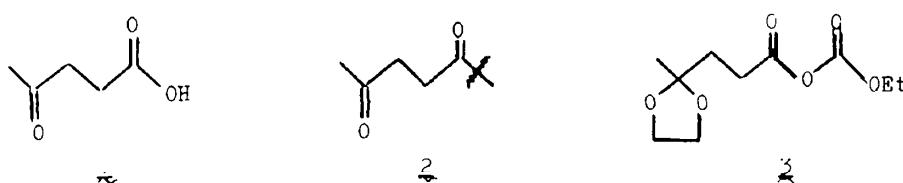
Poursuivant notre étude sur l'acylation au moyen des anhydrides carboxyliques et carboniques,¹⁵⁻¹⁸

effet, comme les anhydrides mixtes classiques vis-à-vis des énolates lithiés d'esters de trimethylsilyle.^{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 organocadmien, conduit à des dioxocanne-1,4 ones-5 et non aux dicétones **5** normalement attendues.¹⁹

Les synthèses de la dihydrojasmone **6d**, de la Z-jasmone **6e** et de la déhydrojasmone **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 levulique **1** avec un rendement global de 54%.

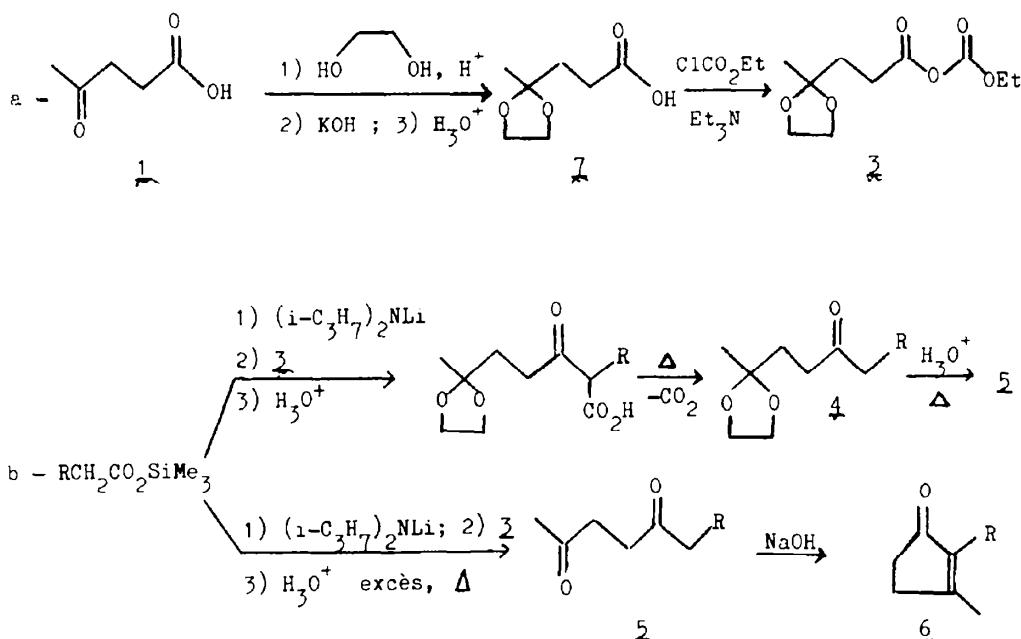
Préparation des monodioxolannes de dicétones-1,4 **4** et des dicétones-1,4 **5**

L'intermédiaire-clé de la synthèse de ces composés est l'anhydride mixte **3**. L'acide levulique **1** est estérifié et acétalisé par l'éthyléneglycol 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



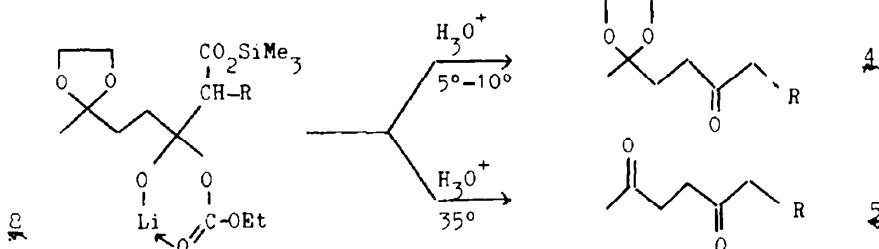
nous avons observé que le dioxolanne anhydride mixte **3**, aisément préparé en deux étapes à partir de l'acide levulique **1**, pouvait avantageusement remplacer le "chlorure de lévulyle" comme agent d'acylation des carbanions usuels. L'intermédiaire **3** se comporte, en

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



transformé en dioxolanne 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 mono-dioxolannes 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'undecanénone-2,5 5d et l'undécyne-8 dione-2,5 5f avec des rendements respectifs de 73% et 70%, par rapport au produit 3.

Préparation de la dihydrojasmone 6d, de la Z-jasmone 6e et de la déhydrojasmone 6f

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

conduisent à la dihydrojasmone 6d et à la déhydrojasmone 6f. La semi-hydrogénéation de l'undécyne-8 dione-2,5 5f fournit la Z-undécène-8 dione-2,5 5e (Rdt > 90%) qui, cyclisée, donne la Z-jasmone 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-jasmone 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: CCl₄, sauf indication contraire; référence interne: TMS). Les déplacements chimiques δ sont donnés 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 ± 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 crotylique 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 Etienne²⁷ (rendements $\approx 90\%$) 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.

$(CH_3)_2CHCH_2CO_2SiMe_3$ Eb_{3,5} = 68 °C.

$CH_2=CHCH(CH_3)CH_2CO_2SiMe_3$ Eb_{1,2} = 60 °C.

n-C₆H₁₃CO₂SiMe₃ Eb_{1,1} = 85-86 °C; Lit.²⁸ 199-200 °C.

$CH_3CH_2C=CCH_2CH_2CO_2SiMe_3$ Eb_{1,2} = 97 °C.

Préparation du dioxolanne anhydride mixte carboxylique et carbonique 3

(a) *Estérification et cétalisation de l'acide lévulique 1.*⁵ Dans un tricole 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 $CH_3C(CH_2)COOCH_2CH_2OH$.



RMN: 1,28 (s, 3H, CH₃); 1,75-2,55 (m, 4H, $-CCH_2-$); 3,34 (m, 1H, OH); 3,5-4,3 (m, 4H, $-COOCH_2CH_2O-$); 3,90 (s, 4H, $-OCH_2CH_2O-$).

(b) *Préparation du dioxolanne acide 7.* Dans un tricole de 1 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 °C, puis porter à 70-75 °C pendant 0,5 h et refroidir. On obtient ainsi le sel $CH_3C(CH_2)CH_2COOK$ en solution aqueuse. RMN



(solution dans D₂O, référence TMS): 1,38 (s, 3H, CH₃); 1,73-2,41 (m, 4H, $-CCH_2CH_2CO_2-$); 4,04 (s, 4H, $-OCH_2CH_2O-$).

Ce sel est traité à 0°-3° par 0,216 mole (18 ml) d'une solution d'acide chlorohydrique pur dilué dans 180 ml d'eau de la manière suivante: on introduit, dans le tricole 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 dilué 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 $CH_3C(CH_2)CH_2CO_2H$ Eb_{0,1} = 95 °C (Rdt brut:



93%), RMN: 1,27 (s, 3H, CH₃); 1,77-2,50 (m, 4H, $-CCH_2CH_2C-$); 3,87 (s, 4H, $-OCH_2CH_2O-$); 11,05 (s, 1H, OH).

(c) *Préparation de l'anhydride mixte 3.* Dans un tricole 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, 3H, CH₃);

1,37 (t, 3H, CH₃), 1,85-2,70 (m, 4H, $-CCH_2CH_2C-$); 3,90 (s, 4H, $-OCH_2CH_2O-$); 4,27 (q, 2H, CH₂).

Préparation des monodioxolannes de dicétones-1,4 4

Méthode générale. L'ester de triméthylsilyle (0,08 mole) est ajouté goutte à goutte, à -60 °C, 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 1,5 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 °C; 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 ($\nu \geq C=O$) et vers 1050 cm⁻¹ (caractéristique de la fonction cétal) et, en RMN, deux singulets vers 3,85 ppm et 1,25 ppm dus au groupe



4a: R = H Eb_{0,1mm} = 88-90 °C; Rdt = 49%. Tr: C = 60,84; H = 8,80. Calc. pour C₈H₁₄O₃: C = 60,74; H = 8,92%. RMN: 1,24 (s, 3H); 1,70-2,50 (m, 4H); 2,09 (s, 3H); 3,87 (s, 4H). IR: 1713, 1050 cm⁻¹.

4b: R = (CH₃)₂CH. Eb_{0,1mm} = 128-130 °C; Rdt = 70%. Tr: C = 65,81; H = 10,06. Calc. pour C₁₁H₂₀O₃: C = 65,97; H = 10,07%. RMN: 0,91 (d, 6H, (CH₃)₂C); 1,23 (s, 3H); 1,70-2,70 (m, 7H, CH₂CH₂COCH₂CH₂); 3,86 (s, 4H). IR: 1710, 1040 cm⁻¹.

4c: R = CH₂=CHCH(CH₃). Eb_{0,1mm} = 67-68 °C; Rdt = 60%. Tr: C = 67,90; H = 9,32. Calc. pour C₁₁H₂₀O₃: C = 67,89; H = 9,50%. RMN: 0,98 (d, J = 5,8 Hz, 3H, CH₃CH₃); 1,23 (s, 3H); 1,60-2,85 (m, 7H, CH₂CH₂COCH₂CH₂); 3,85 (s, 4H); 4,75-5,12 (m, 2H, CH₂=); 5,5-6,1 (m, 1H, CH=). IR: 3064, 1710, 1640, 1040 cm⁻¹.

4d: R = n-C₆H₁₃. Eb_{0,0,5mm} = 92-95 °C; Rdt = 70%. Tr: C = 68,45; H = 10,53. Calc. pour C₁₁H₂₂O₃: C = 68,38; H = 10,59%. RMN: 0,89 (t, J = 5,5 Hz, 3H, CH₃CH₃CH₂); 1,24 (s, 3H); 1,1-1,6 (m, 8H, (CH₃)₂); 1,75-2,50 (m, 6H, CH₂CH₂COCH₂CH₂); 3,84 (s, 4H). IR: 1714, 1045 cm⁻¹.

4f: R = CH₂CH₂C=CCH₂. Eb_{0,1mm} = 105-108 °C; Rdt = 58%. Tr: C = 69,38; H = 8,95. Calc. pour C₁₃H₂₀O₃: C = 69,61; H = 8,99%. RMN: 1,09 (t, J = 7 Hz, 3H); 1,25 (s, 3H); 1,65-2,65 (m, 10H); 3,87 (s, 4H). 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'undecanedione-2,5 **5d**. On opère à partir de 0.2 mole d'heptanoate de triméthylsilyle et de 0.125 mole du dioxolane 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 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'undecanedione-2,4 est effectuée en deux temps; une première distillation rapide sous grand vide (~0.1 mm Hg) favorise la décarboxylation de l'acide dicetonique $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2\text{C}_9\text{H}_{11}$ intermédiaire qui conduit à l'undecanedione-2,4 souillée, entre autres, de l'excès d'acide heptanoïque utilisé au départ sous forme de l'ester 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 éthérée est lavée jusqu'à pH = 7, puis séchée sur sulfate de magnésium. L'éther est alors chassé sous vide, et l'undecanedione-2,4 distille à $E_{0.02} = 59-62$ (16 g, Rdt = 73%).

L'undécène-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-hydrogénéation de la dicétone acetylénique **5f** selon le procédé usuel.^{24,25}

(c) *Caractéristiques des dicétones (**5**)*. Ces composés présentent une absorption IR vers 1710 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$) 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. $E_{b,2\text{mm}} = 75-76$ °C; Rdt = 70%. Tr: C = 63.02; H = 8.90. Calc. pour $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$: 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 $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$. C = 69.19; H = 10.32%. RMN: 0.90 (d, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 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 = $\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3)$. $E_{b,1\text{mm}} = 115-116$ °C. Rdt = 87%. Tr: C = 71.44; H = 9.70. Calc. pour $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$: C = 71.39; H = 9.59%. RMN: 1.0 (d, J = 6.0 Hz, 3 H, CH_2CH), 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, $\text{CH}_2=\text{}$); 5.50-6.10 (m, 1 H, $\text{CH}=\text{}$). IR: 3065, 1710, 1640 cm^{-1} .

5d: R = n-C₄H₉. $E_{b,0.02\text{mm}} = 59-62$ °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_2CH_2); 1.1-1.7 (m, 8 H, $(\text{CH}_2)_4$); 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)-CH₂CH₂CH=CHCH₂. $E_{b,0.05\text{mm}} = 78-81$ °C. Rdt = 92%. Tr: C = 72.55, H = 10.04. Calc. pour $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$: C = 72.49, H = 9.96%. RMN: 0.97 (t, J = 7.2 Hz, 3 H, CH_2CH_2), 1.5-2.4 (m, 6 H); 2.12 (s, 3 H); 2.58 (s, 4 H). IR: $1710, 1630\text{ cm}^{-1}$.

5f: R = CH₂CH₂C≡CCH₂. $E_{b,13\text{mm}} = 86-88$ °C. Rdt 90%. Tr: C = 73.18; H = 8.95. Calc. pour $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$. C = 73.30; H = 8.95%. RMN: 1.08 (t, J = 7.6 Hz, 3 H, CH_2CH_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 cyclopenténones **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 dihydrojasmine **6d** dans un triclo de 500 cm³, on introduit 1.8 g de soude en pastilles, 40 ml d'eau distillée, 150 ml d'alcool méthylique et 15.9 g (0.086 mole) d'undecanedione-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 dihydrojasmine **6d** distille à $E_{0.02} = 48-52$ °C. Rdt: 80%. Rdt/acide levulique = 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: $\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1706\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1654\text{ cm}^{-1}$. Z-jasmone **6e**. $E_{b,12} = 127-130$ °C; Rdt: 82%. Tr: C = 80.31; H = 9.88. Calc. pour $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$: C = 80.44; H = 9.83%. RMN: 0.98 (t, J = 7.5 Hz, 3 H, CH_3CH_2); 2.07 (s, 3 H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$), 2.2-2.5 (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} .

Dihydrojasmine **6f**. $E_{b,0.2} = 78-81$ °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

- R. A. Ellison, *Synthesis* 397 (1973).
- T. L. Ho, *Synth Commun* 265 (1974).
- S. Nimgirawath, E. Ritchie et W. C. Taylor, *Aust. J. Chem.* 29, 339 (1976).
- G. Rio et A. Lecas-Nawrocka, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 317 (1976).
- J. A. Bulat et H. J. Liu, *Can. J. Chem.* 54, 3869 (1976); et références citées.
- M. Bogavac, H. Lapin, V. Arsenijevic et A. Horeau, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 4437 (1969).
- H. C. Ho, T. L. Ho et C. M. Wong, *Can. J. Chem.* 50, 2718 (1972).
- R. D. Clark, L. G. Kozar et C. H. Heathcock, *Synth. Commun.* 1 (1975).
- T. Sakan, Y. Mori et T. Yamazaki, *Chem. Letters* 713 (1973).
- M. Araki, S. Sakata, H. Takei et T. Mukaiyama, *Bull. Chem. Soc. Japan* 47, 1777 (1974).
- P. McCurry Jr et R. K. Singh, *J. Org. Chem.* 39, 2316 (1974).
- T. Wakamatsu, K. Akasaka et Y. Ban, *Tetrahedron Letters* 3883 (1974).
- T. Shioiri et Y. Hamada, *J. Org. Chem.* 43, 3631 (1978).
- H. Helberger, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 522, 269 (1936).
- R. Couffignal et J.-L. Moreau, *J. Organometal. Chem.* 127, C65 (1977).
- R. Couffignal et J.-L. Moreau, *Tetrahedron Letters* 3713 (1978).
- C. Goasdoué et R. Couffignal, *Tetrahedron Letters*, 1585 (1979).
- C. Goasdoué et R. Couffignal, *Synthesis* 954 (1979).
- R. A. Le Mahieu, *J. Org. Chem.* 32, 4149 (1967).
- D. S. Tarbell et J. A. Price, *Ibid.* 22, 245 (1957).
- G. Bram et M. Vilkas, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 945 (1964).
- G. Buechi et H. Wuest, *J. Org. Chem.* 31, 977 (1966).
- M. Malacria et M. L. Roumestant, *Tetrahedron* 33, 2813 (1977).
- K. Shishido, Y. Kawashima et C. Ishida, *Perfumery Essent. Oil Record* 57, 364 (1968). *Chem. Abstr.* 65, 8773 (1966).
- P. M. Curry Jr. et K. Abe, *Tetrahedron Lett.* 1387 (1974).
- V. Jäger et H. J. Gunther, *Ibid.* 2543 (1977).
- Y. Etienne, *Compt. Rend. Acad. Sci.* 235, 966 (1952).
- B. 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).
- A. Takeda, H. Hosotsuma et S. Torn, *Bull. Chem. Soc. Japan* 39, 1354 (1966).