N° D'ordre 974

50376 1993 115

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de

Docteur en chimie organique et macromoléculaire

par

Mohammed Aziz AJANA

"ACYLATION D'ALCENES MONOSUES ITUES PORTANT UN GROUPEMENT FONCTIONNEL SUR LE SQUELETTE CARBONE SATURE. UTILISATION DES PRODUITS OBTENUS EN SYNTHESE "

Soutenue le 5 Fevrier 1993 devant la commission d'examen

Président et Rapporteur : Mme RUASSE, Directeur de recherches CNRS

Rapporteur:

Mr PORTELLA, Professeur

Examinateurs:

Mr CATTEAU, Professeur

Mr BARBRY, Professeur

Ce travail a été réalisé à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, sous la direction de Monsieur BARBRY, qui m'a fait profiter de ses grandes compétences. Je lui suis très reconnaissant de la bienveillance qu'il a toujours manifestée à mon égard, et les précieux conseils qu'il m'a prodigués m'ont permis de mener à bien ce travail.

Je tiens à remercier Madame RUASSE, Directeur de Recherches au CNRS, d'avoir accepté de juger ce travail et de me faire l'honneur de présider ce jury.

Je suis très reconnaissant à Monsieur PORTELLA, Professeur à l'Université de Reims, d'avoir bien voulu juger ce travail.

Je remercie également Monsieur Jean-Pierre CATTEAU, Professeur à l'Ecole Natinale Superieure de Chimie de Lille, d'avoir accepté d'examiner ce travail et de faire partie de ce jury.

SOMMAIRE

pa	ıg
Introduction4	1
1 ère partie : Acylation d'alcènes (étude bibliographique)	3
I - Mécanisme de la réaction 7	7
II - Rôle du milieu réactionnel8	3
III - Structure des dérivés d'acide utilisés9	}
IV - Structure des alcènes9	}
2ème partie : Acylation des dérivés halogénés, alcools, esters	
ou cétones insaturés 1 2	2
I - Synthèse des matières premières13	3
II - Acylation des alcènes (résultats)15	5
A - Acylation des dérivés halogénés insaturés15	5
B - Acylation des alcénols et de leurs esters insaturés17	7
C - Acylation des cétones insaturées19	3
III - Interprétation des résultats)
A - Structure des produits obtenus)
1 - Cétones conjuguées 9,11 et 13 20	
2 - Cétones non conjuguées 10, 12 et 14 21	1
3 - Diénones21	
B - Discussion	2
Bème partie: Transformation des produits d'acylation24	1
l - Oxydation des cétones insaturées halogénées 25	
II - Réduction des produits d'acylation26	
III - Cyclisation des dicétones saturées	
Conclusion	a

Parti	ie exp	érir	mentale29	bis
	Géne	éral	ités	.30
	1	- S	Synthèse des produits de départ	31
		Α	- Synthèse du 5-chloro pent-1-ène	31
		В	- Synthèse du 6-chloro hex-1-ène	31
		С	- Synthèse du 10-chloro déc-1-ène	32
		D	- Synthèse du 11-chloro undéc-1-ène	. 32
		Ε	- Synthèse du 5-bromo pent-1-ène	33
		F	- Synthèse du 6-bromo hex-1-ène	33
		G	- Synthèse du 10-bromo déc-1-ène	34
		Н	- Synthèse du 11-bromo undéc-1-ène	34
		l	- Synthèse du 1-acétoxy but-3-ène	34
		J	- Synthèse du 1-acétoxy pent-4-ène	35
		Κ	- Synthèse du 1-acétoxy hex-5-ène	35
		L	- Synthèse du 1-propionyloxy pent-4-ène	36
		М	- Synthèse du 1-benzoyloxy pent-4-ène	36
		Ν	- Synthèse de l'oct-7-én-2-one	37
		0	- Synthèse de la non-8-én-2-one	38
		Р	- Synthèse de la tridéc-12-én-2-one	39
		Q	- Synthèse de la tétradéc-13-én-2-one	40
	H	- 🖊	Acylation des dérivés halogénés insaturés	41
		Α	- Acylation du chlorure d'allyle	41
		В	- Acylation du 3-chloro-2-méthyl prop-1-ène	43
		С	- Acylation du 4-chloro but-1-ène	44
		D	- Acylation du 5-chloro pent-1-ène	45
		Ε	- Acylation du 5-bromo pent-1-ène	47
		F	- Acylation du 6-chloro hex-1-ène	48
		G	- Acylation du 10-chloro déc-1-ène	49
		Н	- Acylation du 11-chloro undéc-1-ène	.51
	Ш	- A	cylation des alcénols et de leurs esters	52
		Α	- Acylation du 1-acétoxy prop-2-ène	52
		В	- Acylation du 1-acétoxy but-3-ène	52
		С	- Acylation du 1-acétoxy pent-4-ène	53
		D	- Acylation du 1-propionyloxy pent-4-ène	54
		Ε	- Acylation du 1-benzoyloxy pent-4-ène	55
		F	- Acylation du pent-4-én-1-ol par le chlorure d'acétyle	56

		G - Acylation du pent-4-én-1-ol par le chlorure de	
		benzoyle	57
	IV	- Acylation des cétones insaturées	57
		A - Acylation de l'oct-7-én-2-one	57
		B - Acylation du non-8-én-2-one	58
		C - Acylation de la tridéc-12-én-2-one	59
		D - Acylation de la tétradéc-13-én-2-one	60
	٧	- Essais d'oxydation	61
		A - Réaction avec le dichromate de pyridinium	61
		B - Réaction avec le trioxyde de chrome dans un	
		mélange d'anhydride acétique/acide acétique	62
		C - Réaction avec le chlorochromate de pyridinium (PCC)	
		dans le dichlorométhane à reflux	63
		D - Réaction sur matrice solide : chlorochromate de	
		pyridinium sur alumine	63
		E - Réaction avec le dioxyde de sélénium	
		F - Réaction avec le couple hydroperoxyde de	
		tertiobutyle/dichromate de pyridinium	64
	۷I	- Hydrogénation et saponification des acétoxy hepténones	
	VII	- Cyclisation des dicétones saturées	
		A - Réduction des dicétones insaturées	
		B - Cyclisations	
		•	
Bibli	ograp	hie	72

INTRODUCTION

Les réactions de Friedel-Crafts en série aromatique sont connues depuis longtemps et sont largement utilisées en synthèse organique. L'extension de ces réactions en série aliphatique n'a pas connu le même succès : ces réactions s'effectuent avec des rendements ne dépassant que rarement 50%, et conduisent à des mélanges complexes de produits. Nous nous sommes fixés comme objectifs :

1- d'étudier l'acylation d'alcènes monosubstitués portant un autre groupement fonctionnel sur le squelette carboné saturé, substrats très peu étudiés. Nous avons soumis une série de dérivés halogénés insaturés, alcools et esters insaturés, cétones insaturées à l'action d'un chlorure d'acide en présence d'un acide de Lewis. Cette réaction a conduit dans la très grande majorité des cas et avec un rendement satisfaisant, aux cétones insaturées : dérivés $\beta-\gamma$ insaturés en présence de tétrafluoroborate d'argent et mélange de dérivés $\alpha-\beta$ et $\beta-\gamma$ insaturés en présence de chlorure d'aluminium :

$$Y(CH_2)_n CH=CH_2 + RCOCl / Acide de Lewis$$

$$Y(CH_2)_n CH=CHCOR$$

$$Y(CH_2)_{n-1} CH=CHCH_2 COR$$
Produits inconnus

$$Y = X$$
, OH, OCOR, COR

2- de valoriser les dérivés polyfonctionnels obtenus dans la précédente réaction, en les utilisant comme matières premières dans la synthèse de cétols, de dicétones saturées et de cétones cycliques : ceci a pu être réalisé avec des bilans intéressants :

Les tentatives d'oxydation de cétones éthyléniques en γ-dicétones pour accéder à la série hétérocyclique se sont soldées par des échecs.

Notre exposé comprendra donc les parties suivantes :

- 1- Acylation d'alcènes (étude bibliographique).
- 2- Acylation de dérivés halogénés, alcools, esters ou cétones insaturés.
- 3- Essais de transformation des produits d'acylation.

PREMIERE PARTIE

ACYLATION D'ALCENES (étude bibliographique)

Les premières tentatives d'acylation d'alcènes remontent à la fin du siècle dernier : Kondakov (1) étudie la réaction de quelques hydrocarbures éthyléniques (méthyl propène, méthyl but-2-ène et pent-2-ène) avec le chlorure d'acétyle ou l'anhydride acétique en présence de chlorure de zinc ; les produits obtenus sont des cétones insaturées ou des β-chloro cétones. A la même période, Blanc (2) publie ses premiers résultats sur l'acylation de cyclènes en utilisant le chlorure d'aluminium comme acide de Lewis. Ces travaux furent rapidement complétés par ceux de Darzens (3) et Krapivin (4).

I-MECANISME DE LA REACTION

Le processus le plus fréquemment invoqué (5) dans ce type de réaction fait intervenir une espèce électrophile intermédiaire : il s'agit selon le milieu d'ion acylium, de paire d'ions ou de complexe fortement polarisé que nous représenterons par un ion carbénium pour simpifier ; la formation de cet ion est assistée par l'acide de Lewis, ce qui s'écrit en considérant le cas d'un chlorure d'acide et du chlorure d'aluminium :

$$R'''$$
-COCl + AlCl₃ \longrightarrow R''' -CO \overline{C} AlCl₄

Cette étape est suivie de la réaction de l'alcène ; celui-ci agit en tant que nucléophile :

$$R-CH_2-CR'= \stackrel{+}{CH}R'' + R'''-CO^{\dagger}AlCl_4 \xrightarrow{\bullet} R-CH_2-\stackrel{+}{C}R'-CHR''-CO-R''' \\ AlCl_4 \xrightarrow{\bullet}$$

L'espèce formée peut évoluer par perte d'un proton ou par fixation de l'halogène :

Les cétones insaturées se présentent fréquemment sous forme d'un mélange d'isomères $\alpha-\beta$ et $\beta-\gamma$ (cis + trans) ; ceux-ci peuvent être en équilibre dans le milieu réactionnel. Certains travaux (6) tendent à montrer que la cétone $\beta-\gamma$ insaturée est le produit cinétique de la réaction qui s'isomérise en cétone $\alpha-\beta$ insaturée plus stable.

Un mécanisme concerté (7) a également été avancé pour expliquer la formation régiosélective de la cétone $\beta-\gamma$ insaturée dans l'acylation d'alcènes par les anhydrides d'acide :

Le mécanisme est contreversé voire écarté par d'autres équipes de recherches (8).

II - ROLE DU MILIEU REACTIONNEL

Deux facteurs jouent un rôle primordial dans la conduite de cette réaction : le choix du solvant et le choix de l'acide de Lewis.

De très nombreux solvants ont déjà été testés pour ce type de réaction (5). Les dérivés halogénés du méthane et de l'éthane sont les plus couramment utilisés de part leur pouvoir solvatant du complexe métallique et leur bas point d'ébullition. Les dérivés nitrés et le sulfure de carbone sont également employés. Les réactions avec les anhydrides d'acide sont souvent conduites avec un large excès de celui-ci qui joue donc à la fois le rôle de réactif et de solvant.

Le chlorure de zinc est l'acide de Lewis le plus souvent associé aux anhydrides d'acide. De très nombreux chlorures métalliques ont été utilisés comme coréactifs des chlorures d'acide avec des succès différents : le chlorure d'aluminium et le tétrachlorure d'étain (5) conduisent généralement aux meilleurs résultats. Récemment, Shouo et Coll (9) ont montré que les dérivés du zinc activé se révélaient être d'excellents promoteurs d'acylation d'oléfines par les chlorures d'acide. Ces dernières années, les tétrafluoroborates d'acyle (10) se sont montrés des agents très sélectifs dans les acylations d'alcènes.

III - STRUCTURE DES DERIVES D'ACIDE UTILISES

Les chlorures et anhydrides d'acide qui ont été engagés dans cette réaction d'acylation présentent des structures très variées : les acides correspondants ont une ou plusieurs acidités, sont saturés (linéaires ou cycliques), insaturés, aromatiques, possèdent une ou plusieurs fonctions ester, éther ou dérivé halogéné. Les résultats ne semblent pas varier en fonction de la structure (5).

IV - STRUCTURE DES ALCENES

Le domaine d'exploration est plus restreint. Il s'agit le plus souvent de simples alcènes ou diènes, cycliques ou acycliques. L'apparition d'une fonction autre que la double liaison est ponctuelle si l'on excepte l'acylation du chlorure de vinyle et de l'acétate de vinyle qui ont fait l'objet de plusieurs brevets. L'acylation de cétones insaturées (α - β ou β - γ) (5) doit être considérée comme deuxième étape d'une polyacylation ; elle conduit à des sels de pyrilium (ou de pyridinium en présence d'ammoniac).

Certains esters d'acides $\alpha-\beta$ insaturés ont été acylés en présence de chlorure d'aluminium ; cette réaction conduit à un mélange de cétoesters conjugués et non conjugués (produits majoritaires) avec le carbonyle cétonique. La décarboxylation de ce dernier donne une cétone $\alpha-\beta$ insaturée (11) :

Henecka (12) a conduit avec succès l'acylation d'un alcène portant un groupement nitrile :

Quelques α -nitrooléfines ont été acylées par les chlorures d'acide (13). Les produits obtenus sont des chlorures d'acide α -chloro N-acyl hydroxamiques :

Ansell et coll. (14) ont étudié l'acylation intramoléculaire de quelques acides insaturés (différents isomères des acides hexénoïques, hepténoïques et octénoïques) en présence d'acide polyphosphorique, réaction qui conduit le plus souvent à des mélanges complexes.

Les chlorures allyliques ont été soumis à l'action de chlorure d'acide par Ibragimov et coll : les produits primaires de la réaction perdent deux molécules d'acide chlorhydrique pour se cycliser en furannes (15) :

RCOCI +
$$CH_2$$
=C- CH_2 -Cl \longrightarrow RCOCH₂-C- CH_2 -Cl $\stackrel{\circ}{R}$ '

Enfin Grignon-Dubois et Cazaux (16) ont étudié l'acylation, par l'anhydride acétique en présence de chlorure de zinc, de quelques cyclohexènes substitués :

$$R'$$
 (CH₂)_n- \sum

Ils concluent à un mécanisme concerté, qui expliquerait la différence de réactivité des oléfines en fonction du groupement fonctionnel porté par la molécule.

DEUXIEME PARTIE

ACYLATION DES DERIVES HALOGENES, ALCOOLS, ESTERS OU CETONES INSATURES

I- SYNTHESE DES MATIERES PREMIERES

Les dérivés halogénés insaturés sont obtenus par des méthodes classiques : les dérivés chlorés sont préparés par action du chlorure de thionyle sur l'alcool insaturé en présence d'une amine tertiaire (N-diméthylamine ou pyridine) avec un rendement de 65 à 70 % :

HO-
$$(CH_2)_n$$
-CH= CH_2 + SOCl₂ \longrightarrow Cl- $(CH_2)_n$ -CH= CH_2 + HCl + SO₂

1 c, d, e, f

2 c, d, e, f

a: n = 1; b: n = 2; c: n = 3; d: n = 4; e: n = 8; f: n = 9

Les dérivés bromés sont obtenus par action du tribromure de phosphore sur l'alcool insaturé en présence de pyridine avec des rendements voisins de 70 % :

$$HO-(CH_2)_n-CH=CH_2 + 1/3 PBr_3$$
 Br- $(CH_2)_n-CH=CH_2 + 1/3 P(OH)_3$
1 c, d, e, f 3 c, d, e, f

Les esters d'alcools insaturés sont les produits de réaction des chlorures d'acide avec les alcools en présence de pyridine. Les rendements sont quantitatifs :

$$FCOO(CH_2)_n$$
-CH=CH₂ + RCOCl $FCOO(CH_2)_n$ CH=CH₂ + HCl $FCOO(CH_2)_n$ CH=CH₂ + HCl $FCOO(CH_2)_n$ CH=CH₂ + HCl $FCOO(CH_2)_n$ CH=CH₂ + HCl $FCOO(CH_2)_n$ CH=CH₃ $FCOO(CH_2)_n$ CH=CH₂ $FCOO(CH_2)_n$ CH=CH₃ $FCOO(CH_2)_n$ CH=CH₃ $FCOO(CH_2)_n$ CH=CH₃ $FCOO(CH_2)_n$ CH=CH₂ $FCOO(CH_2)$

Pour préparer les cétones insaturées, nous avons utilisé la suite réactionnelle : alkylation de l'acétylacétate d'éthyle, saponification et décarboxylation :

Br-(CH₂)_n-CH=CH₂ + CH₃COCH₂CO₂C₂H₅

3 c, d, e, f

$$CH_3\text{-CO-CH-CO-OC}_2H_5 + N_a^{\dagger} \text{ OH} \longrightarrow CH_3\text{-CO-CH-CO-O} N_a^{\dagger}$$

$$(CH_2)_n$$

$$CH_n$$

Les dernières étapes procèdent de modes opératoires classiques. Pour alkyler le β -cétoester, nous avons utilisé un système biphasé avec un agent de transfert de phase ; le mode opératoire est adapté de celui mis au point au laboratoire (17) et a été optimisé pour la préparation de nos composés. On utilise une phase toluénique et une phase aqueuse ; il s'agit d'une méthode d'extraction des ions puisque le sel d'ammonuim est en quantité stoechiométrique par rapport au dérivé halogéné :

Par rapport à la méthode traditionnelle (18), celle-ci est plus simple et plus rapide à mettre en oeuvre ; les bilans globaux sont satisfaisants : 65% pour l'alkylation, 50% pour la saponification-décarboxylation.

II- ACYLATION DES ALCENES (RESULTATS)

A - Acylation des dérivés halogénés insaturés

Les cétones insaturées 9 et 10 sont accompagnées d'un produit de point d'ébullition plus élevé : il s'agit du dérivé dihalogéné 11 qui a été séparé par CPV préparative et identifié par spectrocospie. Le traitement du mélange ne permet pas de l'éliminer ; nous avons donc tenté de limiter sa formation en jouant sur les proportions relatives de chlorure d'acétyle, d'acide de Lewis et de 5-chloro pent-1-ène (2c), qui a servi d'échantillon test. Pour obtenir un taux de transformation satisfaisant, en limitant la formation de 11, il faut travailler avec un excédent molaire de 40% de chlorure d'acide et de 50% d'acide de Lewis.

Avec ce même composé 2c, nous avons étudié l'influence du catalyseur sur la composition du mélange.

Acide de Lewis	% 9c	% 10c	% 11c	% 2c (non transf.)
Chlorure d'aluminuim	56,8	5,5	7,7	0
Chlorure d'étain	19,4	11,8	25,8	43
Chlorure ferrique	56,8	5,5	7,7	0
Tétrafluoroborate d'argent	0	100	0	O

Tableau 1- Acylation de 2c par le chlorure d'acétyle en présence de différents acides de Lewis. Les pourcentages sont exprimés par rapport à la quantité de 2c engagée.

Dérivé halogéné	Rdt	% 9	% 10
2a	40	76	24
2a'	72	70	30
2b	50	75	25
2 c	70	88	12
2d	58	82	18
2e	50	76	24
2 f	36	78	22

Tableau 2- Acylation de dérivés halogénés insaturés par le chlorure d'acétyle et le chlorure d'aluminium. (Rendement exprimé par rapport à 2 ; analyse du mélange 9 + 10 = 100 %).

Le tableau 1 montre que les sels d'aluminium et de fer donnent des résultats équivalents. Le chlorure d'étain conduit à un bilan peu intéressant. Le tétrafluoroborate d'argent permet d'obtenir sélectivement la cétone non conjuguée. Nous avons donc réalisé un ensemble d'acylation en présence de chlorure d'aluminium sur des dérivés où l'halogène et l'insaturation s'éloignaient progressivement (tableau 2).

L'acylation du 5-bromo pent-1-ène **3c** par le bromure d'acétyle en présence de bromure d'aluminium conduit de façon analogue à un mélange de cétones bromées :

La réaction de **3c** avec le chlorure d'acétyle en présence de chlorure d'aluminium fournit un mélange de cétones chlorées et bromées

B - Acylation des alcénols et de leurs esters insaturés

L'acylation par les chlorures d'acide associés au chlorure d'aluminium, des esters d'alcools insaturés (ester de l'acide dont on fait réagir le chlorure) conduit au mélange de cétones insaturées conjuguées et non conjuguées comme précédemment :

Le rendement est maximum avec deux équivalents de chlorure d'acide. Deux esters ont un comportement particulier : l'acétate d'allyle qui apparemment ne réagit pas et l'acétate de but-3-ényle 4b qui fournit 11b (à l'exclusion de 12b) accompagné de l'hexa-3,5-dién-2-one.

Ester insaturé	ster insaturé RCOCI / AICI3		%(11 + 12)	% Autre
4a	2 / 2,4	0	1	/
4b	2 / 2,4	100	35	38
4 c	1 / 1,5	59	44	/
4 c	2 / 2,4	100	76	/
4c'	2 / 2,4	100	66	
4c"	2 / 2,4	100	74	/

Tableau 3 - Acylation d'esters insaturés par les chlorures d'acide en présence de chlorure d'aluminium. Les pourcentages sont exprimés par rapport à la quantité de départ de 4.

Un essai d'acylation de 4c par le couple anhydride acétique-chlorure de zinc dans les conditions décrites par Grignon-Dubois et Cazaux (16) nous a conduit au mélange de cétones avec un rendement inférieur à 5 %.

Lorsque l'on soumet l'alcool insaturé 1c à deux équivalents (ou plus) de chlorure d'acide, on observe la formation des mêmes composés 11 et 12 par une double réaction estérification/acylation avec des rendements inférieurs à ceux obtenus à partir de 4.

HO-(CH₂)₃-CH=CH₂ + RCOCI/AlCl₃ — 11 + 12 lc R RCOCI/AlCl₃ % Transf % 11 + 12 CH3
$$2.5/2.65$$
 100 61 $2/2.4$ 100 67

C - Acylation des cétones insaturées

Cétone insaturée	Rdt	% 13	% 14
7c	68	86	14
7d	70	91	9
7e	61	90	10
7 f	56	90	10

Tableau 4- Acylation de cétones insaturées par le chlorure d'acétyle (excédent molaire de 40%) en présence de chlorure d'aluminium (excédent molaire de 50% par rapport à 7); 13 + 14 = 100%.

De façon analogue, les cétones insaturées 7 sont acylées en un mélange de composés riche en dicétones 13 où l'insaturation est conjuguée avec l'une des fonctions cétones.

III - INTERPRETATION DES RESULTATS

A - Structures des produits obtenus

1- Cétones conjuguées 9, 11 et 13

Le système cétonique des composés 9,11 et 13 est aisément identifié par RMN.

* en RMN 1 H, la conjugaison des deux systèmes π appauvrit l'hydrogène porté par le carbone en β du carbonyle : il en résulte un déblindage caractéristique (6,8 ppm) par rapport au proton éthylénique voisin du carbonyle (6,1 ppm). Ce dernier apparait sous forme d'un doublet avec une constante de couplage (16 Hz) montrant la configuration E de la double liaison. Le proton éthylénique le plus déblindé apparait sous forme de doublet de triplet (J = 16 et 7 Hz)

caractérisant son environnement magnétique : un couplage avec un hydrogène éthylénique et un couplage avec un méthylène voisin.

- * en RMN 13 C, la résonance du carbone du carbonyle est inférieure à 200 ppm et les carbones éthyléniques sont fortement différenciés, confirmant ainsi la conjugaison des deux systèmes π .
- * la conformation la plus stable du système est transoïde, de part l'écart des déplacements chimiques entre les deux hydrogènes éthyléniques (19, 20).

2- Cétones non conjuguées 10, 12 et 14

Ces composés sont isomères des précédents (spectroscopie de masse) ; les protons éthyléniques restent individualisés mais ont des résonances voisines (il en est de même des carbones éthyléniques) ; le couplage de 16 Hz entre ces protons montre ici également une configuration E de la double liaison. Le méthylène situé entre le carbonyle et la double liaison présente un déblindage caractéristique en ¹H et ¹³C.

3- Diénone

La géométrie du composé obtenu dans l'acylation du 1-acétoxy but-3-ène a été déduite de l'examen des signaux en RMN 1 H par comparaison avec l'étude réalisée par Kluge et Lillya (21) sur l'E, E hepta-3,5-dién-2-one. Les déplacements chimiques des protons 1,3 et 4 de l'hexadiénone sont proches de ceux de l'heptadiénone : la double liaison en 3 a la configuration E ($J_{3,4} = 16$ Hz) et le système 1, 2, 3, 4 est transoïde.

5,45-5,75 m

$$C=C$$
 H
 $C=C$
 H
 $C=C$
 H
 $C=C$
 H
 $C=C$
 $C=$

B - Discussion

Nos résultats expérimentaux conduisent aux conclusions suivantes :

- 1 Le groupement acyle se fixe toujours sur le carbone terminal de la double liaison monosubstituée, ce qui traduit la polarisation du doublet π par le groupement alkyle.
- 2 Le rendement de la réaction est maximal lorsque la double liaison et le deuxième groupement fonctionnel sont distants de 3 ou 4 carbones.

n/Z	1	2	3	4	5	8	9	10
-CI	40	50	70	58		50	36	
COOR	0	73	76	,				
-COR		64	66	68	70		61	56

Tableau 5 - Evolution du rendement de l'acylation en fonction de la nature du groupement fonctionnel Z et de sa distance avec la double liaison (n = nombre de carbones).

Il est relativement constant pour les cétones, plus variable pour les dérivés halogénés. Les rendements sont plus faibles lorsque les fonctions sont proches ; les trois fonctions Z électroattractrices atténuent la polarisation de la double liaison vers le méthylène terminal. Ceci est confirmé par le rendement plus élevé (72% au lieu de 40%) obtenu avec 2a' (par rapport à 2a), où l'effet inductif électrodonneur du 2-méthyle renforce à nouveau cette polarisation.

3 - Il est évident, par les proportions de réactifs mis en jeu que la fonction ester est complexée par le mélange chlorure d'acétyle-chlorure d'aluminium. Cette complexation précède la réaction avec l'alcène ou a lieu simultanément avec celle-ci (avec un équivalent de chlorure d'acétyle, 60 % du 1-acétoxy pent-4-ène sont transformés). Pour des raisons stériques, ce complexe entrave la réaction avec la double

liaison de l'acétate d'allyle. La réaction avec le 1-acétoxy but-3-ène ne conduit qu'à la cétone conjuguée ; il est probable que le dérivé non conjugué se forme, comme dans les autres réactions et qu'il se prête à une décomposition facile en diénone ; la transformation aisée du 1-acétoxy but-2-ène en buta-1,3-diène est connue (22).

4 - Deux mécanismes ont été proposés pour la réaction d'acylation, un mécanisme en une seule étape par un processus concerté et un mécanisme en deux étapes par l'intermédiaire d'un carbénium.

Le mécanisme concerté implique l'interaction entre l'orbitale occupée de plus haute énergie du nucléophile (HOMO) et l'orbitale vacante de plus basse énergie de l'électrophile (LUMO); ce processus pour être efficace doit mettre en présence un nucléophile "mou" et un électrophile "mou". Le nucléophile répond à ces critères : les alcènes présentent une orbitale moléculaire occupée de haut niveau d'énergie mais le complexe acylant (dérivé d'acide ; acide de Lewis) a un caractère plus ou moins chargé suivant ses constituants.

Le mécanisme concerté peut expliquer une sélectivité en cétone déconjuguée, c'est à dire qu'il pourrait opérer, dans le cas présent, lors de l'utilisation du tétrafluoroborate d'argent. Par contre, avec le chlorure d'aluminium, il est vraisemblable qu'un mécanisme en deux étapes soit prépondérant.

TROISIEME PARTIE TRANSFORMATION DES PRODUITS D'ACYLATION

I - OXYDATION DES CETONES INSATUREES HALOGENEES

Nous avons tenté d'utiliser les produits d'acylation des dérivés halogénés insaturés pour synthétiser des 1,4-dicétones insaturées ; celles-ci auraient dû nous conduire aux dérivés du furanne et du pyrrole.

Nous avons donc traité les cétones insaturées halogénées par les agents oxydants capables de transformer le méthylène allylique en groupement cétonique :

- D'auria et Coll. (23) avaient réussi la conversion partielle d'alc-2-ényle alkylcétone en ènedione par le dichromate de pyridinium :

- Agarwal et Sharma (24) ont utilisé le même réactif pour des oxydations allyliques et benzyliques :

- Le chlorochromate de pyridinium peut aussi effectuer cette transformation (25).
- Le trioxyde de chrome dans un mélange anhydride/acide acétique permet de réaliser la même opération à partir d'esters $\alpha-\beta$ insaturés (26).

- Le dioxyde de sélénium est très fréquemment utilisé avec succès pour oxyder les méthylènes allyliques (27) :

- Plus récemment, le couple vanadié VO(OR)Cl₂ a permis l'oxydation allylique de cétones conjuguées (28) :

- L'hydroperoxyde de tertiobutyle associé au dichromate de pyridinium (29) permet aussi de réaliser des réactions de ce type.

Toutes ces tentatives se sont soldées par dés échecs ; dans les meilleurs cas, seul le solvant est oxydé et le substrat est retrouvé inchangé. Devant cette résistance à l'oxydation, nous avons abandonné les recherches dans cette voie.

II - REDUCTION DES PRODUITS D'ACYLATION

La réduction sur charbon palladié des produits d'acylation permet d'obtenir des cétones halogénées, des cétoalcools et des dicétones ; il s'agit d'une voie d'accès très rapide à ce type de composés. (La réduction sur nickel de Raney conduit aux halogénoalcools et diols).

Pour comparaison une synthèse récente du 11-hydroxy undécan-2one (transformée en 11-halogéno undécan-2-one) exige un minimum de deux jours (30).

CH₂=CH-(CH₂)₉OH
$$\xrightarrow{\text{Br}_2}$$
 CH₂BrCHBr(CH₂)₉OH $\xrightarrow{\text{NaNH}_2}$ HC \equiv C(CH₂)₉OH $\xrightarrow{\text{H}_3O^{\dagger}}$ HO(CH₂)₉COCH₃

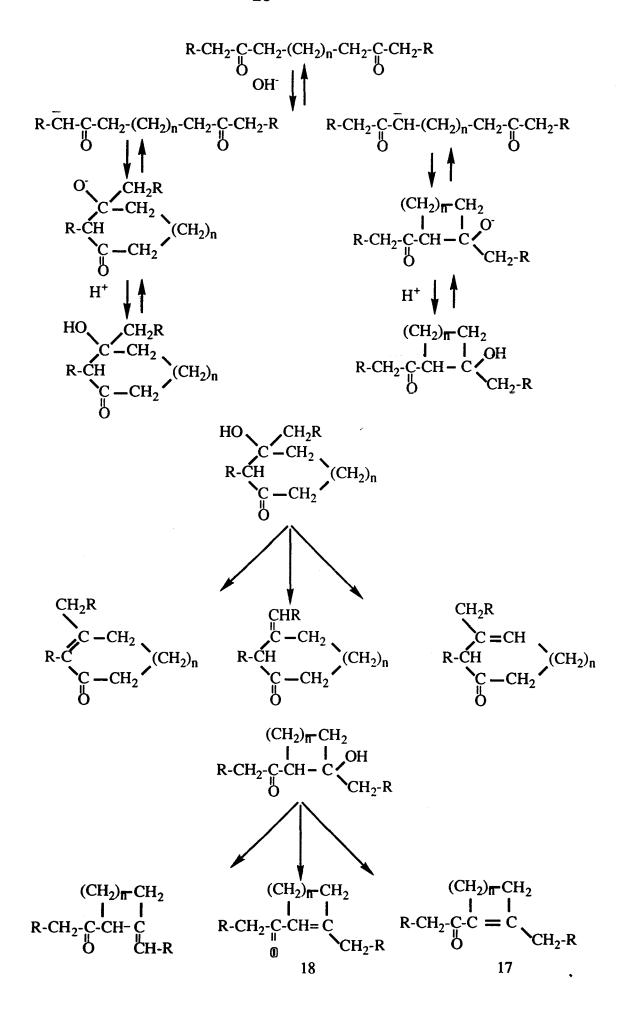
La synthèse par acylation d'un alcool insaturé ne réclame qu'une demi-journée :

III - CYCLISATION DE DICETONES SATUREES

A partir de dicétones saturées symétriques, on peut à priori envisager les processus de cétolisation interne décrits sur le schéma de la page suivante.

Les ϵ -dicétones ont été étudiées par Perkin (31) puis par Bauer (32). Plus récemment Kossanyi (33) a repris ces travaux : par traitement en milieu basique de ces composés, il obtient un mélange de cyclopenténones de type 17 et 18.

Nous avons repris ces travaux et nous avons étudié le comportement en milieu basique de dicétones dont les fonctions sont en (1, 6) (1, 7) (1, 9) (1, 13) et (1, 14). Ces deux dernières ne se cyclisent pas dans les conditions où les (1, 6) et (1, 7) dicétones donnent avec un rendement supérieur à 50 % un seul composé 17. La 1,9-dicétone conduit à 18 % de dérivé cyclique à 8 chaînons. Le produit formé est toujours le plus stable thermodynamiquement compte-tenu d'une part de la conjugaison du carbonyle et de la double liaison et d'autre part de la taille du cycle. Cette cyclisation est régiospécifique au contraire des travaux de Kossanyi.



CONCLUSION

Nous avons donc montré dans ce travail que les alcènes portant sur le squelette carboné un halogène, une fonction alcool, ester ou cétone se prêtaient aisément à la réaction d'acylation. Lorsque le chlorure d'acide est associé au chlorure d'aluminium, la réaction conduit à un mélange de cétones insaturées riche en dérivé conjugué. La formation de ces composés s'explique par un mécanisme en deux étapes, avec formation d'un ion acylium. L'utilisation du tétrafluoroborate d'argent comme coréactif permet d'obtenir sélectivement la cétone déconjuguée.

Les produits de réaction sont résistants à une oxydation en position allylique. La réaction d'acylation suivie d'une réduction constitue une voie d'accès facile et rapide à de nombreux intermédiaires de synthèse (cétones halogénées, cétols, dicétones). La cyclisation en milieu basique des dicétones en position (1, 6) (1, 7) et (1, 9) est régiosélective.

PARTIE EXPERIMENTALE

GENERALITES

Les analyses élémentaires ont été réalisées au laboratoire de microanalyse du CNRS. Les analyses chromatographiques en phase gazeuse (contrôle de la pureté des produits et évaluation de la composition des mélanges) ont été effectuées sur un appareil GIRDEL 3000 équipé d'une colonne de longueur 2 m, de diamètre 1/8 de pouce, garnie de chromosorb W 100-200 mesh imprégné à 10% de silicone OV 17. Les mélanges d'isomères ont été séparés sur le même appareil équipé d'une colonne en aluminium de 3/8" de diamètre et de 2 m de long, remplie de la même phase stationnaire.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire du proton ont été enregistrés sur un appareil BRUKER WP 60 (60 MHz), BRUKER WP 80 (80 MHz) ou BRUKER AM 400 WB (400, 134 MHz). Les spectres de carbone 13 ont été enregistrés sur un appareil BRUKER WP 80 (20, 15 MHz) et BRUKER AM 400 WB (100, 614 MHz). Sauf indication contraire, les analyses ont été effectuées en solution dans le chloroforme deutérié avec le tétraméthylsilane pour référence interne. Les abréviations s, d, t, q et m se réfèrent à des signaux sous forme de singulet, doublet, triplet, quadruplet et multiplet ; le terme massif désigne des signaux non analysables ou mal résolus .

I- SYNTHESE DES PRODUITS DE DEPART

A-Synthèse du 5-chloro pent-1-ène 2c C5H9Cl

A un mélange refroidi de 17 g (0,20 mol) de pent-4-én-1-ol et de 25 g (0,21 mol) de N-diméthylaniline, on ajoute 26 g (0,22 mol) de chlorure de thionyle en maintenant le mélange vers 5°C, puis on distille le mélange jusqu'à ce que celui-ci atteigne 110°C. Le distillat est lavé avec une solution de soude, séché puis rectifié.

Rdt = 64%; Eb₃₇₉ = 81°C; nD^{23} = 1,4290 Littérature (34): Eb₇₄₇ = 103 - 104°C; nD^{23} = 1,4298

1 2 3 4 5 CH₂=CH-CH₂-CH₂-Cl

RMN ¹H: 1,7 (m, 2H, H-4); 1,9 (q, 2H, H-3); 3,5 (t, 2H, H-5); 5,1 (m, 2H, H-1); 5,6 ppm (m, 1H, H-2)

B- Synthèse du 6-chloro hex-1-ène 2 d C6H11Cl

On opère comme précédemment en utilisant comme réactifs de départ 15 g (0,15 mol) d'hex-6-én-1-ol, 29,7 g (0,25 mol) de chlorure de thionyle et 24,2 g (0,20 mol) de N-diméthylaniline.

Rdt = 64%; Eb₅₉₆ = 120-125°C Littérature (34) : Eb₇₆₀ = 132°C

1 2 3 4 5 6 CH₂=CH-CH₂-CH₂-CH₂-CI

RMN ¹H: 1,5 (m, 2H, H-4); 1,8 (m, 2H, H-5); 1,9 (q, 2H, H-3); 3,5 (t, 2H, H-6); 5,1 (m, 2H, H-1); 5,6 ppm (m, 1H, H-2).

C-Synthèse du 10-chloro déc-1-ène 2e C₁₀H₁₉CI

Même mode opératoire que précédemment en utilisant comme réactifs de départ un excès de chlorure de thionyle (200%) et le déc-1-én-1-ol en présence de pyridine.

Rdt = 69%; Eb₂₄ = 115°C Littérature (34): Eb₉ = 95°C

1 2 3 4--8 9 10 CH₂=CH-CH₂-(CH₂)₅-CH₂-CH₂-CI

RMN ¹ H: 1,1 (m, 10H, H-4, H-5, H-6, H-7, et H-8); 1,6 (m, 2H, H-9); 1,9 (q, 2H, H-3); 3,4 (t, 2H, H-10); 5,1 (m, 2H, H-1); 5,6 ppm (m, 1H, H-2).

D- Synthèse du 11-chloro undéc-1-ène 2f C₁₁H₂₁Cl

On procède de la même façon que pour la synthèse précédente.

Rdt = 70%; Eb24 = 130° C...

Littérature (35) : $Eb_{12} = 113-115$ °C

1 2 3 4--9 10 11 CH₂=CH-CH₂-(CH₂)₆-CH₂-CH₂-CI

RMN ¹ H: 1 (m, 12H, H-4, H-5, H-6, H-7, H-8 et H-9); 1,7 (m, 2H, H-10); 1,9 (q, 2H, H-3); 3,5 (t, 2H, H-11); 5,1 (m, 2H, H-1); 5,6 ppm (m, 1H, H-2).

E- Synthèse du 5-bromo pent-1-ène 3c C5H9Br

On additionne à 0°C un mélange de 13,76 g de pent-5-én-1-ol, (0,16 mol) et de 3 g de pyridine à 18,8 g de tribromure de phosphore (0,069 mol soit 1,3 fois la théorie). Le mélange réactionnel est abandonné une nuit à température ambiante. La masse laiteuse est ensuite portée 3 heures au bain-marie à 60°C, hydrolysée à froid par de l'eau glacée puis filtrée et lavée à l'éther. Après décantation et extraction à l'éther, les phases organiques sont lavées, séchées sur chlorure de calcium et distillées.

Rdt = 63%; $Eb_{735} = 128$ °C

Littérature (36) : Eb₇₂₂ = 126-7°C

1 2 3 4 5 CH₂=CH-CH₂-CH₂-Br

RMN ¹ H:1,85 (m, 2H, H-4); 1,92 (q, 2H, H-3); 3,36 (t, 2H, H-5); 5,1 (m, 2H, H-1); 5,6 ppm (m, 1H, H-2).

F- Synthèse du 6-bromo hex-1-ène 3d C6H11Br

Même procédé que précédemment, à partir de 0,069 mol de tribromure de phosphore, de 0,16 mol d'hex-5-én-1-ol et de 3 g de pyridine.

Rdt = 64%; Eb_{92,5} = 88-9 °C; nD^{23} = 1,4632 Littérature (37): Eb₁₆ = 45-51 °C; nD^{23} = 1,4632

1 2 3 4 5 6 CH₂=CH-CH₂-CH₂-CH₂-Br

RMN ¹ H:1,5 (m, 2H, H-4); 1,9 (m, 4H, H-3 et H-5); 3,35 (t, 2H, H-6); 5,1 (m, 2H, H-1); 5,6 ppm (m, 1H, H-2).

G- Synthèse du 10-bromo déc-1-ène 3e C10H19Br

Même protocole que pour 3c.

Rdt = 63%; Eb₁₂ = 125°C

Littérature (38) : Eb₁₅ = 134-8°C

1 2 3 4--9 10 CH₂=CH-CH₂-(CH₂)₆-CH₂-Br

RMN ¹ H: 0,9-1,8 (m, 12H, H-4, H-5, H-6, H-7, H-8 et H-9); 1,9 (q, 2H, H-3); 3,35 (t, 2H, H-10); 5,1 (m, 2H, H-1); 5,7 ppm (m, 1H, H-2).

H- Synthèse du 11-bromo undéc-1-ène 3f C₁₁H₂₁Br

Même protocole que pour 3a.

Rdt = 70%; $Eb_{0,7} = 106$ °C

Littérature (39) : $Eb_{15} = 136$ °C

1 2 3 4--10 11 CH₂=CH-CH₂-(CH₂)₇-CH₂-Br

RMN 1 H: 0,9-1,8 (m, 14H, H-4, H-5, H-6, H-7, H-8, H-9 et H-10); 1,91 (q, 2H, H-3); 3,35 (t, 2H, H-11); 5,1 (m, 2H, H-1); 5,6 ppm (m, 1H, H-2).

I- Synthèse du 1-acétoxy but-3-ène 4b C6H10O2

9,42 g de chlorure d'acétyle (0,12 mol) sont ajoutés goutte à goutte à un mélange de 7,44 g de but-3-én-1-ol (0,12 mol) et 9,49 g de pyridine (0,12 mol), refroidi par un bain de glace. On laisse le mélange revenir à l'ambiante ; on ajoute 20 ml d'éther anhydre et abandonne sous agitation 2 heures. On traite par 10 ml d'eau, et extrait à l'éther ; la phase organique est séchée sur sulfate de sodium puis distillée.

Rdt=68%; Eb =123; nD^{23} = 1,4218

Littérature (40): Eb = 125

2' 1' 1 2 3 4 CH₃-CO-O-CH₂-CH₂-CH=CH₂

RMN ¹ H: 2,02 (s, 3H, H-2'); 2,35 (q, 2H, H-2); 4,02 (t, 2H, H-1); 5,1 (m, 2H, H-4); 5,8 ppm (m, 1H, H-3).

J- Synthèse du 1-acétoxy pent-4-ène 4c C7H12O2

Même mode opératoire.

Rdt = 100%; Eb₁₉₅ = 103°C; nD^{23} = 1,4146 Littérature (40): Eb=150-1; nD^{24} = 1,4162

2' 1' 1 2 3 4 5 CH₃-CO-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂

RMN ¹ H: 1,5-2,2 (m avec s à 1,98 ppm, 7H, H-2', H-2, et H-3); 4,02 (t, 2H, H-1); 5,1 (m, 2H, H-5); 5,8 ppm (m, 1H, H-4).

K- Synthèse du 1-acétoxy hex-5-ène 4d C8H14O2

Même mode opératoire à partir de l'hex-5-én-1-ol.

Rdt = 90%; Eb₁₀₀ = 106°C; nD²³ = 1,4218 Littérature (41): Eb₁₀ = 69°C; nD²¹ = 1,4245

RMN ¹ H: 1,4-1,9 (m, 4H, H-2 et H-3); 1,9-2,2 (m avec s à 1,98 ppm, 5H, H-2' et H-4); 4,0 (t, 2H, H-1); 5,1 (m, 2H, H-6); 5,8 ppm (m, 1H, H-5).

L- Synthèse du 1-propionyloxy pent-4-ène 4c' C8H14O2

Même procédé à partir de pent-4-én-1-ol, de chlorure de propionyle et de pyridine.

Rdt = 87%;
$$Eb_{12}$$
= 60°C; nD^{23} = 1,4192.
Littérature (42): Eb_{12} = 59-61

RMN ¹ H: 1,15 (t, 3H, H-3'); 1,4-2,6 (m, 6H, H-2', H-2 et H-3); 4,06 (t, 2H, H-1); 5,1 (m, 2H, H-5); 5,8 ppm (m, 1H, H-4).

M- Synthèse de 1-benzoyloxy pent-4-ène 4c" C12H14O2

Même protocole à partir de pent-4-én 1-ol, de chlorure de benzoyle et de pyridine.

Rdt = 91%;
$$Eb_{15}$$
 = 138°C
Littérature (42): Eb_{15} = 137-8

RMN ¹ H:1,7-2,4 (m, 4H, H-2 et H-3); 4,31 (t, 2H, H-1); 5,1 (m, 2H, H-5); 5,8 (m, 1H, H-4); 7,45 (m, 3H, H-2' et H-3'); 7,9 ppm (m, 2H, H-1').

N-Synthèse de l'oct-7-én-2-one 7c

- 1- Synthèse du 3-oxo-2-(pent-4'-ényle) butanoate d'éthyle 6c
- * A partir de 5-bromo pent-1-ène

Un mélange de 11,09 g de carbonate de potassium (0,08 mol), 30 ml d'eau, 4,29 g d'acétylacétate d'éthyle (0,033 mol), 4,92 g de 5-bromo pent-1-ène (0,033 mol), 30 ml de toluène, et 9,19 g de chlorure de tétrabutylammonium (0,033 mol) est agité 20 heures à 80°C. Après décantation et extraction au toluène, on sèche la phase organique sur sulfate de magnésium.

Rdt =
$$61\%$$
; Eb_{1.2} = 73° C

4 3 2 1' 2' 3' 4' 5' 1 1" 2"
$$\mathrm{CH_3\text{-}CO\text{-}CH(CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH=CH_2)CO\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_3}$$

RMN ¹H: 1,27 (t, 3H, H-2"); 2,2 (m avec s à 2,23 ppm, 9H, H-4, H-1', H-2' et H-3'); 3,45 (t, 1H, H-2); 4,1 (q, 2H, H-1"); 5,1 (m, 2H, H-5'); 5,6 ppm (m, 1H, H-4').

* A partir de 5-chloro pent-1-ène

Même procédé que précédemment à partir de 11,9 g de carbonate de potassium (0,08 mol), 30 ml d'eau, 4,29 g d'acétylacétate d'éthyle (0,033 mol), 3,47 g de 5-chloro pent-1-ène (0,033 mol), 30 ml de toluène et 9,19 g de chlorure de tétrabutylammonium (0,033 mol).

Rdt= 20%;
$$Eb_{1,2} = 72-73$$
°C

2- Saponification et décarboxylation

1,86 g (0,009 mol) de **6c** sont agités 20 heures avec 16 ml de soude à 5% à température ambiante. On ajoute ensuite goutte à goutte 4,2 ml d'acide sulfurique (50% en volume) en distillant l'azéotrope, on décante, on extrait la phase aqueuse à l'éther et on distille sous vide.

Rdt = 53%; $Eb_{12} = 90$ °C

Littérature (43) : Eb = 172 - 179 °C

1 2 3 4 5 6 7 8 CH₃-CO-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH=CH₂

RMN ¹H : 1,4 (m, 2H, H-5) ; 1,6 (m, 2H, H-4) ; 2,1 (q, 2H, H-6) ; 2,2 (s, 3H, H-1) ; 2,5 (t, 2H, H-3) ; 5,0 (m, 2H, H-8), 5,8 ppm (m, 1H, H-7).

RMN ¹³C: 23,3 (C-5); 28,4 (C-4); 29,6 (C-1); 33,5 (C-6); 43,6 (C-3); 114,6 (C-8); 138,5 (C-7); 209,0 ppm (C-2).

MASSE: m/z 126 (M⁺), 43 (96%) CH_3CO^+ , 83 (100%) $C_6H_{11}^+$.

O-Synthèse de la non-8-én-2-one 7d

1- Synthèse du 3-oxo-2-(hex-5'-ényle) butanoate d'éthyle 6d

Même protocole que précédemment à partir de :20,5 g (0,15 mol) de carbonate de potassium, 60 ml d'eau, 7,93 g (0,061 mol) d'acétylacétate d'éthyle, 10 g (0,061 mol) de 6-bromo hex-1-ène, 1,60 ml de toluène et 17,08 g (0,061 mol) du chlorure de tétrabutylammonium.

Rdt = 62%;
$$Eb_{0,7} = 86$$
°C

RMN ¹H: 1,26 (t, 3H, H-2"); 2,3 (m avec s à 2,33 ppm, 11H, H-4, H-1', H-2', H-3' et H-4'); 3,46 (t, 1H, H-2); 4,2 (q, 2H, H-1"); 5,2 (m, 2H, H-6'); 5,6 ppm (m, 1H, H-5').

2- Saponification et décarboxylation

Même protocole que pour le 3-oxo-2-(pent-4'-ényle) butanoate d'éthyle. On obtient :

Rdt=50%; Eb₁₂= 95-7°C.

Littérature (44) : DNP; F = 50°C

1 2 3 4 5 6 7 8 9 CH_3 -CO- CH_2 - CH_2

RMN ¹H: 1,7-1,9 (m, 8H, H-4, H-5, H-6, H-7 et H-8); 2,03 (s, 3H, H-1); 2,36 (t, 2H, H-3); 5,04 (m, 2H, H-9); 5,56 ppm (m, 1H, H-8).

RMN ¹³C: 23,3 (C-3); 27,8 et 28,5 (C-4 et C-6); 29,2 (C-1); 32,9 (C-7); 42,9 (C-3); 114,3 (C-9); 137,9 (C-8); 208,9 (C-2).

MASSE: m/z 140 (M⁺), 43 (95%) CH₃CO⁺, 97 (100%) C₇H₁₃⁺.

P- Synthèse de la tridéc-12-én-2- one 7e

1- Synthèse du 3-oxo-2-(déc-9'-ényle) butanoate d'éthyle 6e

Même protocole que pour la préparation des autres céto-esters éthyléniques à partir de 38,6 g (0,28 mol) de carbonate de potassium, 100 ml d'eau, 14,8 g (0,113 mol) d'acétylacétate d'éthyle, 25 g (0,113 mol) de 10-bromo déc-1-ène, 100 ml de toluène et 31,76 g (0,113 mol) du chlorure de tétrabutylammonium.

Rdt = 67,6%;
$$Eb_{0.5} = 95$$
°C

4 3 2 1'-8' 9' 10' 1 1" 2"
$${\rm CH_3\text{-}CO\text{-}CH}$$
 ((${\rm CH_2}$) $_8$ - ${\rm CH\text{=}CH}_2$) ${\rm CO\text{-}O\text{-}CH}_2\text{-}{\rm CH}_3$

RMN ¹H: 1,27 (t, 3H, H-2"); 2,4 (m avec s à 2,24 ppm,19H, H-4 et de H-1' à H-8'); 3,4 (t, 1H, H-2); 4,2 (q, 2H, H-1"); 5,2 (m, 2H, H-10'); 5,7 ppm (m, 1H, H-9').

2- Saponification et décarboxylation

Même protocole que pour le 3-oxo-2-(pent-4'-ényle) butanoate d'éthyle avec 20 ml de soude 30% et 9 ml d'acide sulfurique à 50% en volume.

Rdt = 47,8%; $Eb_{1,2} = 82^{\circ}C$ Littérature (45): $F = 6-7^{\circ}C$

1 2 3 4--10 11 12 13 CH₃-CO-CH₂-(CH₂)₇-CH₂-CH=CH₂

RMN ¹H: 1,8 (m, 14H, H-4, H-5, H-6, H-7, H-8, H-9 et H-10); 2,1 (m, 2H, H-11); 2,2 (s, 3H, H-1); 2,37 (t, 2H, H-3); 5,05 (m, 2H, H-13); 5,58 ppm (m, 1H, H-12).

RMN ¹³C: 23,3 (C-4); (28,0; 28,5 et 28,9) (C-11, C-9 et C-5); 29,1 (C1); (29,4; 29,6 et 29,8) (C-8, C-7 et C-6); 31,8 (C-11); 42,7 (C-3); 114,3 (C-13); 137,5 (C-12); 207,9 (C-2).

MASSE: m/z 196 (M⁺), 43 (96%) CH₃CO⁺, 153 (100%) C₁₁H₂₁⁺.

Q- Synthèse de la tétradéc-13-én-2- one 7f

1- 3-oxo-2-(undéc-10'-ényle) butanoate d'éthyle 6f

Même protocole que pour la préparation des autres céto-esters éthyléniques à partir de 36,9 g (0,28 mol) de carbonate de potassium, 100 ml d'eau, 14,3 g (0,11 mol) d'acétylacétate d'éthyle, 25,6 g (0,11 mol) de 11-bromo undéc-1-ène, 100 ml de toluène et 30,6 g (0,11 mol) de chlorure de tétrabutylammonium.

$$Rdt = 67,6\%$$
; $Eb_{0.7} = 115$ °C

4 3 2 1'--9' 10' 11' 1 1" 2" CH_3 -CO-CH ((CH_2) $_9$ -CH= CH_2) CO-O-C H_2 -C H_3

RMN ¹H: 1,28 (t, 3H, H-2"); 2,3 (m avec s à 2,25 ppm, 21H, H-4 et de H-1' à H-9'); 3,4 (t, 1H, H-2); 4,1 (q, 2H, H-1"); 5,2 (m, 2H, H-11'); 5,7 ppm (m, 1H, H-10').

2- Saponification et décarboxylation

Même protocole que pour le 3-oxo-2-(pent-4'-ényle) butanoate d'éthyle avec 20 ml de soude à 30% et 9 ml d'acide sulfurique à 50% en volume.

Rdt = 35%;
$$Eb_{0.5} = 85$$
°C

RMN ¹H: 1,9 (m, 16H, H-4, H-5, H-6, H-7, H-8, H-9, H-10 et H-11); 2,0 (m, 2H, H-12); 2,2 (s, 3H, H-1); 2,38 (t, 2H, H-3); 5,06 (m, 2H, H-14); 5,56 ppm (m, 1H, H-13).

RMN ¹³C: 23,3 (C-4); (28,0; 28,5 et 28,8) (C-11, C-10 et C-5); 29,0 (C-1); (29,3; 29,5; 29,6 et 29,8) (C-7, C-9, C-6 et C-8); 30,9 (C-12); 42,3 (C-3); 114,5 (C-114); 138,5 (C-13); 207,8 ppm (C-2).

MASSE : m/z 210 (M⁺), 43 (95%) CH_3CO^+ , 167 (100%) $C_{12}H_{23}^{-+}$.

II ACYLATION DES DERIVES HALOGENES INSATURES

A-Acvlation du chlorure d'allyle 2a

Le complexe chlorure d'acétyle/chlorure d'aluminium est préparé à l'abri de l'humidité atmosphérique par addition de 5,5 g (0,07 mol) de chlorure d'acétyle sur 10 g (0,075 mol) de chlorure d'aluminium en suspension dans 20 ml de dichlorométhane ; il est ensuite rapidement filtré.

On additionne au complexe vers 5°C 3,8 g (0,05 mol) de chlorure d'allyle dilués dans 4 ml de dichlorométhane ; on maintient cette température 1 heure sous agitation ; le mélange réactionnel est versé sur 100 g de glace et 50 g d'eau. L'alumine est dissoute par addition d'une solution d'acide chlorhydrique. Après décantation et réextraction avec le dichlorométhane, la phase organique est lavée avec une solution de bicarbonate de sodium jusqu'à pH 8, traitée 10 min sur carbonate de potassium puis séchée sur sulfate de sodium. Le mélange de cétones insaturées est distillé.

$$Rdt = 40\%$$
; $Eb_{33} = 75-80$ °C

Analyse élémentaire :

C% H% Théorie 50,65 5,95 Calculé 50,36 5,85

* 5-chloro pent-3-én -2- one 9a 76%

RMN 1 H : 2,1 (s, 3H, H-1) ; 4,17 (d, 2H, H-5) ; 6,4 (d , 1H, H-3, $J_{3,4}$ = 15,9 Hz) ; 6,8 ppm (dt, 1H, H-4, $J_{4,5}$ = 7 Hz).

RMN ¹³C: 27,1 (C-1); 35,8 (C-5); 131,9 (C-3); 145,9 (C-4); 198,1 ppm (C-2).

MASSE : m/z 118 (M⁺), 43 (100%) CH_3CO^+ ,103 et 105 dans le rapport 3/1(90,7%) +CO-CH=CH-CH $_2$ -CI.

* 5-chloro pent-4-én-2- one 10a 24%

RMN 1 H : 2,1 (s, 3H, H-1) ; 3,35 (d, 2H, H-3) ; 3,18 (m , 1H, H-4) ; 6,06 ppm (d, 1H, H-5).

RMN ¹³C: 27,0 (C-1); 42,1 (C-3); 126,2 (C-4); 135,1(C-5); 207,1 ppm (C-2).

B- Acylation du 3-chloro-2- méthyl prop-1-ène 2a'

Même protocole que pour l'acylation du chlorure d'allyle à partir de 4,5 g (0,05 mol) de 2a', 10 g (0,075 mol) de chlorure d'aluminium et 5,5 g (0,07 mol) de chlorure d'acétyle. Le mélange des cétones insaturées est obtenu avec un rendement de 72%.

$$Eb_{20} = 80^{\circ}C$$

Analyse élémentaire :

C% H%
Théorie 54,35 6,84
Calcullé 54,16 6,79

* 5-chloro-4- méthyl pent-3-én-2- one 9a' 70%

RMN ¹H : 2,18 (s, 3H, H-1) ; 2,46 (s, 3H, H-4') ; 4,08 (m , 2H, H-5) ; 6,05 ppm (m, 1H, H-3).

* 5-chloro-4- méthyl pent-4-én -2- one 10a' 30%

RMN ¹H: 2,2 (s, 3H, H-1); 2,6 (s, 3H, H-4'); 3,0 (s, 1H, H-3); 6,4 ppm (m, 1H, H-5).

C- Acvlation du 4-chloro but-1-ène 2b

Même procédé que pour l'acylation du chlorure d'allyle à partir de 4,5 g (0,05 mol) de **2b**, 10 g (0,075 mol) de chlorure d'aluminium et de 5,5 g (0,07 mol) de chlorure d'acétyle. Le mélange des cétones insaturées est obtenu avec un rendement de 50%.

$$Eb_{16} = 40-45^{\circ}C$$

Analyse élémentaire :

C% H% Théorie 54,35 6,84 Calcullé 54,18 6,78

* 6-chloro hex-3-èn-2- one 9b 75%

RMN ¹H: 2,0 (q, 2H, H-5); 2,2 (s, 3H, H-1); 3,5 (t, 2H, H-6); 6,8 ppm (dt, 1H, H-4).

RMN ¹³C: 26,9 (C-1); 35,7 (C-5); 44,1 (C-6); 132,0 (C-3); 145,7 ppm (C-4).

MASSE : m/z 132 (M⁺), 43 (100%) CH_3CO^+ , 117 et 119 dans le rapport 3/1(90,7%) ^+CO -CH=CH- CH_2 -CI.

* 6-chloro hex-4-én-2-one 10b 25%

RMN 1 H : 2,1 (s, 3H, H-1) ; 2,8 (d, 2H, H-3) ; 4,1 (d , 2H, H-6) ; 5,8 ppm (m, 2H, H-4 et H-5).

RMN ¹³C: 27,0 (C-1); 41,1 (C-3); 46,2 (C-6); 125,4 (C-4); 132,1 (C-5); 207,1 ppm (C-2).

D-Acylation du 5-chloro pent-1-ène 2c

1-Par le complexe chlorure d'acétyle/chlorure d'aluminium

Même procédé que pour l'acylation du chlorure d'allyle à partir de 5,23 g (0,05 mol) de **2c**, 10 g (0,075 mol) de chlorure d'aluminium et de 5,5 g (0,07 mol) de chlorure d'acétyle. Le mélange des cétones insaturées est obtenu avec un rendement de 62,5%.

$$Eb_{34} = 115^{\circ}C ; n_D^{23} = 1,4750$$

Analyse élémentaire :

C% H% Cl% Théorie 55,96 7,49 25,89 Calculé 55,96 7,58 25,59

La composition du mélange est determinée par RMN et CPV :

83% de 7-chloro hept-3-én-2-one 17% de 7-chloro hept-4-én-2-one

Les cétones sont séparées par CPV préparative :

* 7-chloro hept-3- én-2-one 9c

RMN 1 H : 1,6 (m, 2H, H-6) ; 1,9 (q, 2H, H-5) ; 2,1 (s, 3H, H-1) ; 3,5 (t, 2H, H-7) ; 6,1 (d , 1H, H-3, $J_{3,4}$ =16,1 Hz) ; 6,8 ppm (dt, 1H, H-4, $J_{4,5}$ = 6,3 Hz).

RMN ¹³C: 27,1 (C-1); 29,5 (C-5); 30,0 (C-6); 43,9 (C-7); 132,1 (C-3); 145,8 (C-4); 198,2 ppm (C-2).

MASSE : m/z 146 (M⁺), 43 (100%) CH_3CO^+ , 131 et 133 dans le rapport 3/1 (90,7%) +CO-CH=CH-CH₂-CH₂-CH₂-CI.

* 7-chloro hept-4-én-2- one 10c

RMN ¹H: 2,1 (s, 3H, H-1); 2,4 (m, 2H, H-6); 2,9 (d, 2H, H-3); 3,5 (t, 2H, H-7); 5,6 ppm (m, 2H, H-4 et H-5).

RMN ¹³C: 27,0 (C-1); 35,6 (C-6); 40,2 (C-7); 41,1 (C-3); 125,3 (C-4); 130,3 (C-5); 207,1 ppm (C-2).

2- Par le complexe chlorure d'acétyle / chlorure d'étain

Même procédé à partir de 3 g (0,029 mol) de 5-chloro pent-1-ène, de 11,2 g (0,043 mol) de ${\rm SnCl_4}$ (150%), de 3,1 g (0,040 mol) et de ${\rm CH_3COCl}$ (140%). Le mélange de cétones est obtenu avec un rendement de 27,6%.

Analyse du mélange en CPV:

Non conjugué conjugué non transformé 11,8% 19,4% 43%

3- Par le complexe chlorure d'acétyle/chlorure ferrique

Même procédé à partir de 1,46 g (0,014 mol) de 5-chloro pent-1-ène, de 3,40 g (0,021 mol) de ${\rm FeCl_3}$ (150%) et de 1,57 g (0,020 mol) de ${\rm CH_3COCl}$ (140%). Le mélange des cétones insaturées est obtenu avec un rendement de 43%.

$$Eb_{20} = 105^{\circ}C$$

Analyse du mélange en CPV:

Non conjugué conjugué non transformé 5,5% 56,8% 7,7%

4-Par le complexe chlorure d'acétyle/ tétrafluoroborate d'argent

Même procédé en utilisant comme solvant le nitrométhane, et en travaillant sous argon à $T = -25^{\circ}$ C à partir de 1,46 g (0,014 mol) de 5-chloro pent-1-ène, de 4 g (0,021 mol) de $AgBF_4$ (150%) et de 1,57 g (0,020 mol) de CH_3COCI (140%). On obtient sélectivement la cétone insaturée (7-chloro hept-4-én-2- one **10c**) avec un rendement de 47%.

$$Eb_{1,5} = 65-7^{\circ}C$$

E- Acylation du 5-bromo pent-1-ène 2c'

Même procédé que pour l'acylation du 5-chloro pent-1-ène par le complexe chlorure d'acétyle/ chlorure d'aluminium à partir de 2,23 g (0,015 mol) de 5-bromo pent-1-ène, 5,86 g (0,022 mol) de $AlBr_3$ (150%) et de 2,58 g (0,021 mole) de CH_3COBr (140%). Le mélange des cétones insaturées est obtenu avec un rendement de 62,9%.

$$Eb_{16} = 110-115^{\circ}C$$

Analyse élémentaire :

C% H% Br%
Théorie 44,00 5,80 41,82
Calculé 44,12 5,83 41,85

* 7-Bromo hept-3-én-2- one 9c' 70%

RMN ¹H : 1,6 (m, 2H, H-6) ; 1,8 (q, 2H, H-5) ; 2,1 (s, 3H, H-1) ; 3,3 (t, 2H, H-7) ; 6,1 (d, 1H, H-3, $J_{3,4} = 15,6$ Hz) ; 6,7 ppm (dt, 1H, H-4, $J_{4,5} = 7$ Hz).

* 7-bromo hept-4-én-2- one 10c' 30%

1 2 3 4 5 6 7
$$CH_3$$
- CO - CH_2 - CH = CH - CH_2 - CH_2 - Br

RMN ¹H: 2,1 (s, 3H, H-1); 2,2 (q, 2H, H-6); 2,9 (d, 2H, H-3); 3,3 (t, 2H, H-7); 5,7 ppm (m, 2H, H-4 et H-5).

F- Acylation du 6-chloro hex-1-ène 2d

Même procédé que pour l'acylation du chlorure d'allyle par le complexe chlorure d'acétyle/chlorure d'aluminium à partir de 1,78 g (0,015 mol) de 6-chloro hex-1-ène, de 2,93 g (0,022mol) de AlCl₃ (150%) et de 1,65 g (0,021 mol) de CH₃COCl (140%). Le mélange des cétones insaturées est obtenu avec un rendement de 50%.

Analyse élémentaire :

C% H% Théorie 59,81 8,16 Calculé 59,86 8,19 * 8-chloro oct-3-én-2- one 9d 82%

RMN 1 H : 1,5 (m, 4H, H-6 et H-7) ; 1,9 (q, 2H, H-5) ; 2,2 (s, 3H, H-1) ; 3,5 (t, 2H, H-8); 6,2 (d , 1H, H-3, $J_{3,4}$ =15,9 Hz) ; 6,7 ppm (dt, 1H, H-4, $J_{4,5}$ = 7 Hz).

RMN ¹³C: 25,2 (C-6); 26,4 (C-7); 27,2 (C-1); 29,5 (C-5); 43,7 (C-8); ·132,0 (C-3); 145,7 (C-4); 198,4 ppm (C-2).

MASSE: m/z 160 (M⁺), 43 (100%) CH_3CO^+ , 145 et 147 (dans le rapport 3/1) (90,7%) +CO-CH=CH-(CH_2)₄-Cl.

* 8-chloro oct-4-én-2- one 10d 18%

RMN ¹H: 1,7 (m, 2H, H-7); 1,9 (q, 2H, H-6); 2,2 (s, 3H, H-1); 2,9 (d, 2H, H-3); 3,5 (t, 2H, H-8); 5,6 ppm (m, 2H, H-4 et H-5).

RMN ¹³C: 22,4 (C-6); 27,0 (C-1); 29,6 (C-7); 40,3 (C-3); 43,7 (C-8); 125,4 (C-4); 129,9 (C-5); 207,1 ppm (C-2).

G- Acylation du 10-chloro déc-1-ène 2e

Même procédé que pour l'acylation du chlorure d'allyle à partir de 3,5 g (0,02~mol) de 2e, de 4 g (0,03~mol) de $AlCl_3$ (150%) et de 2,2 g (0,028~mol) de CH_3COCI (140%). Le mélange des cétones insaturées est obtenu avec un rendement de 50%.

$$Eb_1 = 120-125^{\circ}C$$

Analyse élémentaire :

C% H% Théorie 66,49 9,76 Calculé 66,61 9,85

*12-chloro dodéc-3-én-2- one 9e 76%

1 2 3 4 5 6--10 11 12 $\mathrm{CH_3\text{-}CO\text{-}CH=\!CH\text{-}CH_2\text{-}(CH_2)_5\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}Cl}$

RMN ¹H : 1,4 (m, 10H, de H-6 à H-10) ; 1,6 (m, 2H, H-11) ; 1,9 (q, 2H, H-5) ; 2,2 (s, 3H, H-1) ; 3,5 (t, 2H, H-12) ; 6,1 (d, 1H, H-3, $J_{3,4} = 16 \text{ Hz}$) ; 6,5 ppm (dt, 1H, H-4, $J_{4,5} = 6,5 \text{ Hz}$).

RMN ¹³C: 25,0 (C-6); (26,9; 27,5 et 28,5) (C-1, C-10 et C-7); (29,4; 29,6 et 29,8) (C-9, C-8 et C-5); 32,1 (C-11); 42,9 (C-12); 132,0 (C-3); 145,3 (C-4); 198,2 (C-2).

MASSE: m/z 216 (M⁺), 43 (100%) CH_3CO^+ , 201 et 203 (dans le rapport 3/1) (90,7%) +CO-CH=CH-(CH₂)₈-Cl.

* 12-chloro dodéc-4-én-2-one 10e 24%

1 2 3 4 5 6 7--10 11 12 $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{-(CH}_2)_4\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$

RMN ¹H: 1,4 (m, 8H, de H-7 à H-10); 1,6 (m, 2H, H-11); 1,9 (q, 2H, H-6); 2,2 (s, 3H, H-1); 2,8(d, 2H, H-3); 3,5 (t, 2H, H-12); 5,6 ppm (m, 2H, H-4 et H-5).

RMN ¹³C: 23,9 (C-6); 25,3 (C-7); (26,9 et 27,6) (C-1 et C-10); (28,5 et 29,7) (C-8 et C-9); 31,8 (C-11); 40,7 (C-3); 43,6 (C-12); 125,6 (C-4); 130,0 (C-5); 208,0 (C-2).

H- Acylation du 11-chloro undéc-1-ène 2f

Même protocole que pour l'acylation du chlorure d'allyle par le complexe chlorure d'acétyle/chlorure d'aluminium avec 3,78 g (0,02 mol) de 2f, 4 g (0,03 mol) de $AlCl_3$ (150%) et 2,2 g (0,028 mol) de CH_3COCl (140%). Le mélange des cétones insaturées est obtenu avec un rendement de 36%.

$$Eb_{0.8} = 145^{\circ}C$$

Analyse élémentaire :

388888888888888

C% H%
Théorie 67,66 10,04
Calculé 67,71 10,11

* 13-chloro tridéc-3-én-2-one 9f 78%

RMN 1 H : 1,5 (m, 12H, de H-6 à H-11) ; 1,7 (m, 2H, H-12) ; 1,9 (q, 2H, H-5) ; 2,2 (s, 3H, H-1) ; 3,4 (t, 2H, H-13) ; 6,1 (d , 1H, H-3, $J_{3,4}$ =16,1 Hz) ; 6,5 ppm (dt, 1H, H-4, $J_{4,5}$ = 6,5 Hz).

RMN ¹³C: 25,2 (C-6); (27,0 et 27,3) (C-1 et C-11); 28,5 (C-7); (29,2; 29,6 et 29,8) (C-10, C-9 et C-8); 30,0 (C-5); 32,6 (C-12); 42,9 (C-13); 131,9 (C-3); 145,3 (C-4); 198,1 ppm (C-2).

MASSE : m/z 230 (M⁺), 43 (100%) CH_3CO^+ , 215 et 217 (dans le rapport 3/1) (90,7%) +CO-CH=CH-(CH_2)₉-CI.

* 13-chloro tridéc-4-én-2-one 10f 22%

RMN ¹H: 1,4 (m, 10H, de H-7 à H-11); 1,7 (m, 2H, H-12); 1,9 (q, 2H, H-6); 2,3 (s, 3H, H-1); 2,8(d, 2H, H-3); 3,4 (t, 2H, H-13); 5,6 ppm (m, 2H, H-4 et H-5).

RMN ¹³C: 24,1 (C-6); (25,8; 26,5 et 27,5) (C-7; C-1 et C-11); (28,6; 29,4 et 29,8) (C-8; C-10 et C-9); 31,9 (C-12); 40,5 (C-3); 43,2 (C-13); 125,7 (C-4); 130,0 (C-5); 208,0 ppm (C-2).

III ACYLATION DES ALCENOLS ET LEURS ESTERS

A- Acylation du 1-acétoxy prop-2-ène 4a

Même procédé que pour les dérivés halogénés à partir de 7,8 g (0,1 mol) de chlorure d'acétyle, 16 g (0,12 mol) de chlorure d'aluminium et de 5 g (0,05 mol) de 1-acétoxy prop-2-ène. Après traitement, on recupère le produit de départ inchangé.

B- Acylation de 1-acétoxy but-3-ène 4b

Même protocole à partir de 7,8 g (0,1 mol) de chlorure d'acétyle, 16 g (0,12 mol) de chlorure d'aluminium et 5,7 g (0,05 mol) de 1-acétoxy-1 but-3-ène. Le rendement est de 78 %.

 $Eb_{16} = 121$ °C 6-Acétoxy hex-3-én-2- one $Eb_{18} = 52$ °C (E) Hexa-3,5-dién-2-one

Composition du mélange : (CPV ou RMN ¹H)

35% du 6-Acétoxy hex-3-én-2- one 11b 26% de (E) Hexa-3,5-dién-2-one

Analyse élémentaire du 6-Acétoxy hex-3-én-2- one 11b

C% H%
Théorie 61,52 7,75
Calculé 60,33 7,45

* (E) Hexa-3,5-dién-2-one

RMN ¹H: 2,30 (s, 3H, H-1); 5,45-5,75 (m, 2H, H-6); 6,16 (d, 1H, H-3); 6,57 (m, 1H, H-5); 7,13 ppm (dd, 1H, H-4).

* 6-Acétoxy hex-3-én-2-one 11b

1 2 3 4 5 6 7 8
$$CH_3$$
-CO-CH=CH- CH_2 - CH_2 - O-CO- CH_3

RMN 1 H : 2,05 (s, 3H, H-8) ; 2,2 (s, 3H, H-1) ; 2,56 (m, 2H, H-5) ; 4,18 (t, 2H, H-6) ; 6,13 (d , 1H, H-3, $J_{3,4}$ = 16 Hz) ; 6,80 ppm (dt, 1H, H-4, $J_{4,5}$ = 7 Hz).

C-Acylation du 1-acétoxy pent-4-ène 4c

Même procédé que pour l'acylation du chlorure d'allyle par le complexe chlorure d'acétyle/chlorure d'aluminium avec 6,4 g (0,05 mol) de 4c, 16 g (0,12 mol) de AlCl₃ (150%) et 7,85 g (0,1 mol) de CH₃COCl (140%). Le mélange des cétones insaturées est obtenu avec un rendement de 78%.

$$Eb_{12.5} = 132^{\circ}C$$

Composition du mélange : (CPV ou RMN ¹H)

70% de 7-acétoxy hept-3-én-2-one 11c 30% de 7-acétoxy hept-4-én-2-one 12c

Analyse élémentaire :

C% H%
Théorie 63,51 8,29
Calculé 63,33 8,31

* 7-acétoxy hept-3-én-2-one 11c

1 2 3 4 5 6 7 8 9
$$CH_3$$
-CO-CH=CH- CH_2 - CH_2 - CH_2 -O-CO- CH_3

RMN 1 H : 1,36(m, 2H, H-6) ; 1,98 (s, 3H, H-9) ; 2,54 (m, 2H, H-5) ; 4,04 (t, 2H, H-7) ; 6,02 (d , 1H, H-3, $J_{3,4}$ =16 Hz) ; 6,73 ppm (dt, 1H, H-4, $J_{4,5}$ = 6,5 Hz).

* 7-acétoxy hept-4-én-2-one 12c

1 2 3 4 5 6 7 8 9
$$CH_3$$
- CO - CH_2 - CH = CH - CH_2 - CH_2 - O - CO - CH_3

RMN ¹H: 1,98 (s, 3H, H-9); 2,05 (s, 3H, H-1); 2,36-2,54 (m, 2H, H-6); 3,09 (m, 2H, H-3); 4,04 (t, 2H, H-7); 5,55 ppm (m, 2H, H-4 et H-5).

D- Acylation du 1-propionyloxy pent-4-ène 4c'

Même procédé à partir de 9,2 g (0,1 mol) de chlorure de propanoyle, 16 g (0,12 mol) de chlorure d'aluminium et 7,1 g (0,05 mol) de 1-propionyloxy pent-4ène. Le mélange des cétones insaturées est obtenu avec un rendement de 66%.

$$Eb_{10.5} = 147^{\circ}C$$

Composition du mélange : (CPV ou RMN ¹H) 70% de 8-propionyloxy oct-4-én-2-one **11c'** 30% de 8-propionyloxy oct-5-én-3-one **12c'**

Analyse élémentaire :

C% H% Théorie 66,64 9,15 Calculé 66,67 9,12 * 8-propionyloxy oct-4-én-2-one 11c'

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11
$$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO-CH=CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CO-CH}_2\text{-CH}_3$$

RMN ¹H : 1,08 (t, 3H, H-1) ; 1,13 (t, 3H, H-11) ; 1,60-2,00 (m, 2H, H-7) ; 2,23 (q, 2H, H-10) ; 2,58 (q, 2H, H-2) ; 4,10 (t, 2H, H-8) ; 6,12 (d, 1H, H-4, $J_{4,5}$ =15,9 Hz) ; 6,85 ppm (dt, 1H, H-5, $J_{5,6}$ = 7 Hz).

* 8-propionyloxy oct-5-én-3-one 12c'

RMN ¹H: 1,13 (t, 3H, H-11); 2,20-2,70 (m, 2H, H-7); 2,33 (q, 2H, H-10); 2,58 (q, 2H, H-2); 3,17 (m, 2H, H-4); 4,10 (t, 2H, H-8); 5,5-5,7 ppm (m, 2H, H-5 et H-6).

E- Acylation du 1-benzoyloxy pent-4-ène 4c"

Même procédé à partir de 12,4 g (0,1 mol) de chlorure de benzoyle, 16 g (0,12 mol) de chlorure d'aluminium, 9,5 g (0,05 mol) de 1-benzoyloxy pent-4-ène. Le mélange des cétones insaturées est obtenu avec un rendement de 74%.

$$Eb_{0.6} = 203^{\circ}C$$

Composition du mélange : (CPV ou RMN ¹H)

70% de 6-Benzoyloxy1-phényl hex-2-én-1-one 11c" 30% de 6-Benzoyloxy1-phényl hex-3-én-1-one 12c"

Analyse élémentaire :

C% H% Théorie 77,53 6,16 Calculé 76,66 6,20

* 6-Benzoyloxy1-phényl hex-2-én-1-one 11c"

RMN ¹H: 1,8-1,27 (m, 4H, H-4 et H-5); 4,4 (t, 2H, H-6); 6,75-7,20 (m, 2H, H-2 et H-3); 7,2-8,5 ppm (m, 10H, H-aromatiques).

* 6-Benzoyloxy1- phényl hex-3-én-1-one 12c"

RMN ¹H: 1,8-1,27 (m, 2H, H-5); 3,8 (t, 2H, H-2); 4,4 (m, 2H, H-6); 5,6-6,0 (m, 2H, H-3 et H-4); 7,2-8,5 ppm (m, 10H, H-aromatiques).

F- Acylation du pent-4-én-1-ol par le chlorure d'acétyle

Même procédé à partir de 9,8 g (0,125 mol) de chlorure d'acétyle, 17,3 g (0,13 mol) de chlorure d'aluminium et de 4,3 g (0,05 mol) de pent-4-én-1-ol. Le mélange des cétones insaturées est obtenu avec un rendement de 61%.

Composition du mélange : (CPV ou RMN ¹H)

70% de 7-acétoxy hept-4-én-2-one 11c 30% de 7-acétoxy hept-4-én-2-one 12c

Donc même composition que pour l'acylation de 1-acétoxy pent-4-ène ; les spectres RMN ont déjà été décrits.

G- Acylation du pent-4-én-1-ol par le chlorure de benzoyle

Même procédé à partir de 12,4 g (0,1 mol) de chlorure de benzoyle, 17,3 g (0,13 mol) de chlorure d'aluminium et de 4,3 g (0,05 mol) du pent-4-én-1-ol. Le mélange des cétones insaturées est obtenu avec un rendement de 67%.

$$Eb_{0.6} = 203^{\circ}C$$

Composition du mélange : (CPV ou RMN ¹H)

70% de 6-Benzoyloxy 1-phényl hex-2-én-1-one 11c" 30% de 6-Benzoyloxy 1-phényl hex-3-én-1-one 12c"

Donc même composition que pour l'acylation du 1-benzoyloxy pent-4-ène ; les spectres RMN ont déjà été décrits.

IV ACYLATION DES CETONES INSATUREES

A- Acylation de l'oct-7-én-2-one 7c

Nous avons repris le protocole opératoire de l'acylation du chlorure d'allyle par le complexe chlorure d'acétyle/chlorure d'aluminium dans le dichlorométhane à partir de 0,9 g (7,5. 10⁻³ mol) de l'oct-7-én-2-one, 0,8 g (1,05. 10⁻² mol) de chlorure d'acétyle et de 1,8 g (1,12. 10⁻²mol) de chlorure d'aluminium. On obtient un mélange de déc-3-éne-2,9-dione **13c** et de déc-4-éne-2,9-dione **14c**. (**13c** est majoritaire à 86%) avec un rendement de 68%.

Analyse élémentaire :

C% H% Théorie 71,39 9,58 Calculé 71,12 9,24 * déc-3-éne-2,9- dione 13c

10 9 8 7--6 5 4 3 2 1
$$CH_3$$
- CO - CH_2 - $(CH_2)_2$ - CH_2 - CH = CH - CO - CH_3

RMN ¹H: 1,65 (m, 4H, H-6 et H-7); 2,1-2,2 (2s, 6H, H-1 et H-10); 2,51 (t, 2H, H-8); 2,69 (t, 2H, H-5); 6,08 (d, 1H, H-3); 6,9 ppm (dt, 1H, H-4).

RMN ¹³C: 21,6 (C-7); 24,2 (C-6); 29,1 (C-5); 41,5 (C-8); 130,9 (C-3); 145,7 (C-4); 197,5 (C-2); 207,4 ppm (C-9).

MASSE: m/z 168 (M⁺), 43 (100%) CH₃CO⁺, 125 (22%) C₈H₁₃O⁺.

* déc-4-éne-2,9-dione 14c

RMN ¹H: 1,7 (m, 2H, H-7); 2,1-2,2 (2s, 6H, H-1 et H-10); 2,49 (t, 2H, H-8); 2,7 (m, 2H, H-6); 3,2 (d, 2H, H-3); 5,6 ppm (m, 2H, H-4 et H-5).

B- Acvlation du non-8-én-2-one 7d

Même mode opératoire à partir de 1,3 g (9,6. 10⁻³ mol) du non-8-én-2-one, 1 g (1,3. 10⁻² mole) de chlorure d'acétyle et de 1,8 g (1,4. 10⁻² mol) de chlorure d'aluminium. On obtient un mélange d'undéc-3-éne-2,9- dione **13d** et d'undéc-4-éne-2,9-dione **14d** (**13d** majoritaire à 91%) avec un rendement de 70%.

$$Eb_2 = 92$$
°C

Analyse élémentaire :

C% H%
Théorie 72,49 9,95
Calculé 71,79 9,38

* Undéc-3-ène-2,9- dione 13d

11 10 9 8--6 5 4 3 2 1
$$CH_3$$
-CO- CH_2 - $(CH_2)_3$ - CH_2 - CH = CH -CO- CH_3

RMN ¹H: 1,7 (m, 6H, H-6, H-7 et H-8); 2,03 (s, 3H, H-11); 2,18 (s, 3H, H-1); 2,5 (t, 2H, H-9); 2,7 (m, 2H, H-5); 6,09 (d, 1H, H-3); 6,9 ppm (dt, 1H, H-4).

RMN ¹³C: 23,1 (C-8); 24,8 (C-6); 27,5 (C-7); 29,5 (C-5); 41,8 (C-9); 131 (C-3); 146 (C-4); 198 (C-2); 208 ppm (C-10).

MASSE: m/z 182 (M⁺), 43 (100%) CH₃CO⁺, 139 (21%) C₉H₁₅O⁺.

* Undéc-4-éne-2,10-dione 14d

11 10 9 8---7 6 5 4 3 2 1
$$CH_3$$
-CO- CH_2 - $(CH_2)_2$ - CH_2 - CH = CH - CH_2 - CO - CH_3

RMN ¹H: 1,7 (m, 4H, H-7 et H-8); 2,0-2,1 (2s, 6H, H-1 et H-11); 2,5 (t, 2H, H-9); 2,7 (m, 2H, H-6); 3,1 (d, 2H, H-3); 5,57 ppm (m, 2H, H-4 et H-5).

C-Acylation de la tridéc-12-én-2-one 7e

Même protocole que les acylations précédentes à partir de 3,9 g (0,02 mol) de la tridéc-12-én-2-one, 2,2 g (0,028 mol) de chlorure d'acétyle et de 4 g (0,03 mol) de chlorure d'aluminium. On obtient un mélange de pentadéc-3-éne-2,14-dione 13e (majoritaire à 90 %) et de pentadéc-4-éne-2,14-dione 14e avec un rendement de 61%.

$$Eb_{0.7} = 128^{\circ}C$$

Analyse élémentaire :

C% H%
Théorie 75,58 10,99
Calculé 74,98 10,26

* Pentadéc-3-éne-2,14-dione 13e

RMN ¹H: 1,6-1,8 (m, 14H, de H-6 à H-12); 2,1-2,4 (2s, 6H, H-1et H-15); 2,5 (t, 2H, H-13); 2,7 (m, 2H, H-5); 6,09 (d, 1H, H-3); 6,8 ppm (dt, 1H, H-4).

RMN ¹³C: 22,9 (C-12); 24,5 (C-6); (28,2 et 28,9) (C-7 et C-11); (29,4; 29,6 et 29,8) (C-9, C-5 et C-8); 41,8 (C-13); 130,9 (C-3); 145,7 (C-4); 198,5 (C-2); 208,1 (C-14).

* Pentadéc-4-éne-2,14-dione 14e

15 14 13 12--7 6 5 4 3 2 1
$$CH_3$$
- CO - CH_2 - $(CH_2)_6$ - CH_2 - CH = CH - CH_2 - CO - CH_3

RMN ¹H: 1,6-1,8 (m, 12H, de H-7 à H-12); 2,2-2,5 (2s, 6H, H-1et H-15); 2,51 (t, 2H, H-13); 2,72 (m, 2H, H-6); 3,2 (d, 2H, H-3); 5,6 ppm (m, 2H, H-4 et H-5).

D- Acylation de la tétradéc-13-én-2-one 7f

Même procédé que pour les acylations précédentes, à partir de 4,2 g (0,02 mol) de tétradéc-13-én-2-one, 2,2 g (0,028 mol) de chlorure d'acétyle et de 4 g (0,03 mol) de chlorure d'aluminium. On obtient un mélange d'hexadéc-3-éne-2,15-dione **13f** (majoritaire à 90%) et d'hexadéc-4-éne-2,15-dione **14f** avec un rendement de 56%.

$$Eb_{0.7} = 135^{\circ}C$$

Analyse élémentaire :

C% H%
Théorie 76,14 11,18
Calculé 75,79 10,98

* Hexadéc-3-éne-2,15-dione 13f

RMN ¹H: 1,6-1,7 (m, 16H, de H-6 à H-13); 2,2-2,5 (2s, 6H, H-1et H-16); 2,5 (t, 2H, H-14); 2,7 (m, 2H, H-5); 6,09 (d, 1H, H-3); 6,8 ppm (dt, 1H, H-4).

RMN ¹³C: 22,7 (C-13); 25,1 (C-6); 28,3 (C-7); (29,0; 29,2; 29,4; 29,6; 29,7 et 29,8) (C-12, C-8, C-10, C-5, C-9, et C-11); 40,5 (C-14); 130,8 (C-3); 145,6 (C-4); 198,2 (C-2); 208,1 ppm (C-15).

* Hexadéc-4-éne-2,15-dione 14f

RMN ¹H: 1,6-1,8 (m, 14H, de H-7 à H-13); 2,2-2,5 (2s, 6H, H-1et H-16); 2,51 (t, 2H, H-14); 2,72 (m, 2H, H-6); 3,18 (d, 2H, H-3); 5,58 ppm (m, 2H, H-4 et H-5).

V - ESSAIS D'OXYDATION: (du 7-chloro hept-3-én-2-one 9c)

A-Réactions avec le dichromate de pyridinium : PDC

1- PDC dans le diméthylformamide (DMF)

Le dichromate de pyridinium (10 mmol) est rapidement ajouté à une solution de 0,73 g de 7-chloro hept-3-én-2-one (5 mmol) dans le diméthylformamide (15ml). On agite 15 heures à 45°C. Le mélange est alors versé dans 70 ml d'acétate d'éthyle ; on filtre et on lave avec 50 ml d'acétate d'éthyle ; le solvant est évaporé et le produit est élué par le toluène sur une colonne de gel de silice ; le diméthylformamide n'est pas éliminé par ce traitement.

2- PDC dans le dichlorométhane

Dans les mêmes conditions opératoires que précédemment, le produit de départ est inchangé.

3- PDC dans le toluène

On additionne 8 g (25 mmol) de PDC à 0,14 g (1 mmol) de 7-chloro hept-3-én-2-one dilués dans 25 ml de toluène ; on maintient l'agitation 24 heures à 100°C sous azote. On sature avec une solution de chlorure de sodium ; après extraction avec le dichlorométhane, le solvant est évaporé sous pression réduite. On retrouve le produit de départ inchangé accompagné de benzaldéhyde, produit d'oxydation du solvant.

RMN ¹H: 7,25 (m, 5H, H-cycle benzénique); 9,8 (s, 1H, H-aldéhydique).

4- PDC dans le benzène

Même procédé que pour l'oxydation avec PDC/toluène à partir de 0,14 g (1 mmol) de 7-chloro hept-3-én-2-one, (25 m mol) de PDC et de 25 ml de benzène. Le produit de départ est recupéré inchangé.

B- Réaction avec le trioxyde de chrome dans un mélange d'anhydride acétique / acide acétique

On additionne (50 mmol) du trioxyde de chrome en petites portions au mélange anhydride acétique (12,5 ml)/acide acétique (25 ml) refroidi dans la glace; on dilue alors par 25 ml de toluène en refroidissant puis on additionne goutte à goutte 1,46 g de 7-chloro hept-3-én-2-one (10 mmol) dilués dans 5 ml de toluène; on maintient une température inférieure à 20°C pendant 1 heure. Le produit de départ est inchangé, le solvant est oxydé en benzaldéhyde.

C- Réaction avec du chlorochromate de pyridinium (PCC) dans le dichlorométhane à reflux

On additionne goutte à goutte 0,3 g (2 mmol) de 7-chloro hept-3-én-2-one dilué dans 10 ml de dichlorométhane, à une solution du chlorochromate de pyridinium (2 mmol) dans 30 ml de dichlorométhane. On maintient à reflux sous agitation pendant 48 heures ; on sature avec une solution de chlorure de sodium et on extrait avec du dichlorométhane. Le solvant est évaporé sous pression réduite ; le résidu est séché sur sulfate de magnésium ; le produit de départ est récupéré inchangé après chromatographie sur gel de silice (éluant : éther/toluène 70/30).

D- Réaction sur une matrice solide : chlorochromate de pyridinium sur Alumine

1- Préparation de la matrice solide

A une solution de trioxyde de chrome (6 g) et d'acide chlorhydrique 6N (11 ml) on ajoute 4,75 g de pyridine. Le mélange est agité pendant 10 min à 40°C. La solution est refroidie jusqu'à formation d'un solide jaune-orange puis on porte à 40°C jusqu'à dissolution ; on ajoute ensuite 50 g d'alumine. Après évaporation, le solide orange est laissé 2 heures à l'étuve.

2- Réaction de la 7-chloro hept-3-én-2-one

6,1 mmol de PCC sur alumine sont additionnées à une solution de 7-chloro hept-3-én-2-one (3,8 mmol) dans 10 ml d'hexane ; on maintient l'agitation pendant 16 heures. Le solide est filtré, lavé trois fois avec de l'éther ; après évaporation du solvant, on récupére le produit de départ inchangé.

E-Réaction avec le dioxyde de sélénium

14 mmol de dioxyde de sélénium sont additionnées à une solution de 1,46 g (10 mmol) de 7-chloro hept-3-én-2-one et 10 ml de dioxane. On chauffe sous atmosphère inerte pendant 48 heures. Le sélénium est filtré, le filtrat est concentré et le résidu est purifié par distillation. Le produit de départ est récupéré inchangé.

F-Réaction avec le couple hydroperoxyde de tertiobutyle / dichromate de pyridinium

A une solution de 0,14 g (1 mmol) de 7-chloro hept-3-én-2-one dans 12 ml de benzène et à 1,2 g de célite, on additionne à 10°C 4 mmol du dichromate de pyridinium et 4 ml d'hydroperoxyde de tertiobutyle à 70 %; on maintient l'agitation à 10°C durant 15 minutes, puis à 25°C pendant 4 heures. On ajoute 30 ml d'éther; on filtre la célite, on lave avec de l'éther et on évapore les solvants. Le produit de départ est récupéré inchangé.

<u>VI - HYDROGENATION ET SAPONIFICATION DES</u> <u>ACETOXYHEPTENONES</u>

Une solution des esters (11c et 12c), (12,81g; 0,075 mol) dans 50 ml d'éthanol est portée à température ambiante sous hydrogène en présence de 0,4 g de charbon palladié à 5%. Un équivalent de gaz est fixé en une heure et la solution est filtrée. Une solution d'hydroxyde de potassium (8,68g; 0,155 mol) dans 40 ml d'eau est alors additionnée. Le mélange est porté à reflux pendant 5 min puis l'éthanol est évaporé. Le résidu est neutralisé par une solution d'acide chlorhydrique 8N et extrait à l'éther; la phase organique est lavée avec une solution aqueuse de carbonate de potassium à 10% puis avec de l'eau; on sèche sur sulfate de sodium. La distillation donne 8,1 g de cétoalcool.

Rdt = 82%;
$$Eb_{13} = 127^{\circ}C$$
 Littérature (47): $nD^{20} = 1,4462$

1 2 3 4 5 6 7 CH₃-CO-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-OH **15c**

RMN ¹H: 0,9-1,9 (m, 6H, H-4, H-5 et H-6); 2,10 (s, 3H, H-1); 2,46 (t, 2H, H-3); 3,58 (t, 2H, H-7); 3,81 ppm (s, 1H, H-alcool).

MASSE: m/z 130 (M+).

VII - CYCLISATION DES DICETONES SATUREES

A-Réduction des dicétones insaturées

1- Obtention de la décane-2,9-dione 16c

1,24 g (7,4mmol) du mélange de déc-3-éne-2,9-dione et de déc-4-éne-2,9-dione en solution dans 30 ml d'éthanol sont hydrogénées en présence de 0,2 g de charbon palladié à température ambiante. 166 ml de dihydrogène sont fixés en une heure ; on obtient 1,08 g (6 mmol) de décane-2,9-dione après filtration et distillation.

Rdt = 87% de **16c** ; F = 56-8 °C Littérature (48) : $Eb_5 = 106-110$ °C

Analyse élémentaire :

C% H%

Théorie 70,55 10,65

Calculé 70,55 10,31

* Décane-2,9-dione 16c

RMN ¹H: 0,9-1,8 (m, 8H, H-4, H-5, H-6 et H-7); 2,10 (s, 6H, H-1 et H-10); 2,48 ppm (t, 4H, H-3 et H-8).

RMN ¹³C: 22,4 (C-4 et C-7); 28,6 (C-5 et C-6); 43,8 (C-3 et C-8); 207,9 ppm (C-2 et C-9).

MASSE: m/z 170 (M+).

2-Obtention de l'undécane-2,10-dione 16d

Même procédé que précédemment à partir de 1,35 g (7,4 mmol) du mélange d'undéc-3-éne-2,10-dione et d'undéc-4-éne-2,10-dione en solution dans

30 ml d'éthanol, et 0,2 g de charbon palladié à 5%. On obtient 1,23 g (6,6 mmol) d'undécane-2,10- dione.

Analyse élémentaire :

C% H% Théorie 71,69 10,94 Calculé 71,27 10,79

* Undécane-2,10-dione 16d

RMN ¹H: 1-1,8 (m, 10H, H-4, H-5, H-6, H-7 et H-8); 2,10 (s, 6H, H-1 et H-11); 2,45 ppm (t, 4H, H-3 et H-9).

RMN ¹³C: 22,7 (C-4 et C-8); 28,9 (C-5 et C-7); 29,5 (C-6); 43,6 (C-3 et C-9); 208,2 ppm (C-2 et C-10).

MASSE: m/z 184 (M+).

3-Obtention de la pentadécane-2,14-dione 16e

Même protocole que l'hydrogénation précédente à partir de 1,76 g (7,4 mmol) du mélange de pentadéc-3-éne-2,14-dione et de pentadéc-4-éne-2,14-dione dans 30 ml d'éthanol et de 0,2 g de charbon palladié à 5% ; cela conduit à 1,38 g (5,7 mmol) de pentadécane-2,14- dione.

Rdt =
$$78\%$$
; F = $72-4$ °C
Littérature (50)

Analyse élémentaire :

C% H%

Théorie 74,94 11,74 Calculé 74,28 11,63 * Pentadécane-2,14-dione 16e

RMN ¹H: 1-1,7 (m, 18H, H-4 à H-12); 2,12 (s, 6H, H-1 et H-15); 2,46 ppm (t, 4H, H-3 et H-13).

RMN ¹³C: 22,5 (C-4 et C-12); (28,4 et 28,9) (C-1; C-5 et C-8); (29,2 et 29,4) (C-9; C-7; C-10 et C-6); 43,5 (C-3 et C-13); 207,8 ppm (C-2 et C-14).

MASSE: m/z 240(M^+).

4- Obtention de l'hexadécane-2,15-dione 16f

Même procédé que l'hydrogénation précédente à partir de 1,86 g (7,4 mmol) du mélange d'hexadéc-3-éne-2,15-dione et d'hexadéc-4-éne-2,15-dione dans 30 ml d'éthanol en présence de 0,2 g de charbon palladié à 5%. On obtient 1,52 g (6 mmol) d'hexadécane-2,15- dione.

Analyse élémentaire :

C% H%
Théorie 75,53 11,88
Calculé 75,23 11,52

* Hexadécane-2,15-dione 16f

RMN 1 H : 0,9-1,8 (m, 20H, H-4 à H-13) ; 2,10 (s, 6H, H-1 et H-16) ; 2,47 ppm (t, 4H, H-3 et H-14).

RMN ¹³C: 21,9 (C-4 et C-13); 28,1 (C-5 et C-12); (28,6 et 28,9) (C-10; C-9; C-7 et C-8); 29,3 (C-6 et C-11); 43,5 (C-3 et C-14); 208,1 ppm (C-2 et C-15).

MASSE: m/z 254(M^+).

B-Cyclisations

1- Cyclisation de l'octane-2,7-dione

6g (0,042 mol) d'octane-2,7-dione (obtenue par réduction du mélange d'oct-3-éne-2,7-dione et d'oct-4-éne-2,7-dione preparé au laboratoire (17)) sont ajoutés à une solution de 3,3 g (0,059 mmol) de potasse dans 24 ml d'éthanol ; on porte à reflux pendant 45 min puis l'alcool est distillé ; le résidu est traité à froid par 8 ml d'une solution 8N d'acide sulfurique, on extrait cinq fois par 10 ml d'éther. Les fractions éthérées sont réunies et lavées par une solution d'hydrogénocarbonate de sodium jusqu'à pH 8 ; les eaux de lavage sont extraites par trois fois 5 ml d'éther ; enfin on lave la phase organique deux fois avec 30 ml d'eau distillée que l'on extrait trois fois par 5 ml d'éther; les fractions éthérées sont réunies, séchées sur du sulfate de sodium. La distillation fournit 3,5 g (0,028 mol) de 1-acétyl 2-méthyl cyclopent-1-ène avec un rendement de 58%.

 $Eb_{35} = 84$ °C Littérature (52) : $Eb_{35} = 83$ -5°C

Analyse élémentaire :

C% H%

Théorie 77,38 9,74

Calculé 77,16 9,23

RMN 1 H : 2,02 (m, 2H, H-4) ; 2,10 (s, 3H, H-1") ; 2,18 (s, 3H, H-2') ; 2,46 ppm (m, 4H, H-3 et H-5).

RMN ¹³C: 17,2 (C-1"); 21,9 (C-4); 24,4 (C-2'); 34,8 (C-3); 41,6 (C-5); 136,3 (C-1); 154,6 (C-2); 199,0 ppm (C-1').

MASSE: m/z 124 (M⁺), 43 (100%) CH₃CO⁺, 81 (22%) C₆H₉+.

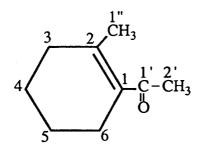
Semicarbazone du 1-acétyl-2-méthyl-cyclopent-1-ène (méthanol) : F = 208°C.

2- Cyclisation de la nonane-2,8-dione

Même procédé que la cyclisation précédente à partir de 6,5 g (0,042 mol) de nonane-2,8-dione (obtenue par réduction du mélange de non-3-éne-2,8-dione et de non-4-éne-2,8-dione préparées au laboratoire (17)), de 3,3 g de potasse et 24 ml d'éthanol. On obtient 3,3 g (0,024 mol) de 1-acétyl-2-méthyl cyclohex-1-ène avec un rendement de 51 %.

 $Eb_{10} = 74^{\circ}C$

Littérature (53) : $Eb_8 = 69-70$ °C ; $nD^{20} = 1,4720$



Analyse élémentaire :

C% H%
Théorie 78,21 10,21
Calculé 77,98 10,12

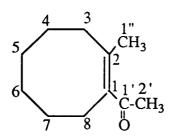
RMN 1 H : 1,6 (m, 4H, H-3 et H-6) ; 2,01 (s, 3H, H-1") ; 2,16 (s, 3H, H-2'); 2,4 ppm (m , 4H, H-3 et H-6).

RMN ¹³C: 17,3 (C-1"); 19,5 (C-5); 20,8 (C-4); 24,6 (C-2'); 34,9 (C-3); 38,2 (C-6); 135,9 (C-1); 153,2 (C-2); 198,7 ppm (C-1').

MASSE: m/z 138 (M⁺), 43 (100%) CH₃CO⁺, 95 (24%) C₇H₁₁+.

3-Cyclisation de l'undécane-2,10- dione 16d

Même protocole que précédemment à partir de 7,7 g (0,042 mole) d'undécane-2,10-dione, de 3,3 g de potasse et de 24 ml d'éthanol. On obtient 1,4 g de 1-acétyl-2-méthyl cyclooct-1-ène 17d avec un rendement de 18%.



Analyse élémentaire :

C% H%

Théorie 79,46 10,91

Calculé 79,23 10,79

RMN ¹H: 1,2-1,7 (m, 8H, H-4, H-5, H-6, et H-7); 2,02 (s, 3H, H-1"); 2,18 (s, 3H, H-2'); 2,46 ppm (m, 4H, H-3 et H-8).

RMN ¹³C: 17,4 (C-1"); 24,2 (C-2'); (24,8 et 25,3) (C-7 et C-4); (28,2 et 28,6) (C-2 et C-6); 34,1 (C-3); 37,6 (C-8); 135,8 (C-1); 154,2 (C-2); 198,2 ppm (C-1').

MASSE: m/z 166 (M⁺), 43 (100%) CH_3CO^+ , 123 (26%) $C_9H_{15}^+$.

4-Cyclisation de la pentadécane-2,14-dione-2,14 17e et de l'hexadécane-2,15-dione-2,15 17f

En utilisant le même protocole que pour les cyclisations précédentes, les produits de départ sont retrouvés inchangés.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 KONDAKOV, L. Bull. Soc. Chim. Fr. 1892, 7, 576.
- 2 BLANC, G. Bull. Soc. Chim. Fr. 1898, 19, 699.
- 3 DARZENS, G. C. R. Acad. Sci. 1910, 150, 707.
- 4 KRAPIYIN, S. Bull. Soc. Imp. Nat. Moscou. 1908, 1; Chem. Abstr. 1911, 5, 1281.
- NENITZESCU, C.; BALABAN, A. Friedel-Crafts and Related Reactions;
 OLAH, G. Ed; Interscience Publishers, New-York, 1964; Vol. 3, p. 1033.
- 6 DENO, N.; CHAFETZ, H. J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 3940.
- 7 DUBOIS, M.; CAZAUX, M. Bull. Soc. Chim. Fr. 1975, 269.
- 8 BEAK, P.; BERGER, K. J. Am. Chem. Soc. 1980, 102, 3848.
- 9 SHONO, T.; NISHIGUCHI, I.; SASAKI, M.; IKEDA, H.; KURITA, M. *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 2503.
- 10 SMIT, V.; SEMENOYSKII, A.; LYUBINSKAYA, O.; KUCHEROY, V. Dokl. Akad. Nauk. SSSR. 1972, 203, 604.
- 11 ALKONYI, I. Chem. Ber. 1965, 98, 3099.
- 12 HENECKA, H. Liebigs. Ann. Chem. 1953, 583, 110.
- 13 KOZLOV, L.; GRIGOR'EVA, N.; STRIZHOVA, L. *Isv.Vyssh. Ucheb. Zaved. Khim. Tekhnol.* **1966**, 9, 591; *Chem. Abstr.* **1967**, 66, 54986g.
- 14 ANSELL, M.; EMMET, J.; COOMBS, R. J. Chem. Soc. (C) 1968, 218.
- 15 IBRAGIMOV, I.; GUSELNOV, M.; GADZHILY, R.; DZHAFAROV, V.; GODZHAEV, S. *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1973**, 1434.
- 16 GRIGNON-DUBOIS, M.; CAZAUX, M. Bull. Soc. Chim. Fr. 1986, 332.
- 17 POTENCIER, F. Mémoire de DEA, 1990, Lille.
- 18 MARVEL, C.; HAGER, F. Org. Synth. Coll. 1964, 1, 248.
- 19 BALDWIN, J. J. Org. Chem. 1965, 30, 2423.
- 20 BARLET, R.; MONTAGNE, M.; ARNAUD, P. *Spectrochim. Acta* **1969**, 25 A, 1081.
- 21 KLUGE, A.; LILLYA, C. J. Org. Chem. 1971, 36, 1977.
- 22 YOUNG, W.; WEBB, I. J. Am. Chem. Soc. 1951, 73, 780.
- 23 D'AURIA, M.; DE MICO, A.; D'ONOFRIO, F.; SCETTRI, A. *Synthesis* **1985**, 988.

- 24 AGARWAL, S.; TIWARI, H.; SHARMA, J. Tetrahedron Lett. 1990, 46, 4417.
- 25 PARISH, E.; CHITRAKORN, S.; WEI, T. Synth. Commun. 1986, 16, 1371.
- 26 NAKAYAMA, M.; SHINKE, S.; MATSUSHITA, Y.; OHIRA, S.; HAYASHI, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, 52, 184.
- 27 BESTMANN, H.; SCHOBERT, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, 24, 791.
- 28 HIRAO, T.; MORI, M.; OSHIRO, Y. J. Org. Chem. 1990, 55, 358.
- 29 CHIDAMBARAM, N.; CHANDRASEKARAN, S. *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 5048.
- 30 BROWN, E.; BONTE, A. Bull. Soc. Chim. Fr. 1981, II 281.
- 31 MARSHALL, T.; PERKIN, A. J. Chem. Soc. 1890, 57, 210.
- 32 BAUER, E. C. R. Acad. Sci. 1912, 155, 289.
- 33 KOSSANYI, J. Bull. Soc. Chim. Fr. 1965, 722.
- DUCHON D'ENGENIERES, M.; MIOCQUE, M.; GAUTIER, J. Bull. Soc. Chim. Fr. 1964, 2471.
- 35 BRODY, F.; BOGERT, M. J. Am. Chem. Soc. 1943, 65, 1075.
- 36 PAUL, R. C. R. Acad. Sci. 1931, 193, 598.
- 37 LYLE, R.; DEWITT, E.; PATTISON, I. J. Org. Chem. 1956, 21, 61.
- 38 TOUBIANA, R.; ASSELINEAU, J. Ann. Chim. 1962, 7, 593.
- 39 DIAPER, D. Can. J. Chem. 1961, 39, 1723.
- 40 PALOMAA, M.; LUVALA, A. Chem. Ber. 1928, 61, 1770.
- 41 COLONGE, J.; REYMERMIER, M. Bull. Soc. Chim. Fr. 1955, 1531.
- 42 ZAMARLIK, H. C. R. Acad. Sci., Ser. C. 1970, 271, 1138.
- 43 CROMBIE, L.; HARPER, S. J. Chem. Soc. 1952, 869.
- 44 CONIA, J-M.; LEYENDECKER, F.; DUBOIS-FAGET, C. *Tetrahedron Lett.* **1966**, 129.
- 45 PATERNE, M.; BROWN, E. C. R. Acad. Sci., Ser. II. 1984, 299, 1138.
- 46 COTTIER, L.; DESCOTES, G. Bull. Soc. Chim. Fr. 1972, 1073.
- 47 FRANCOIS, H.; BEX, H.; LALANDE, G. Bull. Soc. Chim. Fr. 1965, 3702.
- 48 EBERT, G.; KLEIN, W. J. Org. Chem. 1991, 56, 4744.
- 49 BLAISE, E.; KOEHLER, A. C. R. Acad. Sci. 1909, 148, 489.
- 50 BACHETTI, T. Chim. Ind. 1953, 35, 619.
- 51 TSUJI, J.; KAITO, M.; TAKAHASHI, T. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1978, 51, 547.

52 TABUSCHI, I.; FUJITA, K.; ODA, R. Tetrahedron Lett. 1968, 4247.

53 DUBOIS, M.; CAZAUX, M. Bull. Soc. Chim. Fr. 1975, 265.

