

CHAPITRE 10 :

Partie Expérimentale

CHAPITRE 10 : Partie expérimentale

10.1 : Appareillages

Les spectres IR ont été enregistrés sur un appareil Nicolet 205-FT ou un Bio-Rad à transformée de Fourier (FTS135). Les bandes d'absorption sont indiquées en nombre d'onde (cm^{-1}). Sauf mention contraire, les spectres ont été enregistrés à partir de films liquides.

Les spectres de masses ont été enregistrés sur des appareils Varian Matt 44S ou Finigan-Mat TSQ-70, en impact électronique (70eV) ou en ionisation chimique (100eV, $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{O}$) dans l'unité de spectrométrie de masse du Professeur De Hoffmann (UCL).

Les spectres de masse haute résolution ont été enregistrés dans les laboratoires du Pr. A. Koskinen à l'université d'Oulu et du Pr. R. Flammang à l'université de Mons-Hainaut.

Les analyses élémentaires ont été effectuées à l'Institut für Organische Chemie und Isotopenforschung der Universität Stuttgart.

La RMN¹H a été effectuée sur des appareils VARIAN Gemini 200, 300 et 500 MHz. Sauf mention contraire les spectres sont des spectres standards à 300 MHz, dans le chloroforme deutérié avec le TMS comme référence interne.

La RMN¹³C a été effectuée sur les mêmes appareils à 50 MHz, 75 MHz et 125 MHz respectivement. Les spectres ont été pris dans le chloroforme deutérié en prenant ce même solvant comme référence interne à 77 ppm. Sauf mention contraire, l'expérience utilisée est la séquence Attached Proton Test (APT).

Les spectres de RMN effectués sur un appareil à 500 MHz ont été réalisés en collaboration avec le Dr. R. Touillaux.

Les analyses par chromatographie en phase gazeuse (GC) ont été réalisées en utilisant les colonnes capillaires et les chromatographes suivants :

-Heliflex AT-1 (polydiméthylsiloxane) 30 m × 0,25 mm sur Carlo-Erba Fractovap 4160.

-Permabond SE-52 (95% Me, 5%Ph) 25 m × 0,25 mm sur Carlo-Erba Fractovap 4160

Le détecteur est dans chaque cas du type à ionisation de flamme. Les intégrations ont été réalisées sur des intégrateurs Hitachi D-2500. Les gaz vecteurs sont l'hydrogène à 65 Kpa et l'air à 100 Kpa

Les analyses par chromatographie liquide sous haute pression ont été réalisées sur des appareils munis de pompes à gradients Waters 600-E et de détecteurs à absorbance UV-visible. Les analytes ont été détectés à la longueur d'onde de 220 nm. Les intégrations ont été réalisées à l'aide d'un intégrateur Hitachi D-2500.

10.2 : Chromatographies et solvants

Les chromatographies sur gel de silice ont été réalisées en utilisant de la silice Merck 60 (70-230 mesh) avec une légère surpression produite par une pompe à air. Les chromatographies sur couche mince ont été réalisées sur des plaques de silice Macherey-Nagel ou Merck 60 F254 déposées sur support plastique ou aluminium. Sauf indications spécifiques, la détection des produits pour les chromatographies sur couche mince ont été réalisées sous UV et au KMnO_4 .

Les solvants utilisés pour les chromatographies et le traitement des réactions ont été distillés avant l'usage :

- Le dichlorométhane a été purifié par distillation sur CaH_2 et P_2O_5 .
- L'éther de pétrole et l'acétate d'éthyle à usage des colonnes chromatographiques ont été distillés sans agent dessiccant.
- L'éther, le THF et le toluène ont été distillés sur sodium / benzophénone
- Le méthanol a été distillé sur magnésium

10.3 : Abréviations

T.A. :	température ambiante	MeOH :	méthanol
sat. :	saturé	EtOH :	éthanol
R _f :	rapport frontal	DCM :	dichlorométhane
éq. :	équivalent	THF :	tétrahydrofurane
d :	densité	EP :	éther de pétrole
Eq. :	Equivalent	DBU :	1,8-diazabicyclo[4.3.0]undec-7-ène
T° :	Température	CAN :	Nitrate de cerium (IV) ammonium
t :	temps	DBAD :	diterbutylazodicarboxylate
p.a. :	pureté analytique	m-CPBA :	acide <i>mé</i> ta-chloroperbenzoïque
M.M.:	Masse molaire	4-DMAP :	4-diméthylaminopyridine
éther :	diéthyl éther	DMS :	diméthylsulfure
ppm :	part par million	PCC :	chlorochromate de pyridinium

Infra-rouge (IR) :	st :	stretching
	aliph. :	aliphatique
	arom. :	aromatique
	conj. :	conjugué
	oléf. :	oléfinique

Masse :	IC :	Ionisation chimique
	IE :	Impact électronique
	MM :	Masse de l'ion moléculaire

RMN :	δ :	déplacement chimique
	mult. :	multiplicité
	intégr.:	intégration
	gem :	géméné
	J :	constante de couplage :
	eq. :	équatoriale
	ax. :	axiale
	s :	singulet
	d :	doublet
	t :	triplet
	q :	quadruplet
	m :	multiplet

10.4 Conventions :

Afin de dissiper les ambiguïtés possibles dans la présentation des attributions des signaux de spectres RMN¹H, nous illustrons ci-dessous la signification des différentes conventions posées :

10.4.1 Convention 1 :

Les valeurs de déplacements chimiques séparées d'un trait d'union signifient que deux signaux distincts sont observés pour des protons se trouvant sur un même carbone (exemple 1 et 2) ou sur l'ensemble des carbones cités (exemple 3).

Il peut s'agir : - soit de deux protons diastéréotopiques (si nécessaire, notés n-n', n étant un chiffre)

Exemple 1 :

Analyse RMN ¹ H (300MHz et 500MHz, CDCl ₃)					
1H	δ(ppm)	mult.	Intégr.	J(Hz)	Structure
5-5' ou 7	1,64 - 1,87 ou 3,47 - 3,22	dt-dt ou dt-dt	2H ou 1H-1H	J ⁵⁻⁴ =11,7; J ^{5-4'} 4,2 - J ^{5'-4'} =11,0; J ^{5'-4} =2,7 ou J ⁷⁻⁴ =5,8; J ⁷⁻⁶ =3,2 - J ⁷⁻⁴ =5,1; J ⁷⁻⁶ =3,7	schéma

- soit des protons de deux diastéréoisomères qui ont été analysés en mélange

Exemple 2 :

Analyse RMN ¹ H (300MHz, CDCl ₃)					
1H	δ(ppm)	mult.	Intégr.	J(Hz)	Structure
5	1,64 - 1,87	dd-dd	2H	J ⁵⁻⁴ =11,7; J ⁵⁻⁶ 4,2 - J ⁵⁻⁴ =11,0; J ⁵⁻⁶ =2,7	2 diastéréoisomères

- soit de deux séries d'hydrogènes bien distinctes mais pour lesquels l'attribution respective aux deux carbones mentionnés n'est pas établie

Exemple 3 :

Analyse RMN ¹ H (300MHz, CDCl ₃)					
1H	δ(ppm)	mult.	Intégr.	J(Hz)	Structure
12-13	3,72 - 3,80	q - q	2H - 2H	J=7,2 - J= 7,4	schéma

Dans chaque cas, les multiplets et les constantes de couplages correspondants sont décrits respectivement aux déplacements chimiques mentionnés et séparés par un trait d'union.

10.4.2 Convention 2 :

Les valeurs de commencement et de terminaison d'un multiplet sont séparées par le mot : «à».

Analyse RMN ¹ H (300MHz, CDCl ₃)					
1H	δ(ppm)	mult.	Intégr.	J(Hz)	Structure
9	4,57 à 5,12	m	2H	/	schéma

10.4.3 Convention 3:

Certaines constantes de couplages ont été déterminées suite à un découplage sélectif. Dans ce cas, nous avons gardé la mention « m » pour « multiplet » dans la notation de la multiplicité lorsque le spectre standard ne nous a pas permis de voir cette multiplicité avant le découplage.

Analyse RMN ¹ H (300MHz, CDCl ₃)					
1H	δ(ppm)	mult.	Intégr.	J(Hz)	Structure
1	4,99	m	2H	J ¹⁻² =17,1	schéma

10.5 Table des matières

$C_{17}H_{26}O_5$:	Methyl 2-(1,4a-dimethyl-2-oxodecahydro-5-(1,3-dioxolane)-1-naphthalenyl)acetate 75	p 155
$C_{17}H_{26}O_5$:	Methyl 2-[(1,4a-dimethyl-3,4,4a,6,7,8,8a-octahydro-5-(1,3-dioxolane)-2-naphthalenyl)oxy]acetate 115	p 158
$C_9H_{12}O_6$:	Trimethyl 1,2,3-cyclopropanetricarboxylate 116	p 159
$C_{11}H_{16}O_2$:	4-(Benzyloxy)-1-butanol 359	p 160
$C_{11}H_{14}O_2$:	4-(Benzyloxy)butanal 360	p 162
$C_{19}H_{28}O_3S_1$:	2-[4-(Benzyloxy)-1-hydroxybutyl]-3-(ethylsulfanyl)cyclohexanone 363	p 164
$C_{23}H_{28}O_2S_1$:	2-[4-(Benzyloxy)-1-hydroxybutyl]-3-(phenylsulfanyl)cyclohexanone 361	p 166
$C_{25}H_{30}O_4S_1$:	4-(Benzyloxy)-1-[2-oxo-6-(phenylsulfanyl)cyclohexyl]butyl acetate 362	p 168
$C_8H_{14}O_3$:	4-(Tetrahydro-2-furanyloxy)butanal 367	p 170
$C_8H_{14}O_3$:	2-(Tetrahydro-2-furanyloxy)tetrahydrofuran 368	p 172
$C_{16}H_{28}O_4S_1$:	3-(Ethylsulfanyl)-2-[1-hydroxy-4-(tetrahydro-2-furanyloxy)butyl]cyclohexanone 371	p 173
$C_{14}H_{22}O_4$:	2-[1-Hydroxy-4-(tetrahydro-2-furanyloxy)butyl]-2-cyclohexen-1-one 373	p 175
$C_{10}H_{16}O_3$:	2-(1,4-Dihydroxybutyl)-2-cyclohexen-1-one 392	p 178
$C_{16}H_{24}O_5$:	1-(6-Oxo-1-cyclohexen-1-yl)-4-(tetrahydro-2-furanyloxy)butyl acetate 383	p 179
$C_{18}H_{30}O_5S_1$:	1-[2-(Ethylsulfanyl)-6-oxocyclohexyl]-4-(tetrahydro-2-furanyloxy)butyl acetate 380	p 182
$C_{12}H_{18}O_4$:	4-Hydroxy-1-(6-oxo-1-cyclohexen-1-yl)butyl acetate 351	p 184
$C_{14}H_{14}O_4S_1$:	1-[2-(Ethylsulfanyl)-6-oxocyclohexyl]-4-hydroxybutyl acetate 396	p 186
$C_{16}H_{26}O_3S_1$:	3-(Ethylsulfanyl)-2-[4-(tetrahydro-2-furanyloxy)butylidene]cyclohexanone 382	p 188
$C_{12}H_{20}O_2S_1$:	3-(Ethylsulfanyl)-2-(4-hydroxybutylidene) cyclohexanone 398	p 190
$C_{12}H_{18}O_2S_1$:	4-[2-(Ethylsulfanyl)-6-oxocyclohexylidene]butanal 399	p 192
$C_5H_8O_1$:	4-Pentenal 409	p 194
$C_5H_8O_1$:	3-(Vinyloxy)-1-propene 414	p 196
$C_{11}H_{16}O_2$:	2-(1-Hydroxy-4-pentenyl)-2-cyclohexen-1-one 418	p 199
$C_{11}H_{16}O_2$:	3-Hydroxy-2-[4-pentenylidene]cyclohexanone 419	p 200
$C_{13}H_{18}O_3$:	1-(6-Oxo-1-cyclohexen-1-yl)-4-pentenyl acetate 420	p 201
$C_{13}H_{20}O_5$:	4,5-Dihydroxy-1-(6-oxo-1-cyclohexen-1-yl)pentyl acetate 438	p 204
$C_{13}H_{22}O_7$:	1-(1,2-Dihydroxy-6-oxocyclohexyl)-4,5-dihydroxypentyl acetate 439	p 206
$C_{14}H_{22}O_5$:	4,4-Dimethoxy-1-(6-oxo-1-cyclohexen-1-yl)butyl acetate 440	p 207
$C_{12}H_{16}O_4$:	4-Oxo-1-(6-oxo-1-cyclohexen-1-yl)butyl acetate 345	p 209
$C_{16}H_{22}O_5$:	Ethyl (E)-6-(acetyloxy)-6-(6-oxo-1-cyclohexen-1-yl)-2-hexenoate 347	p 212
$C_{10}H_{16}O_2$:	5-Hydroxyoctahydro-1(<i>trans</i>)-naphthalenone 514	p 215
$C_{11}H_{18}O_2$:	2-Hydroxy-2-(4-pentenyl)cyclohexanone 516	p 218

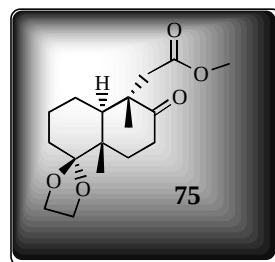
C ₁₁ H ₁₆ O ₁ :	2-(4-Pentenyl)-2-cyclohexen-1-one 478	p 220
C ₁₁ H ₁₈ O ₁ :	2-(4-Pentenyl)cyclohexanone 477	p 221
C ₁₃ H ₁₈ O ₄ :	3-(2-Oxiranyl)-1-(6-oxo-1-cyclohexen-1-yl)propyl acetate 517	p 222
C ₁₁ H ₁₈ O ₂ :	2-(4-Hydroxypentyl)-2-cyclohexen-1-one 518	p 224
C ₁₁ H ₂₀ O ₂ :	2-(4-Hydroxypentyl)cyclohexanone 519	p 226
C ₁₄ H ₂₂ O ₃ :	<i>Trans</i> -Ethyl 2-(5-oxodecahydro-1-naphthalenyl)acetate 522	p 227
C ₁₄ H ₂₂ O ₃ :	<i>Cis</i> -Ethyl 2-(5-oxodecahydro-1-naphthalenyl)acetate 523	p 229
C ₂₁ H ₃₀ N ₂ O ₄ S ₁ :	Ethyl 2-[5-(<i>Z</i>)-2-[(4-methylphenyl)sulfonyl]hydrazonoctahydro-1(<i>H</i>)-naphthalenyl]acetate 525	p 230
C ₈ H ₁₂ O ₂ :	2-(1-hydroxyethyl)-2-cyclohexen-1-one 407	p 232
C ₁₀ H ₁₄ O ₃ :	1-(6-oxo-1-cyclohexen-1-yl)ethyl acetate 536	p 234
C ₉ H ₁₄ O ₂ :	Ethyl (<i>2E</i>)-2,6-heptadienoate 561	p 236
C ₈ H ₁₂ O ₃ :	Ethyl (<i>E</i>)-6-oxo-2-hexenoate 560	p 238
C ₁₀ H ₁₈ O ₄ :	Ethyl (<i>E</i>)-6,6-dimethoxy-2-hexenoate 564	p 240
C ₁₄ H ₂₀ O ₄ :	Ethyl (<i>E</i>)-6-hydroxy-6-(6-oxo-1-cyclohexen-1-yl)-2-hexenoate 538b	p 242
C ₁₄ H ₂₂ O ₄ :	Ethyl 2-(4-hydroxy-5-oxodecahydro-1-naphthalenyl)acetate 539	p 244
C ₅ H ₁₀ O ₂ :	3-Methyltetrahydro-2-furanol 577	p 246
C ₉ H ₁₆ O ₃ :	Ethyl (<i>E</i>)-6-hydroxy-4-methyl-2-hexenoate 538a	p 248
C ₁₁ H ₁₈ O ₄ :	Ethyl (<i>E</i>)-5-(acetyloxy)-4-methyl-2-pentenoate 537	p 250
C ₉ H ₁₄ O ₃ :	Ethyl (<i>E</i>)-4-methyl-6-oxo-2-hexenoate 565	p 252
C ₉ H ₁₆ O ₃ :	Ethyl 2-(3-methyltetrahydro-2-furanyl)acetate 592	p 254
C ₁₅ H ₂₂ O ₄ :	Ethyl (<i>E</i>)-6-hydroxy-4-methyl-6-(6-oxo-1-cyclohexen-1-yl)-2-hexenoate 598	p 256
C ₁₇ H ₂₄ O ₅ :	Ethyl (<i>E</i>)-6-(acetyloxy)-4-methyl-6-(6-oxo-1-cyclohexen-1-yl)-2-hexenoate 566	p 258
C ₁₅ H ₂₄ O ₃ :	Ethyl 2-(2-methyl-5-oxodecahydro-1-naphthalenyl)acetate 599	p 260
C ₁₅ H ₂₄ O ₃ :	Ethyl 2-(2-methyl-5-oxodecahydro-1-naphthalenyl)acetate 600	p 263
C ₁₅ H ₂₂ O ₄ :	Ethyl (<i>E</i>)-6-hydroxy-6-(7-oxo-1-cyclohepten-1-yl)-2-hexenoate 594	p 265
C ₁₇ H ₂₄ O ₅ :	Ethyl (<i>E</i>)-6-(acetyloxy)-6-(7-oxo-1-cyclohepten-1-yl)-2-hexenoate 558	p 267
C ₁₅ H ₂₄ O ₃ :	Ethyl 2-(5-oxodecahydro-1 <i>H</i> -benzo[<i>a</i>]cyclohepten-1-yl)acetate 601	p 269
C ₁₃ H ₁₈ O ₄ :	Ethyl (<i>E</i>)-6-hydroxy-6-(5-oxo-1-cyclopenten-1-yl)-2-hexenoate 593	p 271
C ₁₅ H ₂₀ O ₅ :	Ethyl (<i>E</i>)-6-(acetyloxy)-6-(5-oxo-1-cyclopenten-1-yl)-2-hexenoate 557	p 273
C ₁₃ H ₂₀ O ₃ :	Ethyl 2-(1-oxooctahydro-1 <i>H</i> -inden-4-yl)acetate 602	p 275

Methyl2-(1,4a-dimethyl-2-oxodecahydro-5-(1,3-dioxolane)-1-naphthalenyl) acetate

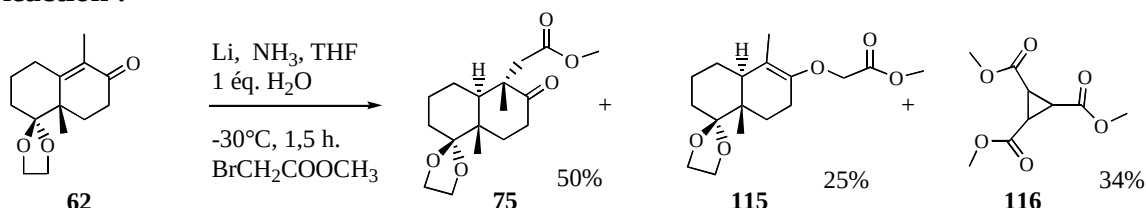
Formule brute : $C_{17}H_{26}O_5$

M.M. = 308,37

Aspect physique : Solide blanc



Réaction :



Données numériques :

Composé	Origine	M.M.	d	Quantité	Moles	Eq
	Synthétisé	236,31	/	1,300 g	$5,34 \cdot 10^{-3}$	1
Li	Aldrich 99,9%, fil 3,2 mm de diamètre, 0,01% de Na	6,94	/	0,200 g	$2,88 \cdot 10^{-2}$	5
NH ₃		17,03	/	150 ml	/	/
THF	Fluka, P.A., séché sur Na	72,11	0,889	50 ml	/	/
H ₂ O	Déionisée	18,02	1,000	0,096 g	$5,34 \cdot 10^{-3}$	1
BrCH ₂ COOCH ₃	Acros 99%	152,98	1,616	4 ml	$4,22 \cdot 10^{-2}$	8
T° : -30°C	t. : 1,5 h					

Mode opératoire :

Le matériel utilisé est constitué d'un ballon tricol de 500 ml surmonté d'un condensateur à carboglace fermé d'un tube dessiccant au KOH suivi d'un dessiccateur au CaCl₂, d'un robinet et d'un septum. Chaque emboîtement est protégé par du parafilm. L'agitation est assurée manuellement (aucune puce magnétique n'est introduite). L'ensemble du matériel est séché au four et à la flamme. Le Lithium (0,200 g ; $2,88 \cdot 10^{-2}$ moles) est rincé au THF, pesé dans l'huile et rincé de nouveau au THF juste avant son introduction dans 5 ml de THF placé sous atmosphère d'argon dans le ballon réactionnel. Les 150 ml de NH₃ sont condensés, par l'intermédiaire d'un tube au KOH, sur le mélange Lithium / THF porté à -78°C (bain :acétone / carboglace). La naphthalénone **62** (1,30 g ; $5,34 \cdot 10^{-3}$ moles) dissoute dans 5 ml de THF et 0,096 g ($5,34 \cdot 10^{-3}$ moles) d'eau sont additionnés en goutte à goutte lent, sur une période de trente minutes au mélange Li / NH₃ au reflux de l'ammoniac à -30°C. La solution reste bien bleue à la fin de l'addition. L'agitation est maintenue quarante minutes à -30°C avant d'ajouter 40 ml de

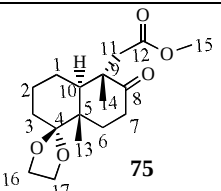
THF suivis en une fois du méthylbromoacétate (4 ml ; $4,22 \cdot 10^{-2}$ moles). La coloration bleue intense ne varie que lors de l'addition du bromométhylacétate, pour devenir jaunâtre. Cette addition provoque une ébullition importante qui nécessite d'être tempérée par un bain acétone / carboglace à -78°C . Suite à cette addition, l'agitation est maintenue trente minutes à -30°C avant de laisser évaporer l'ammoniac.

Après évaporation totale de l'ammoniac, 150 ml d'éther sont ajoutés ainsi que 25 ml d'eau. Les phases sont séparées et la phase aqueuse est extraite trois fois avec 150 ml d'éther. Les phases organiques rassemblées sont lavées une fois avec 50 ml d'eau. Cette nouvelle phase aqueuse est extraite trois fois avec 150 ml d'éther. La phase organique est séchée sur MgSO_4 . Ensuite, le solvant est évaporé sous pression réduite.

Après purification, 0,763 g du produit Methyl 2-(1,4a-dimethyl-2-oxodecahydro-5-(1,3-dioxolane)-1-naphthalenyl)acetate **75** sont isolés, soit un rendement de 50% ainsi que 0,427 g du produit Methyl 2-[(1,4a -dimethyl -3,4,4a,6,7,8,8a- octahydro -5-(1,3- dioxolane)-2-naphthalenyl) oxy] acetate **115**, soit un rendement de 25% et 0,410 g du produit Trimethyl 1,2,3-cyclopropanetricarboxylate **116** soit un rendement de 34%.

Purification : Chromatographie à pression moyenne sur silice flash
Solvant à gradient d'élution : AE/EP 1/10 1/8 1/6 1/4 1/2
Rf : 0,2 dans AE/EP 1/4

Analyses spectroscopiques :

Analyse RMN ¹ H (300MHz, CDCl ₃)					
1H	$\delta(\text{ppm})$	mult.	Intégr.	J(Hz)	Structure
1-2-3-6-7-10	1,33 à 2,53	m	11H	/	 75
11	2,87 - 2,41	d - d	1H - 1H	$J^{11-11'}=17,0$ - $J^{11'-11}=17,0$	
13-14	1,04 - 1,22	s - s	3H - 3H	/	
15	3,63	s	3H	/	
16-17	3,86 à 4,05	m	4H	/	

Analyse RMN ¹³ C (75MHz)		Analyse IR		
¹³ C	δ(ppm)	Liaisons	cm ⁻¹	
1-2	22,5 - 21,7	st CH oléph. et aliph.	2884, 2952	
3	30,03	st C=O	1701, 1735	
4	112,2			
5	42,3			
6	26,9			
7	34,6			
8	214,6			
9	48,4			
10	44,1			
11	42,7			
12	171,8	Masse haute résolution		
13	15,1	Masse Calculée	Masse réelle	Δ
14	21,9	310,1780	310,1778	0,6 ppm
15	51,0			
16-17	65,0 - 64,6			

Masse (CI) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)	
Identification	%, masse
MM + 1	10 %, 311
MM - 1	40 %, 309

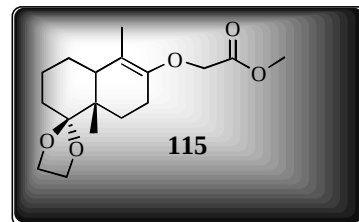
Point de fusion
98°C - 100°C

Methyl 2-[(1,4a-dimethyl-3,4,4a,6,7,8,8a-octahydro-5-(1,3-dioxolane)-2-naphthalenyl)oxy]acetate

Formule brute : $C_{17}H_{26}O_5$

M.M. = 308,37

Aspect physique : Solide blanc



Réaction, données numériques et mode opératoire : Voir synthèse du composé Methyl 2-(1,4a-dimethyl-2-oxodecahydro-5-(1,3-dioxolane)-1-naphthalenyl)acetate **75**

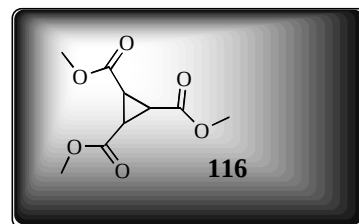
Purification : Chromatographie à pression moyenne sur silice flash
Solvant à gradient d'éluion : AE/EP1/10 1/8 1/6 1/4 1/2
R_f : 0,40 dans AE/EP 1/4

Analyses spectroscopiques :

Analyse RMN ¹ H (300MHz, CDCl ₃)					
1H	δ(ppm)	mult.	Intégr.	J(Hz)	Structure
1-2-3-6-7-10	1,38 à 2,38	m	11H	/	
11	4,32	s	2H	/	
13-14	0,95 - 1,14	s - s	3H - 3H	/	
15	3,76	s	3H	/	
16-17	3,83 à 4,05	m	4H	/	

Analyse RMN ¹³ C (75MHz)		Analyse IR	
¹³ C	δ(ppm)	Liaisons	cm-1
1-2-6	22,5 - 25,0 - 28,8	st CH oléph. et aliph.	2878, 2951
3	30,1	st C=O	1767, 1740
4	112,7	st C=C	1670
5	41,1		
7	35,6		
8	155,0		
9	93,1		
10	44,9		
11-16-17	65,0 - 64,7 - 64,1		
12	169,9		
13-14	14,3 - 16,2		
1415	51,8		

Masse (CI) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)	
Identification	%, masse
MM - 1	10 %, 311
MM + 1	20 %, 309

Trimethyl 1,2,3-cyclopropanetricarboxylate**Formule brute :** $C_9H_{12}O_6$ **M.M. =** 216,188**Aspect physique :** Solide blanc

Réaction, données numériques et mode opératoire : Voir synthèse du composé Methyl 2-(1,4a-dimethyl-2-oxodecahydro-5-(1,3-dioxolane)-1-naphthalenyl)acetate **75**

Purification : Chromatographie à pression moyenne sur silice flash
 Solvant à gradient d'élution : AE/EP 1/10 1/8 1/6 1/4 1/2
 Rf : 0,6 dans AE/EP 1/1

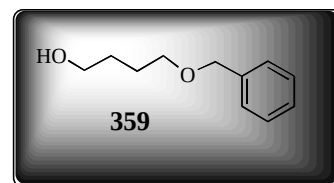
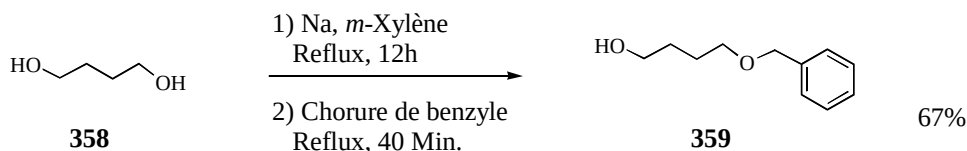
Analyses spectroscopiques :

Analyse RMN ¹ H (300MHz, CDCl ₃)					
1H	δ(ppm)	mult.	Intégr.	J(Hz)	Structure
1-2-3	3,64 - 3,66	s - s	6H - 3H	/	
7-8-9	2,48 - 2,50	d - t	2H - 1H	$J^{8,9-7}=5,4 - J^{7-8,9}=5,4$	

Analyse RMN ¹³ C (50MHz)		Analyse IR		
¹³ C	δ(ppm)	Liaisons	cm ⁻¹	
1-2-3	52,0	st CH oléph. et aliph.	2956	
4-5-6	170,0 - 167,6	st C=O	1734	
7-8-9	27,8 - 25,2	Masse haute résolution		
		Masse Calculée	Masse réelle	Δ
		216,0634	216,0645	5,1 ppm

Masse (CI) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)	
Identification	%, masse
MM + 1	50 %, 217
MM - 1	100 %, 215

Point de fusion
50°C - 52°C

4-(Benzyloxy)-1-butanol**Formule brute :** $C_{11}H_{16}O_2$ **M.M. = 180,244****Aspect physique :** Liquide incolore**Réaction :****Données numériques :**

Composé	Origine	M.M.	d	Quantité	Moles	Eq
	Distillé et séché	126,59	1,100	109,00 g	0,86	1,1
	Distillé à 85°C/1,5 mm Hg	90,12	1,017	200,00 g	2,22	2,8
Na		22,98	/	19,08 g	0,82	1
<i>m</i> -Xylène	Distillé sur CaH_2	106,17	0,868	120 ml	/	/
T° : Reflux (138°C)	t. : 14 h.					

Mode opératoire :

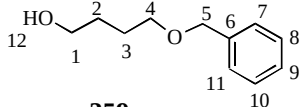
Le matériel utilisé est constitué d'un ballon tricol de 1 L, surmonté d'un réfrigérant fermé par un buller, d'un thermomètre et d'une ampoule à addition. Le matériel est séché à la flamme et placé sous atmosphère d'argon. Le 1,4-butanediol **358** (200,0 g ; 2,22 moles) est dissous dans 120 ml de *m*-xylène et la solution amenée à reflux. Le sodium (19,08 g ; 0,82 moles) est ajouté en une fois et le reflux maintenu durant 12h. Le chlorure de benzyle (109,0 g ; 0,86 moles) est additionné en goutte à goutte par l'intermédiaire de l'ampoule à addition. Une fois l'addition terminée, le reflux est encore maintenu 40 min. avant d'effectuer le traitement.

Un volume de 50 ml de dichlorométhane est ajouté au mélange réactionnel refroidi, qui est ensuite filtré sur célite. La célite est rincée par 50 ml de dichlorométhane.

Après purification, 100 g de produit 4-(Benzyloxy)-1-butanol **359** sont isolés, soit un rendement de 67%.

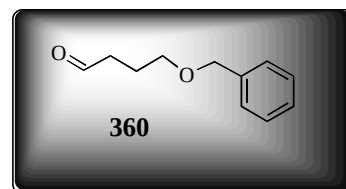
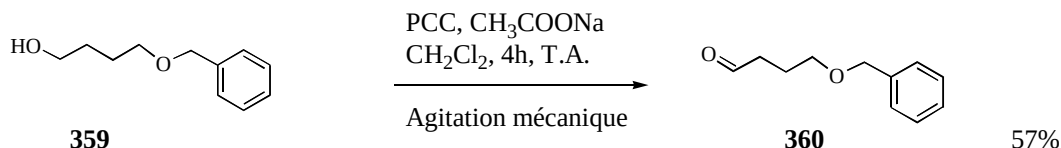
Purification : Distillation verticale 160°C / 0,15 mm Hg

Analyses spectroscopiques :

Analyse RMN ¹ H (200MHz, CDCl ₃)					
1H	δ(ppm)	mult.	Intégr	J(Hz)	Structure
1-4	3,62 - 3,51	t-t	2H-2H	J=6,9 - J=6,0	 359
2-3	1,68	m	4H	/	
5	4,16	s	2H	/	
7-8-9-10-11	7,33	s	5H	/	
12	2,68	s	1H	/	

Analyse RMN ¹³ C (75MHz)		Analyse IR	
¹³ C	δ(ppm)	Liaisons	cm ⁻¹
1	61,7	st O-H	3350
2-3	25,9 - 29,2	st CH oléph. et aliph.	2865, 2942
4-5	69,9 - 72,5	st CH arom.	3100, 3125
6	137,9	Numéro de CAS :	
7-8-9-10-11	128,0 - 127,3 - 127,2	[4541-14-4]	

Masse (EI) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)	
Identification	%, masse
MM	15%, 180
CH ₂ C ₆ H ₅	100%, 91

4-(Benzyloxy)butanal**Formule brute :** $C_{11}H_{14}O_2$ **M.M. =** 178,228**Aspect physique :** Liquide incolore**Réaction :****Données numériques :**

Composé	Origine	M.M.	d	Quantité	Moles	Eq
	Synthétisé	180,24	/	16,00 g	$8,90 \cdot 10^{-2}$	1
CH_3COONa	Anhydre	82,03	/	0,240 g	$2,90 \cdot 10^{-3}$	0,03
CH_2Cl_2	Séché P_2O_5	84,93	1,325	250 ml	/	/
PCC		215,56	/	28,00 g	$1,30 \cdot 10^{-1}$	1,4
Diéthyléther	Technique séché sur Na	74,12	0,708	2 L	/	/
T° : T.A.	t. : 4h	Agitation Mécanique 700 Tours/minutes				

Mode opératoire :

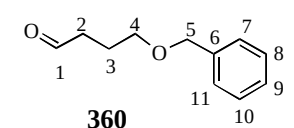
Le matériel utilisé est constitué d'un ballon tricol de 500 ml surmonté d'un agitateur mécanique. Ce montage est séché à la flamme et placé sous atmosphère d'argon. Le pyridinium chlorochromate (28,00 g ; $0,13$ mole) est placé en suspension avec l'acétate de sodium (0,24 g ; $2,90 \cdot 10^{-3}$ mole) dans 250 ml de dichlorométhane. Le 4-(Benzyloxy)-1-butanol **359** (16,00 g ; $8,90 \cdot 10^{-2}$ mole) est additionné en une fois à ce mélange, à température ambiante. L'agitation est assurée par un agitateur mécanique à une vitesse de 700 Tours/Minute et est maintenue à température ambiante durant 4 h avant d'effectuer le traitement.

Le mélange est filtré sur Florigel macroporeux (0,2-0,5 mm) recouvert d'une fine couche de silice flash. Le sel de coloration brunâtre ainsi récolté est lavé à l'éther jusqu'à obtention d'une poudre d'aspect sec (utilisation de 2 L d'éther).

Après purification, 8,96 g de produit 4-(Benzyloxy)butanal **360** sont isolés, soit un rendement de 57%.

Purification : Distillation horizontale à $125^\circ C/0,15$ mm Hg

Analyses spectroscopiques :

Analyse RMN ¹ H (200MHz, CDCl ₃)					
1H	δ(ppm)	mult.	Intégr	J(Hz)	Structure
1	9,78	t	1H	J ¹⁻² =1,6	 360
2	2,56	td	2H	J ²⁻³ =6,9 ; J ²⁻¹ =1,6	
3	1,95	tt	2H	J ³⁻² =6,9 ; J ³⁻⁴ =6,2	
4	3,51	t	2H	J ⁴⁻³ =6,2	
5	4,49	s	2H	/	
7-8-9-10-11	7,32	s	5H	/	

Analyse RMN ¹³ C (75MHz)		Analyse IR	
¹³ C	δ(ppm)	Liaisons	cm ⁻¹
1	201,8	st CH oléph. et aliph.	2850, 2970
2	40,4	st CH arom.	3025, 3050
3	22,1	st C=O	1730
4-5	68,7 - 72,3		
6	138,0	Numéro de CAS :	
7-8-9-10-11	127,2 - 127,9	[5470-84-8]	

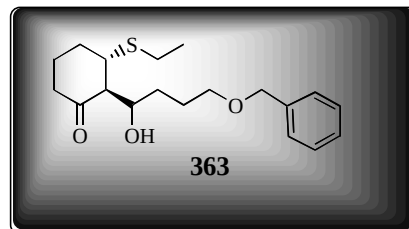
Masse (EI) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)	
Identification	%, masse
MM	10%, 178
CH ₂ C ₆ H ₅	100%, 91

2-[4-(Benzyloxy)-1-hydroxybutyl]-3-(ethylsulfanyl)cyclohexanone

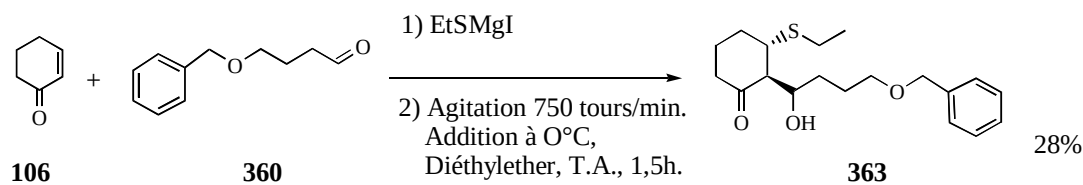
Formule brute : $C_{19}H_{28}O_3S_1$

M.M. = 336,490

Aspect physique : Huile jaunâtre



Réaction :



Données numériques :

Composé	Origine	M.M.	d	Quantité	Moles	Eq
	synthétisé	178,23	/	1,00gr	$5,60 \cdot 10^{-3}$	1
Cyclohexénone	Acros 97%	96,13	0,993	0,54 g	$5,60 \cdot 10^{-3}$	1
EtSH	Aldrich 97%	62,13	0,839	0,35 g, 0,42 ml	$5,60 \cdot 10^{-3}$	1
CH_3MgI	Synthétisé	166,20	/	/	$5,60 \cdot 10^{-3}$	1
Diéthyléther	Technique séché sur Na	74,12	0,708	30ml	/	/
T° : 0°C-T.A.	t. : 1,5 h.					

Mode opératoire :

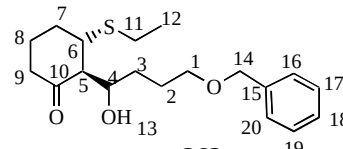
Le matériel utilisé est constitué d'un ballon tricol de 100 ml surmonté d'une ampoule à addition. Ce montage est séché à la flamme et parcouru d'un courant d'argon. L'iodure de méthyle magnésium ($5,60 \cdot 10^{-3}$ mole) est formé dans le ballon dans 5ml de diéthyléther. (Sous atmosphère d'argon, le Magnésium (0,14 g ; $5,6 \cdot 10^{-3}$ mole) est recouvert de diéthyléther et l'iodure de méthyle (1 ml), dilué dans 5 ml d'éther, lui est ajouté au goutte à goutte. La réaction est amorcée par un apport de chaleur momentané.) L'éthyl mercaptan (0,42 ml, $5,60 \cdot 10^{-3}$ mole), dilué par 5 ml de diéthyléther, y est ajouté au goutte à goutte. Cette réaction de formation de l'iodure d'éthylthiomagnésium provoque un dégagement gazeux important de méthane. Par la suite le mélange d'aldéhyde 4-(Benzyloxy)butanal **360** (1,00 g, $5,60 \cdot 10^{-3}$ mole) et de cyclohexénone **106** (0,54 g, $5,60 \cdot 10^{-3}$ mole), dilué dans 5 ml d'éther, est additionné en goutte à goutte rapide, à 0°C. L'addition de l'aldéhyde **360** et de la cyclohexénone **106** à ce magnésien provoque la précipitation d'un sel de magnésium conférant au mélange une consistance pâteuse et une coloration jaunâtre. Une fois l'addition terminée, l'agitation est maintenue à température ambiante durant 1,5 h avant d'effectuer le traitement.

Un volume de 10 ml de diéthyléther ainsi qu'un volume de 20 ml d'une solution saturée en NH_4Cl sont ajoutés, un système biphasique limpide est obtenu. Après décantation et séparation, la phase aqueuse est lavée trois fois par 10 ml d'éther. La phase organique est séchée sur $NaHCO_3$. Ensuite, le solvant est évaporé sous pression réduite.

Après purification, 0,52 g de produit pas tout à fait pur 2-[4-(Benzyloxy)-1-hydroxybutyl]-3-(ethylsulfanyl)cyclohexanone **363** sont isolés, soit un rendement de 28%.

Purification : Chromatographie à pression moyenne sur silice flash
 Solvant : CH₂Cl₂/Ether 9/1
 R_f : 0,69 dans CH₂Cl₂/Ether 9/1

Analyses spectroscopiques :

Analyse RMN ¹ H (300MHz, CDCl ₃)					
1H	δ(ppm)	mult.	Intégr.	J(Hz)	Structure
1-4-6	3,00 à 4,10	m	4H	/	 1 diastéréoisomère 363
2-3-7-8-9	1,61 à 2,60	m	10H	/	
5	2,64	dd	1H	J ⁵⁻⁶ =9,0 ; J ⁵⁻⁴ =3,3	
11	2,55	q	2H	J ¹¹⁻¹² =7,4	
12	1,24	t	3H	J ¹²⁻¹¹ =7,4	
14	4,48	s	2H	/	
16-17-18-19-20	7,30	s	5H	/	

Analyse RMN ¹³ C (75MHz)		Analyse IR	
¹³ C	δ(ppm) C1	Liaisons	cm-1
1-4-5-14	63,7 - 68,8 - 69,3 - 72,4	st OH	3420
2-3-11-7-8	40,5 - 31,1 - 31,0 - 23,9 - 23,8	st CH aliph.	2830, 2950
6	47,7	st CH arom.	3010, 3025
9	41,9	st C=O	1720
12	14,4		
15	133,8		
16-17-18-19-20	127,1 - 127,2 - 127,9		

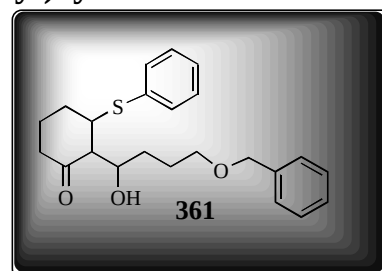
Masse (EI) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)	
Identification	%, masse
MM -C ₄ H ₇ O ₁	10%, 245
C ₈ H ₁₄ S ₁ O ₁	100%, 158
MM - H ₂ O - C ₂ H ₅ S ₁ - C ₆ H ₅ CH ₂ O ₁	5%, 150
C ₆ H ₉ O ₁	65%, 97
C ₆ H ₅ CH ₂	20%, 91

2-[4-(Benzyloxy)-1-hydroxybutyl]-3-(phenylsulfanyl)cyclohexanone

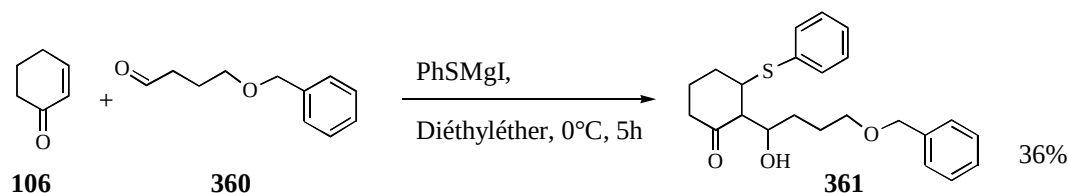
Formule brute : $C_{23}H_{28}O_2S_1$

M.M. = 384,533

Aspect physique : Huile jaune brunâtre



Réaction :



Données numériques :

Composé	Origine	M.M.	d	Quantité	Moles	Eq
	Synthétisé	178,23	/	1,00 g	$5,6 \cdot 10^{-3}$	1
MeMgI	Synthétisé, solution 3 M dans le diéthyldéther	/	/	1,87 ml	$5,6 \cdot 10^{-3}$	1
PhSH		110,18	1,073	0,59 ml	$5,6 \cdot 10^{-3}$	1
cyclohexénone	Acros 97%	96,13	0,993	0,56 ml	$5,6 \cdot 10^{-3}$	1
Diéthyldéther	séché sur Na	74,12	0,708	15 ml	/	/
T° : 0°C	t. : 5h.					

Mode opératoire :

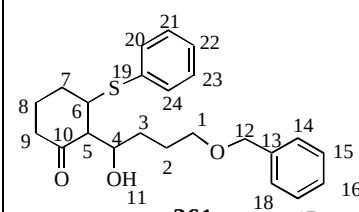
Le matériel utilisé est constitué d'un ballon tricol de 100 ml surmonté d'une ampoule à addition à pression constante et d'un vigreux fermé par un ballon d'argon. L'ensemble est séché à la flamme et placé sous courant d'argon. Le thiophénol (0,59 ml ; $5,6 \cdot 10^{-3}$ moles) dissous dans 5 ml de diéthyldéther est additionné en une fois à la solution de MeMgI (1,87 ml ; $5,6 \cdot 10^{-3}$ moles) placée dans un bain à 0°C. Ceci provoque le dégagement de méthane. L'agitation est maintenue quinze minutes avant d'ajouter au goutte à goutte, toujours à 0°C, par l'intermédiaire de l'ampoule à addition, le mélange de cyclohexénone **106** (0,56 ml ; $5,6 \cdot 10^{-3}$ moles) et de 4-(Benzyloxy)butanal **360** (1,00 g ; $5,6 \cdot 10^{-3}$ moles) dilués dans 10 ml de diéthyldéther. Le précipité formé est maintenu sous agitation à température ambiante pendant 5h avant d'effectuer le traitement.

Un volume de 50 ml d'une solution aqueuse saturée en NH_4Cl est additionné. L'agitation est maintenue quinze minutes avant de séparer les phases. La phase aqueuse est extraite trois fois avec 50 ml de diéthyldéther. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium, et le solvant est évaporé sous pression réduite.

Après purification, 0,780 g de 2-[4-(Benzyloxy)-1-hydroxybutyl]-3-(phenylsulfanyl)cyclohexanone **361** sont isolés, soit un rendement de 36%.

Purification : Chromatographie à pression moyenne sur silice flash
 Solvant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AE}$ 9/1
 Rf : 0,35 dans $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AE}$ 9/1

Analyses spectroscopiques :

Analyse RMN ¹ H (300MHz, CDCl_3)					
1H	$\delta(\text{ppm})$	mult.	Intégr.	J(Hz)	Structure
1-4-6	3,20 à 4,42	m	4H	/	2 diastéréoisomères 
2-3-5-7-8-9	1,09 à 2,75	m	11H	/	
12	4,42 - 4,44	s-s	2H	/	
114-15-16-17-18-20-21-22-23-24	7,10 à 7,45	m	10H	/	

Analyse RMN ¹³ C (75MHz)		Analyse IR	
¹³ C	$\delta(\text{ppm})$ C1	Liaisons	cm^{-1}
1-4-12	70,1 - 70,2 - 70,7 - 70,8 - 72,9	st O-H	3407
2-3-7-8	24,3 - 25,0 - 25,5 - 26,6	st CH oléph. et aliph.	2813, 2991
	- 28,6 - 30,3 - 31,4 - 33,0	st CH arom.	3021, 3025
5	59,2 - 55,4	st C=O	1712
6-9	50,2 - 46,4 - 46,8 - 42,1		
10	211,9		
13-19	133,4 - 133,9		
14-15-16-17-18-20-21-22-23	127,6 - 128,3 - 128,9		
	- 129,0 - 129,1		

L'attribution des signaux du spectre RMN¹³C fut déterminée par spectre HETCOR.

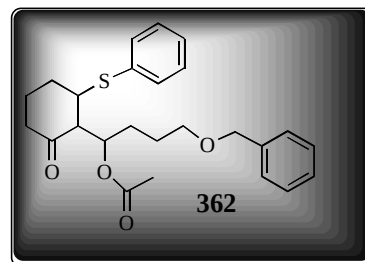
Masse (EI) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)	
Identification	%, masse
MM	50%, 384
MM - H_2O	20%, 366
MM - SC_6H_5	60%, 275
MM - H_2O - SC_6H_5 - $\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	10%, 150
HSC_6H_5	100%, 110

4-(Benzyloxy)-1-[2-oxo-6-(phenylsulfanyl)cyclohexyl]butyl acetate

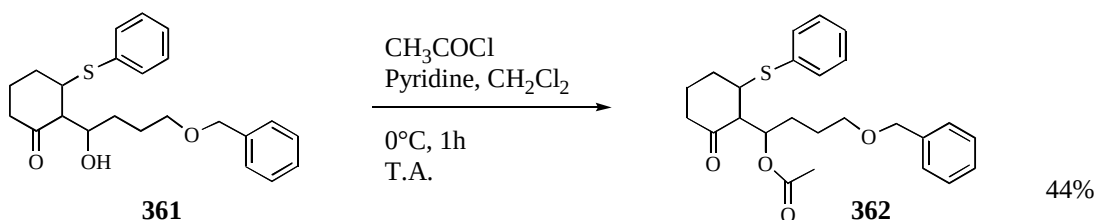
Formule brute : $C_{25}H_{30}O_4S_1$

M.M. = 426,569

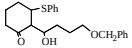
Aspect physique : Huile jaune brunâtre



Réaction :



Données numériques :

Composé	Origine	M.M.	d	Quantité	Moles	Eq
	Synthétisé	384,53	/	0,201 g	$5,21 \cdot 10^{-4}$	1
CH_3COCl	Acros 98% ; Distillé PCl_5	78,50	1,104	0,245 g	$3,12 \cdot 10^{-3}$	6
Pyridine	Acros 99% ; Distillé CaH_2	79,10	0,978	0,091 g	$1,15 \cdot 10^{-3}$	2,2
CH_2Cl_2	Fluka p.a. ; Distillé CaH_2	84,93	1,325	1,5 ml	/	/
$T^\circ : 0^\circ C - T.A.$	t. : 12h					

Mode opératoire :

Le matériel est constitué d'un ballon de 10 ml monocol, surmonté d'un septum, transpercé par un ballon d'argon. La pyridine (0,091 g ; $1,15 \cdot 10^{-3}$ moles) et le chlorure d'acétyle (0,245 g ; $3,12 \cdot 10^{-3}$ moles) sont ajoutés au dichlorométhane (1,5 ml) placé dans un bain de glace à $0^\circ C$ et sous atmosphère d'argon. Le composé 2-[4-(Benzyloxy) -1-hydroxybutyl]-3- (phenylsulfanyl) cyclohexanone **361** (0,201 g ; $5,21 \cdot 10^{-4}$ moles) est ajouté goutte à goutte à ce mélange, à $0^\circ C$. La solution est ensuite agitée à température ambiante et sous atmosphère d'argon pendant 12h. avant d'effectuer le traitement.

Pour traiter cette réaction, 5 ml d'un mélange pentane / éther (3/1) sont ajoutés à la solution. La phase organique est lavée trois fois avec 10 ml d'une solution aqueuse saturée en $NaHCO_3$. La phase aqueuse est extraite trois fois avec 10 ml d'un mélange pentane / éther (3/1). Les phases organiques sont rassemblées et séchées sur sulfate de magnésium.

Après purification, 0,099 g de produit 4 - (Benzyloxy) -1- [2 - oxo - 6 - (phenylsulfanyl) cyclohexyl] butyl acetate **362** sont isolés, soit un rendement de 44%.

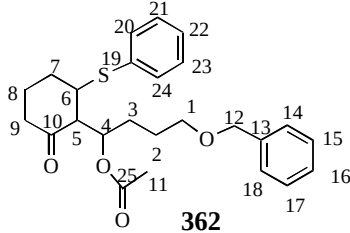
Purification :

Chromatographie à pression moyenne sur silice flash

Solvant : CH_2Cl_2/AE 9/1

Rf : 0,63 dans CH_2Cl_2/AE 9/1

Analyses spectroscopiques :

Analyse RMN ¹ H (300MHz, CDCl ₃)					
1H	δ(ppm)	mult.	Intégr.	J(Hz)	Structure
1	3,35 à 3,64	m	2H	/	 3 diastéréoisomères
2-3-8	1,41 à 1,89	m	6H	/	
4	5,20 à 5,46	m	1H	/	
5	2,62 à 2,71	m	1H	/	
6	3,20 à 3,33	m	1H	/	
7-9	2,40 à 2,62	m	4H	/	
11	1,99 - 2,00 - 2,07	s-s-s	3H	/	
12	4,45 - 4,47 - 4,48	s-s-s	2H	/	
14-15-16-17-18-20-21-22-23-24	7,21 à 7,49	m	10H	/	
					362

L'attribution des signaux du spectre RMN¹H fut déterminée par spectre COSY grâce à la R.M.N. 300MHz.

Analyse RMN ¹³ C (50MHz)		Analyse IR	
¹³ C	δ(ppm)	Liaisons	cm ⁻¹
1	69,4 - 69,7	st CH oléph. et aliph.	2940, 2864, 2859
2-3-7-8	22,2 - 25,1 - 25,7 - 25,8 - 25,9 - 26,4 - 27,2 - 28,9 - 29,2 - 31,4 - 31,5	st CH arom.	3020, 3050
4	70,8 - 71,2 - 72,0	st C=O	1714, 1737
5	52,2 - 57,8 - 59,0		
6	46,1 - 46,2 - 47,4		
9	40,0 - 48,1 - 48,3		
10	206,5 - 208,4		
11	20,7 - 20,8 - 20,9		
12	72,8		
13-19	138,3 - 138,4	Analyse élémentaire	
14-15-16-17-18-20-21-22-23	127,4 - 127,5 - 127,8 - 127,9 - 128,2 - 128,9 - 132,3 - 133,2 - 133,3 -	% calculé	% mesuré et Δ
25	170,2 - 170,4 - 170,5	C : 70,39 H : 7,09 S : 7,52	C : 70,76 Δ = 0,37 H : 7,18 Δ = 0,09 H : 8,09 Δ = 0,57

L'attribution des signaux du spectre RMN¹³C fut déterminée par spectre HETCOR grâce à la R.M.N. 200MHz.

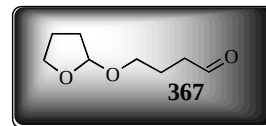
Masse (EI) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)	
Identification	%, masse
MM + 1	25%, 427
MM - 1	10%, 425
HSC ₆ H ₅	100%, 110
SC ₆ H ₅	100%, 109

4-(Tetrahydro-2-furanyloxy)butanal

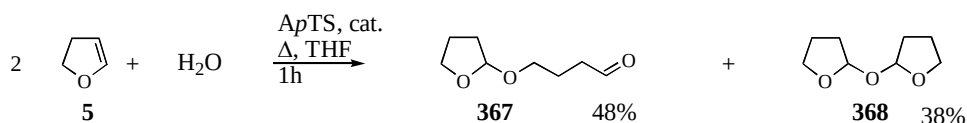
Formule brute : $C_8H_{14}O_3$

M.M. = 158,195

Aspect physique : Liquide incolore



Réaction :



Données numériques :

Composé	Origine	M.M.	d	Quantité	Moles	Eq
	Aldrich 99%	70,09	0,927	105,8 g	1,510	2
H ₂ O	Déionisée	18	1	13,59 ml	0,755	1
ApTS.H ₂ O	Aldrich 98,5%	190,22	/	± 0,5 g	2,63 10 ⁻³	0,003
THF	PA distillé sur Na	72,11	0,889	200 ml	/	/
T° : 67°C	t. : 1h.					

Mode opératoire :

Le matériel utilisé est constitué d'un ballon tricol surmonté de deux réfrigérants superposés et fermés par un bulleur. Le dihydrofurane **5** (105,8 g ; 1,510 mole) est placé en mélange avec l'eau déminéralisée (13,59 ml ; 0,755 mole) dans 200 ml de THF, sous forte agitation. Ce mélange est chauffé au reflux avant d'ajouter l'ApTS fraîchement purifié, en quantité catalytique (0,5 g ; 2,63 10⁻³ moles). Après quelques minutes, l'addition de l'ApTS peut provoquer une violente réaction, il est vivement conseillé de disposer d'un bain de glace afin de tempérer cette réaction. Le reflux est maintenu sans apport extérieur de chaleur par l'exothermicité de la réaction. Après une heure de réaction maintenue au reflux, le mélange revient à température ambiante et 1 ml de triéthylamine est ajouté. Le solvant est ensuite évaporé sous pression réduite.

Après purification par chromatographie sur silice flash, 57 g de produit 4-(Tetrahydro-2-furanyloxy)butanal **367** sont isolés, soit un rendement de 48 % ainsi que 45 g d'isomère 2-(Tetrahydro-2-furanyloxy)tetrahydrofurane **368**, soit un rendement de 38 %.

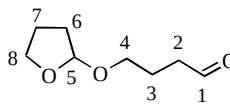
Purification :

Chromatographie à pression moyenne sur silice flash

Solvant : Ether/EP/Et₃N 1/1/1%_{Volume}

Rf : 0,35 dans Ether/EP/Et₃N 1/1/1%_{Volume}

Analyses spectroscopiques :

Analyse RMN ¹ H (300MHz, CDCl ₃)					
1H	δ(ppm)	mult.	Intégr.	J(Hz)	Structure
1	9,78	t	1H	J ¹⁻² =1,5	 367
2	2,51	td	2H	J ²⁻³ =7,0 ; J ²⁻¹ =1,5	
3	1,91	m	2H	/	
4	3,42-3,69	dt-dt	1H, 1H	J ⁴⁻³ =6,1 ; J ⁴⁻⁴ =9,5 - J ⁴⁻³ =6,1 ; J ⁴⁻⁴ =9,5	
5	5,09	m	1H	/	
6	1,89	m	2H	/	
7	1,84-1,97	m	2H	/	
8	3,86	m	2H	/	

L'attribution des signaux fut déterminée par découplage sélectif grâce à la R.M.N. 500 MHz.

Analyse RMN ¹³ C (75MHz et 125 MHz)		Analyse IR	
¹³ C	δ(ppm)	Liaisons	cm ⁻¹
1	201,60	st CH aliph.	2953, 2884
2	40,52	st CH ald.	2725
3	22,17	st C=O	1725
4	65,46	Numéro de CAS :	
5	103,25	[54717-02-1]	
6	31,79	Analyse élémentaire	
7	22,93	% calculé	% mesuré et Δ
8	66,32	C : 60,74 H : 8,92	C : 61,14 Δ = 0,40 H : 8,92 Δ = 0,00

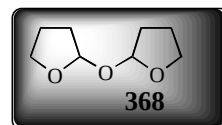
Masse (EI) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)	
Identification	%, masse
MM	10%, 158
MM- CH ₂ CH ₂	10%, 130
MM- C ₄ H ₇ O	20%, 87
C ₄ H ₇ O	100%, 71
CH ₂ CHO	100%, 43

2-(Tetrahydro-2-furanyloxy)tetrahydrofuran

Formule brute : $C_8H_{14}O_3$

M.M. = 158,195

Aspect physique : Liquide incolore



Réaction, données numériques et mode opératoire : Voir synthèse du composé 4-(Tetrahydro-2-furanyloxy)butanal 367

Analyses spectroscopiques :

Analyse RMN ¹ H (300MHz, CDCl ₃)					
1H	δ(ppm)	mult.	Intégr.	J(Hz)	Structure
1-8	3,86	m	4H	/	 368
2-7	1,96-1,84	m	2H-2H	/	
3-6	1,89	m	4H	/	
4-5	5,43	m	2H	/	

Analyse RMN ¹³ C (75MHz)		Analyse IR	
¹³ C	δ(ppm)	Liaisons	cm ⁻¹
1,8	66,3	st CH aliph.	2976, 2920
2,7	22,9		
3,6	31,7	Numéro de CAS : [71780-57-9]	
4,5	99,2		

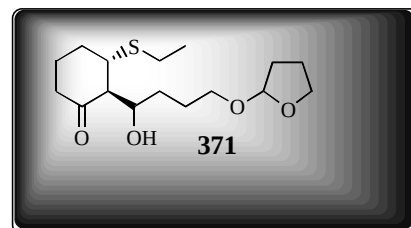
Masse (EI) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)	
Identification	%, masse
MM + C ₄ H ₇ O	90%, 229
MM + H	85%, 159
MM - C ₄ H ₇ O	5%, 87
C ₄ H ₇ O	100%, 71

3-(Ethylsulfanyl)-2-[1-hydroxy-4-(tetrahydro-2-furanyloxy)butyl]cyclohexanone

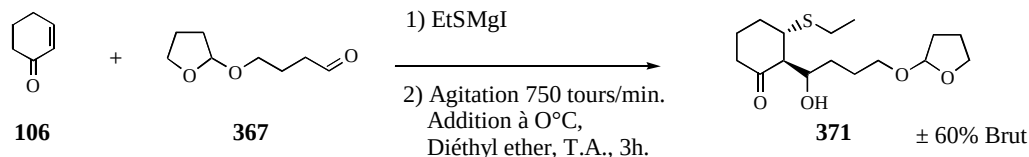
Formule brute : $C_{16}H_{28}O_4S_1$

M.M. = 316,45

Aspect physique : Huile jaunâtre



Réaction :



Données numériques :

Composé	Origine	M.M.	d	Quantité	Moles	Eq
	synthétisé	158,20	/	33,00 g	0,209	1
Cyclohexénone	Acros 97%	96,13	0,993	20,05 g, 20,19 ml	0,209	1
EtSH	Aldrich 97%	62,13	0,839	12,95 g, 15,43 ml	0,209	1
CH ₃ MgI	Aldrich	Solution 3M dans l'éther	1,261	70 ml	0,209	1
Diéthyléter	Technique séché sur Na	74,12	0,708	1500 ml	/	/
T° : 0°C-T.A.	t. : 4 h.	Agitation Mécanique, 750 Tours/Minute				

Mode opératoire :

Le matériel utilisé est constitué d'un ballon tricol de 4 L surmonté d'un agitateur mécanique, d'une ampoule à addition de 1 L et d'un buller surmonté d'un dessiccateur. Ce montage est séché à la flamme et parcouru d'un courant d'argon. L'iodure de méthyl magnésium (70 ml de solution 3M, 0,209 mole) est placé dans le ballon dans 1 L d'éther sec, à 0°C (bain de glace). L'éthyl mercaptan (15,43 ml ; 0,209 mole) y est ajouté en phase pure au goutte à goutte. Cette réaction de formation de l'iodure d'éthylthiomagnésium provoque un dégagement gazeux important de méthane. L'agitation est assurée par l'agitateur mécanique à une vitesse de 750 Tours/Minute. Par la suite, le mélange d'aldéhyde 4-(Tetrahydro-2-furanyloxy)butanal **367** (33,00 g ; 0,209 mole) et de cyclohexénone **106** (20,05 g ; 0,209 mole) dilué dans 1 L d'éther est additionné en goutte à goutte rapide sur une période de trente minutes, à 0°C. L'addition de l'aldéhyde **367** et de la cyclohexénone **106** à ce magnésien provoque la précipitation d'un sel de magnésium conférant au mélange une consistance pâteuse et une coloration blanche. Une fois l'addition terminée, l'agitation est maintenue à température ambiante durant trois heures avant d'effectuer le traitement.

Un volume de 1,25 L d'une solution saturée en NH₄Cl est ajouté et les deux phases deviennent limpides. Après décantation et séparation, la phase aqueuse est lavée trois fois par 1l d'éther. Les phases organiques rassemblées sont séchées sur MgSO₄, et le solvant est éliminé sous pression réduite.

La purification de ce composé provoque une chute drastique du rendement. Le rendement réactionnel brut en produit 3-(Ethylsulfanyl)-2-[1-hydroxy-4-(tetrahydro-2-furanyloxy)butyl]cyclohexanone **371** est de l'ordre de 60% avant purification.

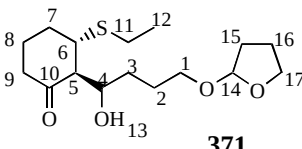
Après acylation du brut réactionnel, la purification du composé acylé 1-[2-(Ethylsulfanyl)-6-oxocyclohexyl]-4-(tetrahydro-2-furanyloxy)butyl acetate **380** donne 59 % de rendement global pour les deux étapes consécutives.

Purification :

Chromatographie à pression moyenne sur silice flash

Solvant : CH₂Cl₂/Ether 2,5/1
 Rf : 0,22 dans CH₂Cl₂/Ether 2,5/1

Analyses spectroscopiques :

Analyse RMN ¹ H (300MHz, CDCl ₃)					
1H	δ(ppm)	mult.	Intégr.	J(Hz)	Structure
1	3,3 à 3,7	m	2H	/	 2 diastéréoisomères 371
2-3-7-8-15-16	1,5 à 2,2	m	12H	/	
4	3,8 à 4,2	m	1H	/	
5	2,5 à 2,7	m	1H	/	
6	2,9 à 3,2	m	1H	/	
9-11	2,2 à 2,4	m	4H	/	
12	1,26 - 1,27	t-t	3H	J ¹²⁻¹¹ =7,6	
13-17	3,6 à 3,8	m	3H	/	
14	5,11	m	1H	/	

La stéréochimie relative des trois centres stéréogéniques C6, C5 et C4 est la même dans les deux diastéréoisomères isolés. Cette information ainsi que la relation *trans* entre les deux substituants (équatoriaux) en C5 et C6 a été déterminée par suite de l'analyse du composé 1-[2-(ethylsulfanyl)-6-oxocyclohexyl]-4-hydroxybutyl acetate.

Analyse RMN ¹³ C (75MHz)		Analyse IR	
¹³ C	δ(ppm)	Liaisons	cm ⁻¹
1-17	66,7 - 67,0 - 66,8	st OH	3450
2-3-7-8-11-15-16	22,6-31,3-31,2-32,0-31,9-24,6-24,1 -25,9-25,1-28,2-26,5-32,1-23,3	st CH aliph.	2941, 2872
4	70,5	st C=O	1704
5	61,0-59,9		
6	46,6-43,5	Analyse élémentaire	
9	42,0-40,6	% calculé	% mesuré et Δ
10	211,6-212,1	C : 60,73	C : 60,34 Δ = 0,39
12	14,5-14,3	H : 8,92	H : 9,06 Δ = 0,14
14	103,7	S : 10,13	S : 9,82 Δ = 0,31

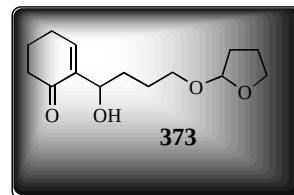
Masse (EI) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)	
Identification	%, masse
MM	10%, 316
MM -C ₄ H ₇ O ₁	10%, 245
MM -H ₂ O- C ₄ H ₇ O ₁	75%, 227
C ₈ H ₁₃ S ₁ O ₁	50%, 157
C ₆ H ₉ O ₁	50%, 97
C ₄ H ₇ O ₁	100%, 71

2-[1-Hydroxy-4-(tetrahydro-2-furanyloxy)butyl]-2-cyclohexen-1-one

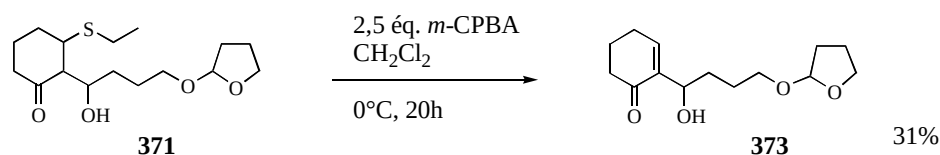
Formule brute : $C_{14}H_{22}O_4$

M.M. = 254,322

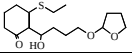
Aspect physique : Huile incolore



Réaction :



Données numériques :

Composé	Origine	M.M.	d	Quantité	Moles	Eq
	Synthétisé	316,45	/	0,158 g	$0,50 \cdot 10^{-3}$	1
<i>m</i> CPBA	Acros 70-75%	172,57	/	0,216 g	$1,25 \cdot 10^{-3}$	2,5
NaHCO ₃	/	84,01	/	0,210 g	$2,50 \cdot 10^{-3}$	5
CH ₂ Cl ₂	Fluka p.a., Distillé CaH ₂	84,93	1,325	20 ml	/	/
T° : 0°C	t. : 20h					

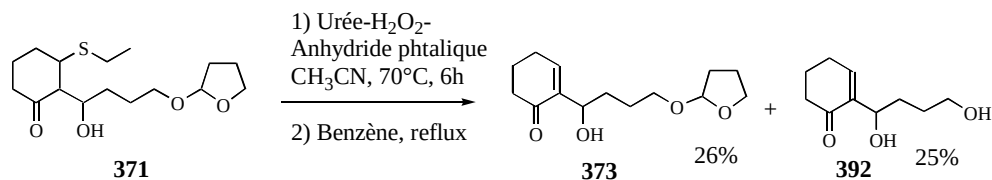
Mode opératoire :

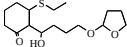
Le matériel utilisé est séché à la flamme et placé sous atmosphère d'argon. Le *m*CPBA (0,216 g ; $1,25 \cdot 10^{-3}$ moles) est dissous dans 20 ml de dichlorométhane. Le NaHCO₃ solide (0,210 g ; $2,50 \cdot 10^{-3}$ moles) est ajouté à cette solution. Ce mélange est refroidi à 0°C avant d'ajouter au goutte à goutte rapide le 3-(Ethylsulfanyl)-2-[1-hydroxy-4-(tetrahydro-2-furanyloxy)butyl]cyclohexanone **371** (0,158 g ; $0,50 \cdot 10^{-3}$ moles) dissous dans 1 ml de dichlorométhane. L'agitation est maintenue 20h à 0°C avant d'effectuer le traitement.

La solution est filtrée et le précipité blanc lavé trois fois par 10 ml de dichlorométhane. Le filtrat est lavé trois fois par 25 ml d'une solution aqueuse saturée en NaHCO₃. La phase aqueuse est extraite trois fois par 25 ml de CH₂Cl₂. Les phases organiques sont séchées sur MgSO₄. Le solvant est évaporé sous pression réduite.

Après purification, 0,039 g de produit 2-[1-Hydroxy-4-(tetrahydro-2-furanyloxy)butyl]-2-cyclohexen-1-one **373** sont isolés, soit un rendement de 31%.

Purification : Chromatographie à pression moyenne sur silice flash
 Solvant : CH₂Cl₂/Ether 1/1
 R_f : 0,20 dans CH₂Cl₂/Ether 1/1

Réaction :**Données numériques :**

Composé	Origine	M.M.	d	Quantité	Moles	Eq
	Synthétisé	316,45	/	0,207 g	$0,66 \cdot 10^{-3}$	1,1
Urée- H_2O_2	/	94,07	/	0,105 g	$1,15 \cdot 10^{-3}$	2
Anhydride phthalique	/	148,12	/	0,088 g	$0,59 \cdot 10^{-3}$	1
CH_3CN	Fluka p.a. Distillé CaH_2	41,05	0,786	5 ml	/	/
Benzène	/	78,11	0,874	8 ml	/	/
$T^\circ : 70^\circ C$	t. : 6h					

Mode opératoire :

Le matériel utilisé est séché à la flamme et placé sous atmosphère d'argon. L'anhydride phthalique (0,088 g ; $0,59 \cdot 10^{-3}$ moles) est placé en suspension dans 5 ml d'acétonitrile. Le complexe Urée- H_2O_2 (0,105 g ; $1,15 \cdot 10^{-3}$ moles) lui est additionné en une fois à température ambiante. Ce mélange est agité durant quinze minutes avant d'ajouter en goutte à goutte rapide le 3-(Ethylsulfanyl)-2-[1-hydroxy-4-(tetrahydro-2-furanyloxy)butyl]cyclohexanone **371** (0,207 g ; $0,66 \cdot 10^{-3}$ moles) en phase pur. Le mélange réactionnel est amené à $70^\circ C$ et l'agitation est maintenue 6h à $70^\circ C$ avant d'effectuer le traitement.

Un volume de 5 ml d'une solution aqueuse saturée en Na_2CO_3 est additionné à la solution, de sorte qu'il n'y a pas de séparation de phase. Cette solution est extraite quatre fois avec 3 ml de chloroforme. Les phases organiques sont séchées sur $MgSO_4$ et distillées sous pression réduite. Ce brut réactionnel est alors dilué par 8 ml de benzène et chauffé à reflux jusqu'à disparition du sulfoxyde. Le benzène est ensuite éliminé par distillation sous pression réduite.

Après purification, 0,043 g de produit 2-[1-Hydroxy-4-(tetrahydro-2-furanyloxy)butyl]-2-cyclohexen-1-one **373** sont isolés, soit un rendement de 26% ainsi que 0,031 g du produit secondaire 2-(1,4-Dihydroxybutyl)-2-cyclohexen-1-one **392**, soit un rendement de 25 %.

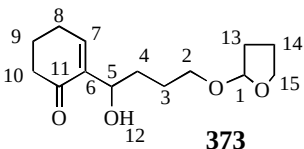
Purification :

Chromatographie à pression moyenne sur silice flash

Solvant : Ether/ CH_2Cl_2 /MeOH 10/2/0,5

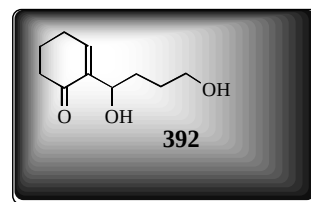
Rf : 0,32 dans Ether/ CH_2Cl_2 /MeOH 10/2/0,5

Analyses spectroscopiques :

Analyse RMN ¹ H (300MHz, CDCl ₃)					
1H	δ(ppm)	mult.	Intégr.	J(Hz)	Structure
1	5,04	d	1H	J ¹⁻¹³ =3,8	 2 diastéréoisomères 373
2-15	3,30 à 3,90	m	4H	/	
3-4-9-13-14	1,50 à 1,95	m	10H	/	
5	4,50	m	1H	/	
7	6,86	t	1H	J ⁷⁻⁸ =4,2	
8-10	2,32	m	4H	/	

Analyse RMN ¹³ C (50MHz)		Analyse IR	
¹³ C	δ(ppm)	Liaisons	cm ⁻¹
1	103,7	st C-OH	3452
2-15	67,0 - 66,9 - 66,8	st CH aliph. et oléph.	2873, 2928
3-4-8-9-10-13-14	38,6 - 33,5 - 33,4 - 32,2 - 26,2 - 25,6 - 23,3 - 22,5	st C=C C=O	1669
5	70,3		
6	140,9		
7	145,5 - 145,4		
11	200,0		

Masse (EI) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)	
Identification	%, masse
MM - H ₂ O	10%, 236
MM - CH ₂ OH - H ₂ O	100%, 205
MM - C ₄ H ₇ O ₁ - H ₂ O	60%, 165

2-(1,4-Dihydroxybutyl)-2-cyclohexen-1-one**Formule brute :** $C_{10}H_{16}O_3$ **M.M. =** 184,232**Aspect physique :** Huile incolore

Réaction, données numériques et mode opératoire : Voir synthèse du composé 2-[1-Hydroxy-4-(tetrahydro-2-furanyloxy)butyl]-2-cyclohexen-1-one **373**

Purification : Chromatographie à pression moyenne sur silice flash

Solvant : Ether/ CH_2Cl_2 /MeOH 10/2/0,5

R_f : 0,16 dans Ether/ CH_2Cl_2 /MeOH 10/2/0,5

Analyses spectroscopiques :

Analyse RMN ¹ H (200 et 500MHz, $CDCl_3$)					
1H	δ (ppm)	mult.	Intégr.	J(Hz)	Structure
3	6,95	t	1H	$J^{3-4}=5,0$	
4	2,42	m	2H	/	
5	2,00	m	2H	/	
6	2,44	m	2H	/	
7	4,41	m	1H	/	
8-9	1,72	m	4H	/	
10	3,70	t	2H	$J^{10-9}=4,4$	

L'attribution des signaux du spectre RMN¹H fut déterminée par découplage sélectif.

Analyse RMN ¹³ C (125MHz)		Analyse IR	
¹³ C	δ (ppm)	Liaisons	cm^{-1}
1	200,00	st O-H	3396
2	140,92	st CH oléph. et aliph.	2929, 2870
3	145,87	st C=C conj. et st C=O conj.	1667
4	25,59		
5	22,52		
6	38,58		
7	70,1		
8	33,40		
9	29,10		
10	62,53		

L'attribution des signaux du spectre RMN¹³C fut déterminée par découplage sélectif.

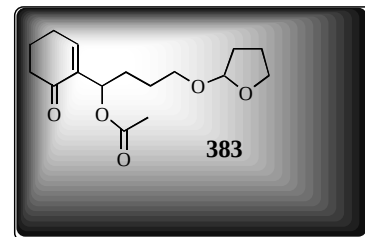
Masse (EI) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)	
Identification	%, masse
MM	20%, 184
MM - H_2O	30%, 166
MM - $C_3H_7O_1$	100%, 125

1-(6-Oxo-1-cyclohexen-1-yl)-4-(tetrahydro-2-furanyloxy)butyl acetate

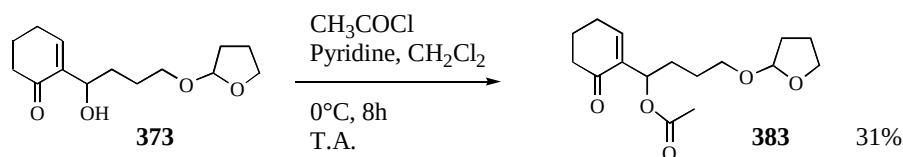
Formule brute : $C_{16}H_{24}O_5$

M.M. = 296,359

Aspect physique : Huile jaunâtre



Réaction :



Données numériques :

Composé	Origine	M.M.	d	Quantité	Moles	Eq
	Synthétisé	254,32	/	0,390 g	$1,54 \cdot 10^{-3}$	1
CH_3COCl	Acros 98% ; Distillé PCl_5	78,50	1,104	0,4 ml	$5,50 \cdot 10^{-3}$	3,5
Pyridine	Acros 99% ; Distillé CaH_2	79,10	0,978	0,68 ml	$8,40 \cdot 10^{-3}$	6
CH_2Cl_2	Fluka p.a. ; Distillé CaH_2	84,93	1,325	8 ml	/	/
$T^\circ : 0^\circ C$	t. : 8h					

Mode opératoire :

Une solution de 2-[1-Hydroxy-4-(tetrahydro-2-furanyloxy)butyl]-2-cyclohexen-1-one **373** (0,390 g ; $1,54 \cdot 10^{-3}$ moles) dans 8 ml de dichlorométhane est refroidie par un bain de glace à $0^\circ C$ et maintenue sous atmosphère d'argon. La pyridine ($0,68$ ml ; $8,40 \cdot 10^{-3}$ moles) est additionnée en une fois et l'agitation est maintenue dix minutes avant d'ajouter au goutte à goutte le chlorure d'acétyle ($0,4$ ml ; $5,50 \cdot 10^{-3}$ moles). La solution est ensuite agitée à $0^\circ C$, sous atmosphère d'argon pendant 8h avant d'effectuer le traitement.

Pour traiter cette réaction, le brut réactionnel est dilué par 10 ml d'éther et lavé trois fois avec 10 ml d'une solution aqueuse saturée en $NaHCO_3$. La phase aqueuse est extraite trois fois avec 10 ml de diéthyléther. La phase organique est lavée, sous forte agitation durant 30 min., deux fois par 10 ml d'une solution aqueuse saturée en sulfate de cuivre. La phase organique est ensuite lavée deux fois par 10 ml d'eau avant d'être séchées sur sulfate de magnésium. Le solvant est distillé sous pression réduite.

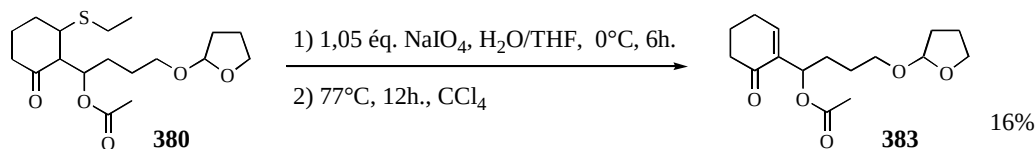
Après purification, 0,141 g de 1-(6-Oxo-1-cyclohexen-1-yl)-4-(tetrahydro-2-furanyloxy) butyl acetate **383** sont isolés, soit un rendement de 31%.

Purification :

Chromatographie à pression moyenne sur silice flash

Solvant : CH_2Cl_2 /Ether/triéthylamine 74/25/1

Rf : 0,56 dans CH_2Cl_2 /Ether/triéthylamine 74/25/1

Réaction :**Données numériques :**

Composé	Origine	M.M.	d	Quantité	Moles	Eq
	Synthétisé	358,49	/	2,000 g	5,59 10 ⁻³	1
NaIO ₄		213,89	/	1,255 g	5,87 10 ⁻³	1,05
THF	Fluka, P.A., séché sur Na	72,11	0,889	6 ml	/	/
H ₂ O	Déionisée	18,02	1,000	11,7 ml	/	/
T° : 0°C	t. : 6h	Agitation mécanique 600 Tours / Minutes				

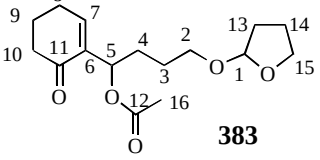
Mode opératoire :

Le composé 1-[2-(Ethylsulfanyl)-6-oxocyclohexyl]-4-(tetrahydro-2-furanyloxy)butyl acetate **380** (2,000 g ; 5,59 10⁻³ moles) est dilué par 6 ml de tétrahydrofurane et ajouté en une fois au NaIO₄ (1,255 g ; 5,87 10⁻³ moles) placé dans un bain de glace à 0°C et sous atmosphère d'argon. La solution est ensuite agitée à 0°C, sous atmosphère d'argon pendant 6h sous agitation mécanique à 600 Tours / Minutes avant d'effectuer le traitement.

Pour traiter cette réaction, le précipité obtenu (sel NaIO₃) est filtré et rincé par 25 ml de dichlorométhane. Les phases sont séparées. La phase aqueuse est extraite trois fois avec 10 ml de dichlorométhane. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium. Le solvant est distillé sous pression réduite. Le sulfoxyde obtenu est chauffé au reflux du tétrachlorure de carbone durant 12h. Après purification, 0,130 g de 1-(6-Oxo-1-cyclohexen-1-yl)-4-(tetrahydro-2-furanyloxy) butyl acetate **383** sont isolés, soit un rendement de 16%.

Purification : Chromatographie à pression moyenne sur silice flash
Solvant : CH₂Cl₂/Ether 8/1
R_f : 0,20 dans CH₂Cl₂/Ether 8/1

Analyses spectroscopiques :

Analyse RMN ¹ H (300MHz, CDCl ₃)					
1H	δ(ppm)	mult.	Intégr.	J(Hz)	Structure
1	5,06	dd	1H	J ¹⁻¹³ =4,1 ; J ^{1-13'} =1,6	2 diastéréoisomères  383
2-15	3,20 à 3,85	m	4H	/	
3-4-9-13-14	1,41 à 1,98	m	10H	/	
5	5,62	t	1H	J ⁵⁻⁴ =6,0	
7	6,86	t	1H	J ⁷⁻⁸ =4,2	
8-10	2,28 à 2,38	m	4H	/	
16	1,99	s	3H	/	

Analyse RMN ¹³ C (50MHz)		Analyse IR	
¹³ C	δ(ppm)	Liaisons	cm ⁻¹
1	103,9 - 103,8	st CH aliph. et oléph.	2890, 2958
2	66,9	st C=O	1740
3	22,6	st C=C et C=O conj.	1674
4	31,0		
5	70,8		
6	139,1		
7	144,5 - 144,4		
8 - 9	25,6 - 25,7		
10	38,5		
11	196,8		
12	169,5		
13	32,3 - 32,4		
14	23,5		
15	66,8 - 66,7		
16	20,9		

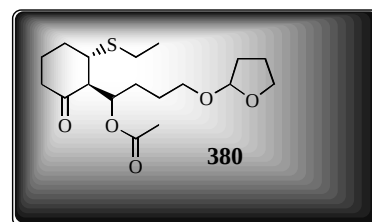
Masse (EI) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)	
Identification	%, masse
MM	5%, 296
MM - C ₄ H ₇ O ₁	10%, 225
CH ₃ COO	100%, 59

1-[2-(Ethylsulfanyl)-6-oxocyclohexyl]-4-(tetrahydro-2-furanyloxy)butyl acetate

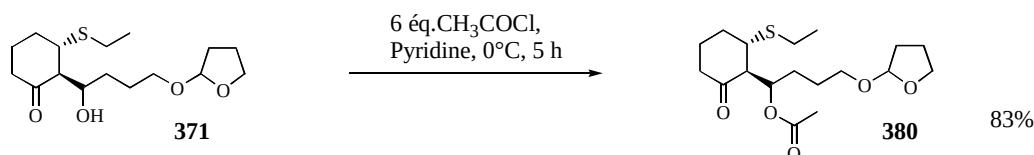
Formule brute : $C_{18}H_{30}O_5S_1$

M.M. = 358,49

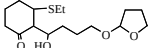
Aspect physique : Huile jaune citron



Réaction :



Données numériques :

Composé	Origine	M.M.	d	Quantité	Moles	Eq
	synthétisé	316,45	/	0,102 g	$3,23 \cdot 10^{-4}$	1
CH ₃ COCl		78,50	1,104	0,152 g	$19,37 \cdot 10^{-4}$	6
Pyridine		79,10	0,978	2,5 ml	$30,91 \cdot 10^{-3}$	96
T° : 0°C	t. : 5 h.					

Mode opératoire :

Le composé 3-(Ethylsulfanyl)-2-[1-hydroxy-4-(tetrahydro-2-furanyloxy)butyl]cyclohexanone **371** (0,102 g ; $3,23 \cdot 10^{-4}$ moles) est dissous dans 2,5 ml de pyridine, à 0°C et sous atmosphère d'argon. Le chlorure d'acétyl (0,152 g ; $1,94 \cdot 10^{-3}$ moles) est additionné au goutte à goutte à la solution, à 0°C. L'agitation est alors maintenue pendant 5h à 0°C avant d'effectuer le traitement.

Un volume de 3 ml d'éther est ajouté au mélange réactionnel. La solution est lavée deux fois avec 3 ml d'une solution aqueuse saturée en NaHCO₃. La phase aqueuse est extraite trois fois par 6 ml d'éther. Les phases organiques sont traitées deux fois avec une solution aqueuse saturée en CuSO₄. La phase organique est séchée sur MgSO₄ et le solvant est éliminé sous pression réduite.

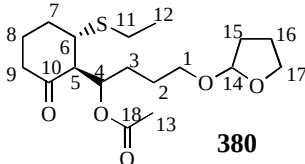
Purification :

Chromatographie sur silice

Solvant : CH₂Cl₂ / Ether 1 / 1

Rf : 0,55 dans CH₂Cl₂ / Ether 1 / 1

Analyses spectroscopiques :

Analyse RMN ¹ H (500MHz, CDCl ₃)					
1H	δ(ppm)	mult.	Intégr.	J(Hz)	Structure
1	3,25 - 3,50	m	2H	/	2 diastéréoisomères  380
2	1,50	m	2H	/	
3	1,55	m	2H	/	
4	5,28	m	1H	/	
5	2,48 - 2,56	m	1H	/	
6	3,10	m	1H	/	
7 et 8	1,75	m	4H	/	
9	2,20	m	2H	/	
11	2,40 - 2,42	q-q	2H	J ¹¹⁻¹² =7,5 - J ¹¹⁻¹² =7,5	
12	1,11 - 1,13	t-t	3H	J ¹²⁻¹¹ =7,5 - J ¹²⁻¹¹ =7,5	
13	1,90 - 1,98	s-s	3H	/	
14	4,94	m	1H	/	
15	1,84	m	2H	/	
16	1,74 - 1,91	m	2H	/	
17	3,73	m	2H	/	

L'attribution des signaux du spectre RMN¹H fut déterminée par découplages sélectifs.

La stéréochimie relative des trois centres stéréogéniques C6, C5 et C4 est la même dans les deux diastéréoisomères isolés. Cette information ainsi que la relation *trans* entre les deux substituants (équatoriaux) en C5 et C6 a été déterminée par suite de l'analyse du composé 1-[2-(ethylsulfanyl)-6-oxocyclohexyl]-4-hydroxybutyl acetate.

Analyse RMN ¹³ C (75MHz)		Analyse IR	
¹³ C	δ(ppm)	Liaisons	cm ⁻¹
1-17	66,2-66,3-66,7	st CH aliph.	2873 ; 2936
2-3-7-8-11-15-16	21,9-22,3-23,3-24,2-24,5-24,9-25,0-25,2-25,3-26,1-27,1-27,3-28,9-32,1	st C=O, cétone	1716
		st C=O, ester	1738
4	71,0-72,3		
5	58,3-59,5		
6	43,2-43,9		
9	39,8-40,2		
10	208,8	Analyse élémentaire	
12	14,1-14,3	% calculé	% mesuré et Δ
13	20,8-20,9	C : 60,31	C : 60,11 Δ = 0,20
14	103,7-103,8	H : 8,43	H : 8,29 Δ = 0,14
18	170,4-170,6	S : 8,94	S : 8,37 Δ = 0,57

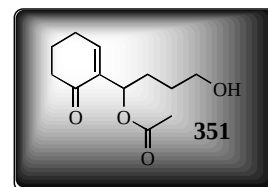
Masse (EI) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)	
Identification	%, masse
MM	10%, 358
MM -C ₄ H ₇ O ₁ - C ₂ H ₃ O ₂	40%, 228
MM -C ₄ H ₇ O ₁ - C ₂ H ₄ O ₂	100%, 227
MM -C ₄ H ₇ O ₁ - C ₂ H ₃ O ₂ - C ₂ H ₅ S ₁	25%, 167
C ₈ H ₁₃ S ₁ O ₁	30%, 157
C ₄ H ₇ O ₁	30%, 71

4-Hydroxy-1-(6-oxo-1-cyclohexen-1-yl)butyl acetate

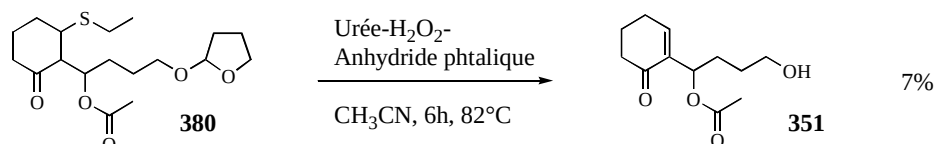
Formule brute : $C_{12}H_{18}O_4$

M.M. = 226,205

Aspect physique : Huile jaunâtre



Réaction :



Données numériques :

Composé	Origine	M.M.	d	Quantité	Moles	Eq
	Synthétisé	358,49	/	10,00 g	$2,79 \cdot 10^{-2}$	1
Urée- H_2O_2		94,07	/	10,51 g	$11,17 \cdot 10^{-2}$	4
Anhydride Phtalique		148,12	/	8,27 g	$5,59 \cdot 10^{-2}$	2
CH_3CN	Fluka p.a.	41,05	/	300 ml	/	/
$T^\circ : 82^\circ C$	t. : 6h					

Mode opératoire :

Le matériel utilisé est constitué d'un ballon de 500 ml surmonté d'un réfrigérant fermé par un ballon d'argon et d'une ampoule à addition à pression constante. Ce montage est séché à la flamme et placé sous atmosphère d'argon. L'anhydride phtalique (8,27 g ; 0,0559 moles) est placé en suspension dans l'acétonitrile (300 ml). Le complexe urée- H_2O_2 (10,51 g ; 0,1117 moles) est ajouté à température ambiante et la solution est agitée quinze minutes avant d'ajouter goutte à goutte le 1-[2-(Ethylsulfanyl)-6-oxocyclohexyl]-4-(tetrahydro-2-furanyloxy)butyl acetate **380** (10,00 g ; 0,0279 moles) en solution dans 100 ml d'acétonitrile. Le mélange est amené au reflux. Ce reflux est maintenu durant 6h avant d'effectuer le traitement.

Une solution aqueuse saturée en K_2CO_3 (250 ml) est additionnée au mélange réactionnel refroidi. La phase aqueuse, une fois séparée de la phase organique, est extraite trois fois par 150 ml de chloroforme. La phase organique est séchée sur $MgSO_4$ et le solvant éliminé sous pression réduite.

Après purification, 0,42 g de produit 4-Hydroxy-1-(6-oxo-1-cyclohexen-1-yl)butyl acetate **351** sont isolés, soit un rendement de 7%.

Purification : Deux chromatographies successives à pression moyenne sur silice flash

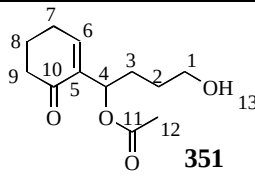
1) Solvant : Ether/AE 2/1

Rf : 0,10 dans Ether/AE 2/1

2) Solvant : Ether

Rf : 0,19 dans Ether

Analyses spectroscopiques :

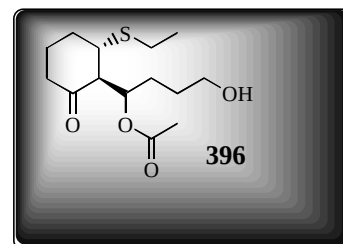
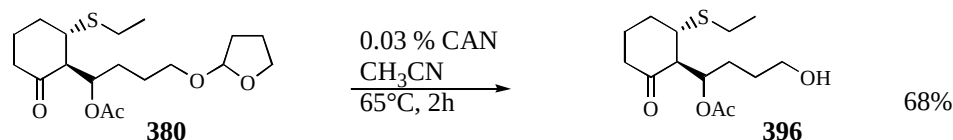
Analyse RMN ¹ H (300MHz, CDCl ₃)					
1H	δ(ppm)	mult.	Intégr.	J(Hz)	Structure
1	3,66	t	2H	J ¹⁻² =6,5	
2 - 3	1,5 à 1,9	m	4H	/	
4	5,67	ddd	1H	J ^{4-3a} =4,5 J ^{4-3b} =7,6 J ⁴⁻⁶ =1,1	
6	6,89	td	1H	J ⁶⁻⁷ =4,1 J ⁶⁻⁴ =0,8	
7 - 9	2,3 à 2,5	m	4H	/	
8	1,99	m	2H	/	
12	2,07	s	3H	/	

L'attribution des signaux du spectre RMN¹H fut déterminée par spectre COSY.

Analyse RMN ¹³ C (75MHz)			Analyse IR	
¹³ C	APT, δ(ppm)	¹³ C, C2	Liaisons	cm ⁻¹
1	61,83	t	st OH	3500
2	28,21	t	st CH oléph. et aliph.	2945,2870
3	30,50	t	st C=O ester	1740
4	70,10	d	st C=O cétone	1670
5	138,52	s		
6	145,15	d		
7	25,45	t		
8	22,34	t		
9	38,12	t		
10	197,56	s		
11	169,89	s		
12	20,91	q		

L'attribution des signaux du spectre RMN¹³C fut déterminée par spectre HETCOR.

Masse (-CI) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)	
Identification	%, masse
MM + CH ₃ COO	<5%, 285
MM	100%, 226
C ₁₀ O ₂ H ₄ Mc Laferty	30%, 166
CH ₃ COO	35%, 59

1-[2-(Ethylsulfanyl)-6-oxocyclohexyl]-4-hydroxybutyl acetate :**Formule brute :** $C_{14}H_{24}O_4S_1$ **M.M. =** 288,340**Aspect physique :** Liquide jaune**Réaction :****Données numériques :**

Composé	Origine	M.M.	d	Quantité	Moles	Eq
	Synthétisé	358,49	/	0,352 g	$0,93 \cdot 10^{-3}$	1
CAN	Aldrich 99%+	548,23	/	0,015 g	$2,80 \cdot 10^{-5}$	0,03
CH ₃ CN	Fluka p.a. Distillé CaH ₂	41,05	0,786	3 ml	/	/
Tampon Borate pH 8	Merck	/	/	3 ml	/	/
T° : 65°C	t. : 2 h					

Mode opératoire :

Le matériel utilisé est constitué d'un ballon de 25ml monocol placé sous atmosphère d'argon et surmonté d'un réfrigérant. Le réactif 1-[2-(Ethylsulfanyl)-6-oxocyclohexyl]-4-(tetrahydro-2-furanyloxy)butyl acetate **380** (0,352 g ; $0,93 \cdot 10^{-3}$ moles) est placé en mélange avec 3 ml de CH₃CN et 3 ml de tampon borate de pH 8. Le CAN ($0,015 \text{ g}$; $2,80 \cdot 10^{-5}$ moles) est additionné en dernier lieu. Le tout est agité 2 h à 65°C (bain d'huile) avant d'effectuer le traitement.

Un volume de 10 ml d'éther ainsi que 10 ml d'une solution saturée en NaHCO₃ sont ajoutés au mélange encore tiède. Les phases sont séparées. La phase organique est lavée encore deux fois grâce à la solution saturée de bicarbonate de sodium. Par la suite, la phase aqueuse sera extraite une seule fois avec 10ml d'éther. Les phases organiques sont rassemblées et séchées sur Na₂SO₄. Le solvant est évaporé à pression réduite avant la purification.

Après purification par chromatographie sur silice flash, 0,182 g de produit 1-[2-(Ethylsulfanyl)-6-oxocyclohexyl]-4-hydroxybutyl acetate **396** sont isolés soit un rendement de 68%.

Purification : Chromatographie à pression moyenne sur silice flash

Solvant : AE/EP 1/4 1/3 1/2

Rf : 0,06 dans AE/EP 1/2

Analyses spectroscopiques :

Analyse RMN ¹ H (300MHz, CDCl ₃)					
1H	δ(ppm)	mult.	Intégr.	J(Hz)	Structure
1	3,63	t	2H	J ¹⁻² =5,5	
2-3	1,45 à 1,74	m	4H	/	
4	5,42	td	1H	J ⁴⁻³ =8,2 ; J ⁴⁻⁵ =3,0	
5	2,71	dd	1H	J ⁵⁻⁶ =9,1 ; J ⁵⁻⁴ =3,5	
6	3,22	m	1H	/	
8 - 7	1,74 à 1,94	m	3H	/	
9 - 7'	2,20 à 2,46	m	3H	/	
11	2,54	q	2H	J ¹¹⁻¹² =7,4	
12	1,25	t	3H	J ¹²⁻¹¹ =7,4	
14	2,11	s	3H	/	

L'attribution des signaux du spectre RMN¹H fut déterminée par spectre COSY.

Analyse RMN ¹³ C (75MHz)		Analyse IR		
¹³ C	δ(ppm)	Liaisons		cm ⁻¹
1	61,9	st OH		3430
2 - 3	27,8 - 28,4	st CH oléph. et aliph.		2932 ; 2870
4	70,9	st C=O		1712 ; 1756
5	59,2			
6	43,3			
7	26,3			
8	22,4			
9	40,3			
10	209,0	Masse Haute Résolution		
11	24,3	Masse calculée	Masse réelle	Δ
12	14,2	288,139531	288,138499	3,6 ppm
13	170,7			
14	20,9			

L'attribution des signaux du spectre RMN¹³C fut déterminée par spectre HETCOR.

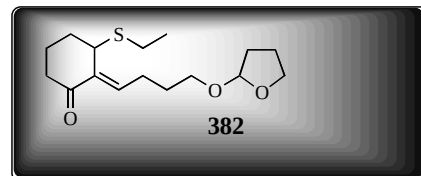
Masse (EI) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)	
Identification	%, masse
MM	<10%, 288
MM - CH ₃ COOH	45%, 228
MM - CH ₂ CH ₃ - CH ₃ COOH	30%, 199
MM - SCH ₂ CH ₃ - CH ₃ COOH	75%, 167
C ₆ H ₈ OSCH ₂ CH ₃	100%, 157

3-(Ethylsulfanyl)-2-[4-(tetrahydro-2-furanyloxy)butylidene]cyclohexanone

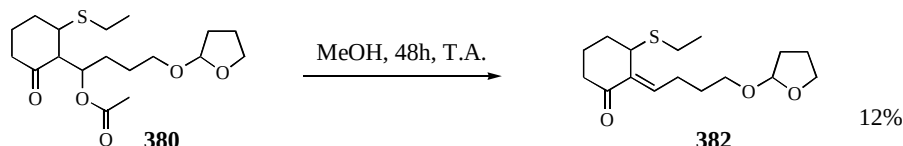
Formule brute : $C_{16}H_{26}O_3S_1$

M.M. = 298,442

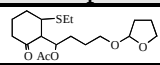
Aspect physique : Huile jaune



Réaction :



Données numériques :

Composé	Origine	M.M.	d	Quantité	Moles	Eq
	synthétisé	358,49	/	1,00 g	$2,79 \cdot 10^{-3}$	1
MeOH	Fluka, P.A. ; Distillé Na	32,04	0,791	40 ml	/	/
T° : T.A.	t. : 48 h					

Mode opératoire :

Le matériel utilisé est constitué d'un ballon de 50ml séché à la flamme et placé sous atmosphère d'argon. Le 1-[2-(Ethylsulfanyl)-6-oxocyclohexyl]-4-(tetrahydro-2-furanyloxy)butyl acetate **380** (1,0 gr ; $2,79 \cdot 10^{-3}$ mole) est placé sous forte agitation à température ambiante dans 40 ml de méthanol. Le tout est agité durant 48h avant d'effectuer le traitement.

Sont ajoutés pour traiter le mélange réactionnel, 80 ml de diéthyléther ainsi que 20 ml d'une solution saturée en NaHCO_3 et 40 ml d'une solution saturée en NaCl . Les phases aqueuses et organiques sont séparées. La phase organique est lavée deux fois avec 40 ml de la solution saturée en NaCl . Ensuite, cette phase aqueuse est extraite quatre fois avec 40ml de dichlorométhane. La phase organique est séchée sur MgSO_4 et évaporée sous pression réduite.

Après purifications, 100 mg de 3-(Ethylsulfanyl)-2-[4-(tetrahydro-2-furanyloxy) butylidene] cyclohexanone **382** sont isolés, soit un rendement de 12 %.

Purification :

Chromatographies à pression moyenne sur silice flash

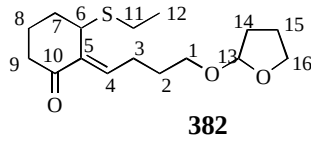
Solvant : AE/EP 1/2

Rf : 0,33 dans AE/EP 1/2

Solvant : AE/EP 1/3

Rf : 0,22 dans AE/EP 1/3

Analyses spectroscopiques :

Analyse RMN ¹ H (300 et 500MHz, CDCl ₃)					
1H	δ(ppm)	mult.	Intégr.	J(Hz)	Structure
1	3,34 - 3,61	m	1H-1H	/	 382
2	1,55 - 1,61	m	1H-1H	/	
3	2,45	m	2H	/	
4	6,98	t	1H	J ⁴⁻³ =4,2	
6	3,92	t	1H	J ⁶⁻⁷ =7,2	
7	1,69	m	2H	/	
8	1,99	m	2H	/	
9	2,46	m	2H	/	
11	2,42	q	2H	J ¹¹⁻¹² =7,4	
12	1,20	t	3H	J ¹²⁻¹¹ =7,4	
13	5,07	dd	1H	J ¹³⁻¹⁴ =1,4 ; J ¹³⁻¹⁴ =4,1	
14	1,90	m	2H	/	
15	1,84	m	2H	/	
16	3,86	m	2H	/	

L'attribution des signaux du spectre RMN¹H fut déterminée par spectre COSY ainsi que par découplages sélectifs.

Analyse RMN ¹³ C (75et 125MHz)			Analyse IR		
¹³ C2	¹³ C	δ(ppm)	Liaisons		cm ⁻¹
t	1	66,65	st CH oléph. et aliph.		2947,2929,2872
m ₂₋₃₋₈₋₁₁₋₁₅	2	27,41	st C=O et C=C conj.		1720, 1673
m ₂₋₃₋₈₋₁₁₋₁₅	3	25,94			
d	4	145,68			
s	5	140,40			
d	6	40,55			
t	7	31,52			
m ₂₋₃₋₈₋₁₁₋₁₅	8	22,64			
t	9	38,37			
s	10	197,77			
m ₂₋₃₋₈₋₁₁₋₁₅	11	25,29			
q	12	14,46	Masse Haute Résolution		
d	13	103,65	Masse calculée	Masse réelle	Δ
t	14	32,16	298,160267	298,159400	2,9 ppm
m ₂₋₃₋₈₋₁₁₋₁₅	15	23,35			
t	16	66,65			

m₂₋₃₋₈₋₁₁₋₁₅ signifie multiplet dû aux carbones 2, 3, 8, 11, et 15.

L'attribution des signaux du spectre RMN¹³C fut déterminée par spectre HETCOR ainsi que par découplages sélectifs.

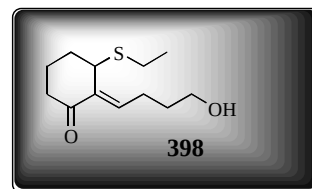
Masse (EI) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)	
Identification	%, masse
MM	<5%, 298
MM - SCH ₂ CH ₃	<5%, 237
MM -C ₄ H ₇ O ₁ .HSCH ₂ CH ₃	20%, 165
C ₄ H ₇ O ₁	100%, 71

3-(Ethylsulfanyl)-2-(4-hydroxybutylidene) cyclohexanone

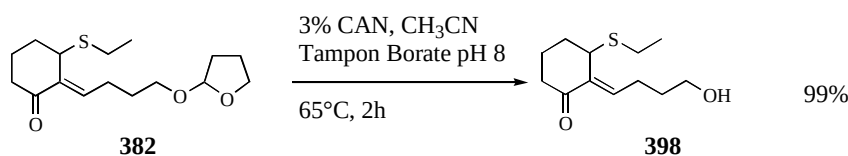
Formule brute : $C_{12}H_{20}O_2S_1$

M.M. = 228,288

Aspect physique : Liquide incolore



Réaction :



Données numériques :

Composé	Origine	M.M.	d	Quantité	Moles	Eq
	synthétisé	298,44	/	0,300 g	$1,01 \cdot 10^{-3}$	1
CAN	Aldrich 99%+	548,23	/	0,017 g	$3,02 \cdot 10^{-5}$	0,03
CH ₃ CN	Fluka p.a. Distillé CaH ₂	41,05	0,786	3 ml	/	/
Tampon Borate pH 8	Merck	/	/	3 ml	/	/
T° : 65°C	t. : 2 h					

Mode opératoire :

Le matériel utilisé est constitué d'un ballon de 25 ml monocol placé sous atmosphère d'argon et surmonté d'un réfrigérant. Le réactif 3-(Ethylsulfanyl)-2-[4-(tetrahydro-2-furanyloxy)butylidene]cyclohexanone **382** (0,300 g ; $1,01 \cdot 10^{-3}$ moles) est placé en mélange avec les 3 ml de CH₃CN et les 3 ml de tampon borate de pH 8. Ce mélange est chauffé à 65 °C et le CAN, (NH₄)₂Ce(NO₃)₆, (0,017 g ; $3,02 \cdot 10^{-5}$ moles) est additionné. Le tout est agité 2 h à 65°C (bain d'huile) avant d'effectuer le traitement.

Un volume de 10 ml d'éther et de 10 ml d'une solution saturée en NaHCO₃ sont ajoutés au mélange encore tiède. Les phases sont séparées. La phase organique est lavée encore deux fois grâce à la solution saturée de bicarbonate de sodium. Par la suite, la phase aqueuse ne sera lavée qu'une seule fois grâce à 10 ml d'éther. Les phases organiques sont rassemblées et séchées sur Na₂SO₄. Le solvant est évaporé sous pression réduite avant la purification.

Après purification par chromatographie sur silice flash, 0,226 g de produit 3-(Ethylsulfanyl)-2-(4-hydroxybutylidene) cyclohexanone **398** sont isolés, soit un rendement de 99%.

Purification : Chromatographie à pression moyenne sur silice flash

Solvant : AE/EP 1/4 1/2

Rf : 0,1 dans AE/EP 1/2

Analyses spectroscopiques :

Analyse RMN ¹ H (300MHz, CDCl ₃)					
1H	δ(ppm)	mult.	Intégr.	J(Hz)	Structure
1	3,65	td	2H	J ¹⁻² =6,2 ; J ¹⁻¹³ =1,2	398
2	1,62	m	2H	/	
3-11-9	2,39 à 2,50	m	6H	/	
4	7,06	t	1H	J ⁴⁻³ =4,3	
6	3,94	t	1H	J ⁶⁻⁷ =6,8	
7	1,70	m	2H	/	
8	2,00	m	2H	/	
12	1,20	t	3H	J ¹²⁻¹¹ =7,4	
13	1,81	s	1H	/	

L'attribution des signaux du spectre RMN¹H fut déterminée par spectre COSY.

Analyse RMN ¹³ C (75MHz)			Analyse IR		
¹³ C	δ(ppm)	¹³ C, mult. C2	Liaisons	cm ⁻¹	
1	61,97	t	st C-OH	3423	
2	30,13	t	st CH oléph. et aliph.	2929, 2869	
3 - 11	25,90 - 25,17	m	st C=O conj.et st C=C conj.	1671	
4	146,34	d	Analyse élémentaire		
5	140,14	s	% calculé	% mesuré et Δ	
6	40,44	d	C : 62,27 H : 8,80 S : 14,07	C : 63,12 Δ = 0,85 H : 8,83 Δ = 0,03 S : 14,04 Δ = 0,03	
7	31,18	t	Masse Haute Résolution		
8	22,59	m	Masse calculée	Masse réelle	Δ
9	38,31	t	228,118402	228,118890	2,1 ppm
10	198,37	s			
12	14,42	q			

L'attribution des signaux du spectre RMN¹³C fut déterminée par spectre HETCOR.

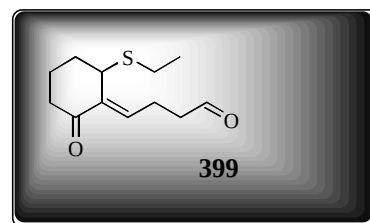
Masse (EI) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)	
Identification	%, masse
MM	60%, 228
MM - H ₂ O	10%, 210
2MM - H ₂ O- C ₃ H ₅	90%, 169
MM - SCH ₂ CH ₃	60%, 167
MM - SCH ₂ CH ₃ - H ₂ O	60%, 149

4-[2-(Ethylsulfanyl)-6-oxocyclohexylidene]butanal

Formule brute : $C_{12}H_{18}O_2S_1$

M.M. = 226,336

Aspect physique : Liquide jaune



Réaction :



Données numériques :

Composé	M.M.	Quantité	Moles	Eq
	228,29	0,250 g	$1,1 \cdot 10^{-3}$	1
CuCl	99,00	0,005 g	$0,05 \cdot 10^{-3}$	0,05
O ₂	Flux très léger			
1,10-Phénanthroline	180,21	0,009 g	$0,05 \cdot 10^{-3}$	0,05
<i>t</i> -BuOK	112,15	0,006 g	$0,05 \cdot 10^{-3}$	0,05
DBAD	224,11	0,012 g	$0,05 \cdot 10^{-3}$	0,05
4-DMAP	122,17	0,009 g	$0,07 \cdot 10^{-3}$	0,07
C ₆ F ₆	186,06	10 ml	/	/
T°: 85°C	t. : 3 h			

Mode opératoire :

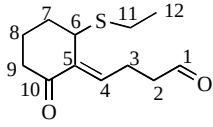
Le matériel utilisé est constitué d'un ballon de 25 ml bicol placé sous atmosphère d'argon et surmonté d'un réfrigérant fermé par un buller et d'un tube en verre plongeant dans la solution. Les 10 ml de hexafluorobenzène et la phénanthroline (0,009 g ; $0,05 \cdot 10^{-3}$ moles) sont placés sous agitation intense à température ambiante, le chlorure de cuivre ($0,005 \text{ g}$; $0,05 \cdot 10^{-3}$ moles) est alors introduit en une fois et l'agitation est maintenue 10 minutes avant l'addition du réactif 3-(Ethylsulfanyl)-2-(4-hydroxybutylidene) cyclohexanone **398** ($0,250 \text{ g}$; $1,1 \cdot 10^{-3}$ moles). L'addition de cet alcool provoque l'apparition d'une coloration jaune. Le *ter*-butanolate de potassium ($0,006 \text{ g}$; $0,05 \cdot 10^{-3}$ moles) est alors introduit, ce qui modifie la coloration jusqu'à l'orange. L'agitation est maintenue 15 minutes. Le di-*tert*-butylazodicarboxylate ($0,012 \text{ g}$; $0,05 \cdot 10^{-3}$ moles) et la 4-*N,N'*-diméthylaminopyridine ($0,009 \text{ g}$; $0,07 \cdot 10^{-3}$ moles) sont additionnés. Le mélange réactionnel est alors porté à reflux et un flux très doux d'oxygène est introduit dans la solution. Cette opération modifie alors la couleur qui devient rouge foncé. Le reflux est maintenu durant 3 heures avant d'effectuer le traitement.

Le mélange réactionnel est refroidi à température ambiante et 1 g d'un mélange silice/célite 30/70 est additionné sous forte agitation. Après 3 minutes, la solution est filtrée et le résidu lavé trois fois avec 7 ml d'éther éthylique.

Après purification par chromatographie sur silice flash, 0,192 g de réactif 3-(Ethylsulfanyl)-2-(4-hydroxybutylidene) cyclohexanone **398** sont récupérés, soit un rendement de 76,5% et 0,052 g de produit 4-[2-(Ethylsulfanyl)-6-oxocyclohexylidene]butanal **399** sont isolés soit un rendement de 21%.

Purification : Chromatographie à pression moyenne sur silice flash
Solvant à gradient d'élution : AE/EP1/10 1/8 1/6 1/4 1/2
Rf : 0,3 dans AE/EP 1/2

Analyses spectroscopiques :

Analyse RMN ¹ H (300MHz, CDCl ₃)					
1H	δ(ppm)	mult.	Intégr.	J(Hz)	Structure
1	9,76	s	1H	/	
2-3-7-8-9	1,24 à 2,65	m	10H	/	
4	7,02	t	1H	J ⁴⁻³ =4,3	
6	3,89	t	1H	J ⁶⁻⁷ =7,2	
11	2,42	q	2H	J ¹¹⁻¹² =7,4	
12	1,20	t	3H	J ¹²⁻¹¹ =7,4	

Analyse RMN ¹³ C (75MHz)		Analyse IR		
¹³ C	δ(ppm)	Liaisons	cm ⁻¹	
1	201,6	st CH oléph. et aliph.	2871, 2929, 2957	
2	27,2	st C=C conj.	1670	
3 et 11	25,4 et 26,0	st C=O conj	1675	
4	146,4	st C=O	1718, 1734	
5	140,0			
6	40,7			
7	34,0	Masse Haute Résolution		
8	22,7	Masse calculée	Masse réelle	Δ
9	38,4	226,102752	226,101439	5,8 ppm
10	197,9			
12	14,5			

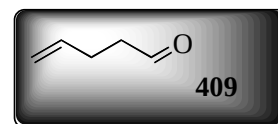
Masse (EI) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)	
Identification	%, masse
MM	80%, 226
MM - SCH ₂ CH ₃	80%, 165
SCH ₂ CH ₃	60%, 61

4-Pentenal

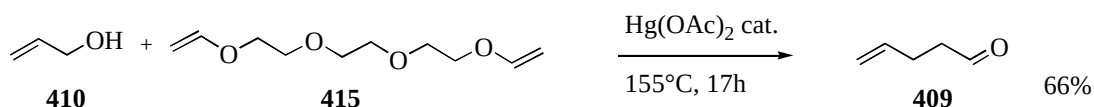
Formule brute : $C_5H_8O_1$

M.M. = 84,116

Aspect physique : Liquide incolore



Réaction :



Données numériques :

Composé	Origine	M.M.	d	Quantité	Moles	Eq
	Aldrich 99%	58,08	0,854	42,7 g ; 50 ml	0,74	1
$(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_2$	Aldrich	202,25	0,99	346,5 g ; 350 ml	1,71	2,3
$\text{Hg}(\text{OAc})_2$	Acros P.A.	318,67	/	12,4 g	0,039	0,05
$T^\circ : 155^\circ\text{C}$	t. : 17h					

Mode opératoire :

Le matériel utilisé est préalablement séché à la flamme, il est constitué d'un ballon de 1 L surmonté de deux réfrigérants terminés d'un tube dessicant au CaCl_2 . Les 50 ml d'alcool allylique **410** (42,7 g ; 0,74 moles) séchés sur Na_2SO_4 et l'acétate de mercure (12,4 g ; 0,039 moles) séché sous 10^{-2} mm Hg sont mélangés sous forte agitation dans 350 ml d'éther divinyltriéthylène glycol **415** préalablement séché sur Na_2SO_4 . Ce mélange sous forte agitation est chauffé dans un bain thermostatisé à 155°C . Cette température est maintenue durant 17h avant d'effectuer le traitement.

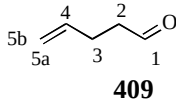
Ce mélange est placé sous un vide de $3 \cdot 10^{-1}$ mm Hg et le 4-Pentenal **409** ainsi extrait du mélange est piégé dans un bain d'azote liquide. Le 4-Pentenal **409** récolté peut cependant être distillé par la suite. Au vu de la très faible tension de vapeur de ce composé, cette distillation nécessite une pression d'argon et s'effectue en présence d'un réfrigérant ainsi que d'un bain pour le ballon collecteur à une température de -78°C .

L'évolution de cette réaction est suivie par chromatographie gazeuse et permet d'obtenir un rendement en 4-Pentenal **409** allant jusque 66%.

Purification :

Distillation à 85°C dans un bain à 130°C sous la pression d'un ballon d'argon. Les réfrigérants utilisés sont des réfrigérants à carboglace maintenant une température de -78°C . Le ballon collecteur est également placé dans un bain de carboglace / acétone à -78°C .

Analyses spectroscopiques :

Analyse RMN ¹ H (300MHz, CDCl ₃)					
1H	δ(ppm)	mult.	Intégr.	J(Hz)	Structure
1	9,78	t	1H	J ¹⁻² =1,4	 409
2	2,55	tm	2H	J ²⁻³ =7,3	
3	2,40	dt	2H	J ³⁻² =7,3 ; J ³⁻⁴ =6,8	
4	5,84	ddt	1H	J ⁴⁻³ =6,4 ; J ^{4-5a} =16,8 ; J ^{4-5b} =10,5	
5a	5,06	dm	1H	J ^{5a-4} =16,2	
5b	5,03	dm	1H	J ^{5b-4} =10,1	

Analyse RMN ¹³ C (75MHz)		Analyse IR	
¹³ C	δ(ppm)	Liaisons	cm ⁻¹
1	201,7	st CH ₂ oléph.	3081
2	42,5	st CH aliph.	2980, 2919, 2826
3	25,9	st CH aldéh.	2726
4	136,3	st C=O	1727
5	115,4	st CH ₂ =CH-	1644
		Numéro de CAS :	
		[2100-17-6]	

Masse (EI) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)	
Identification	%, masse
MM	100%, 84
CH ₂ CHCH ₂ CH ₂	<4%, 55
CH ₂ CHCH ₂	<4%, 41

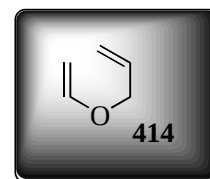
G.C.	
Condition d'élution	Temps de rétention (min.)
5' 40°C // 2.5°/1'-55° // 2'55°// 25°/1'-300° // 1'300°C	Penténal : 2,69 Alcool allylique : 1,72 Allylvinyl éther : 1,92

3-(Vinyloxy)-1-propene

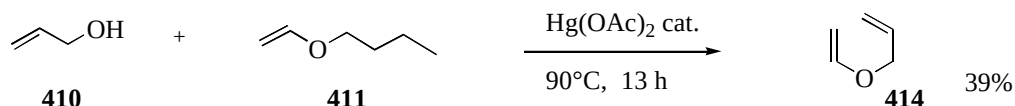
Formule brute : C_5H_8O

M.M. = 84,116

Aspect physique : Liquide incolore



Réaction :



Données numériques :

Composé	Origine	M.M.	d	Quantité	Moles	Eq
	Aldrich 99%	58,08	0,854	10,00g ; 12,00 ml	0,170	1
	Aldrich 98%	100,16	0,774	23,70 g ; 30,50 ml	0,231	1,4
$Hg(OAc)_2$	Acros P.A.	318,67	/	0,60 g	$1,4 \cdot 10^{-3}$	0,008
$T^\circ : 155^\circ C$	t. : 17h					

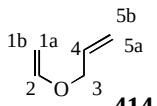
Mode opératoire :

Le matériel utilisé est constitué d'un ballon bicol de 250 ml surmonté d'un thermomètre et d'un montage de distillation (colonne de vigreux verticale et réfrigérant horizontal terminé par un ballon collecteur à doubles parois). Le matériel est séché au four et placé sous argon avant la réaction. Le réfrigérant et le ballon collecteur sont maintenus à $-30^\circ C$ grâce à un courant d'isopropanol refroidi par un cryostat. L'alcool allylique **410** (10,00 g ; 0,170 moles), le butylvinyléther **411** (23,71 g ; 0,231 moles) et l'acétate de mercure (II) (0,60 g ; $1,4 \cdot 10^{-3}$ moles) sont placés en mélange dans le ballon bicol et porté à $90^\circ C$ durant 17 h. Le 3-(Vinyloxy)-1-propene est distillé au fur et à mesure de sa synthèse. 5,30 g en 3-(Vinyloxy)-1-propene **414** sont obtenus, soit un rendement de 39%.

Purification :

Le 3-(Vinyloxy)-1-propene est distillé au fur et à mesure de sa synthèse. Ensuite, il est de nouveau distillé par distillation horizontale à $80-85^\circ C$, sous pression atmosphérique

Analyses spectroscopiques :

Analyse RMN ¹ H (300MHz, CDCl ₃)					
1H	δ(ppm)	mult.	Intégr.	J(Hz)	Structure
1a	4,23	dd	1H	J ^{1a-2} =14,2 ; J ^{1a-1b} =2,1	 414
1b	4,03	dd	1H	J ^{1b-2} =6,8 ; J ^{1b-1a} =2,1	
2	6,47	dd	1H	J ^{2-1a} =14,3 ; J ^{2-1b} =6,8	
3	4,24	ddd	2H	J ³⁻⁴ =5,4 ; J ^{3-5b} =1,5 ; J ^{3-5a} =1,5	
4	5,94	ddt	1H	J ^{4-5a} =17,3 ; J ^{4-5b} =10,5 ; J ⁴⁻³ =5,4	
5a	5,33	ddt	1H	J ^{5a-4} =17,3 ; J ^{5a-5b} =1,6 ; J ^{5a-3} =1,6	
5b	5,23	ddt	1H	J ^{5b-4} =10,5 ; J ^{5b-5a} =1,6 ; J ^{5b-3} =1,4	

Analyse RMN ¹³ C (75MHz)		Analyse IR	
¹³ C	δ(ppm)	Liaisons	cm ⁻¹
1	87,1	st CH ₂ oléph.	3082
2	151,4	st CH aliph.	2989, 2937, 2871
3	69,0		
4	133,3	Numéro de CAS :	
5	117,3	[3917-15-5]	

Masse (EI) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)	
Identification	%, masse
MM + CH ₂ CHCO	100%, 127
MM + H	85%, 85
MM	15%, 84
CH ₂ CHCO	30%, 43
CH ₂ CHCH ₂	40%, 41
Masse (CI) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)	
MM + 1	100%, 85
MM - 1	30%, 83

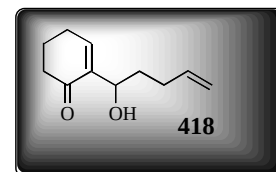
G.C.	
Condition d'élution	Temps de rétention (min.)
4' 40°C // 5°/1' - 100°C // 4' 100°C	Alcool allylique : 1,71 Allylvinyl éther : 1,90 Butylvinyl éther : 2,82

2-(1-Hydroxy-4-pentenyl)-2-cyclohexen-1-one

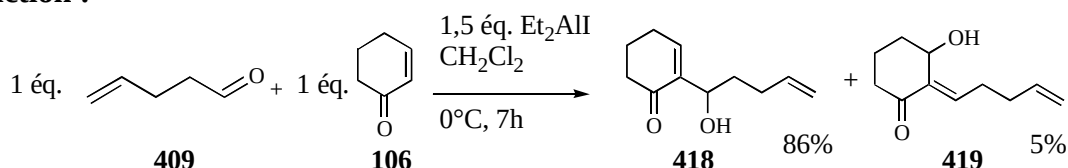
Formule brute : $C_{11}H_{16}O_2$

M.M. = 180,24

Aspect physique : Liquide huileux jaunâtre



Réaction :



Données numériques :

Composé	Origine	M.M.	d	Quantité	Moles	Eq
	Synthétisé	84,12	/	4,5 g	$5,4 \cdot 10^{-2}$	1,1
	Acros 97%	96,13	0,993	4,8 ml	$4,8 \cdot 10^{-2}$	1
Et_2AlI	Albermale S.A.	1,6 M CH_2Cl_2	/	45 ml	$7,2 \cdot 10^{-2}$	1,5
CH_2Cl_2	Fluka p.a., Distillé CaH_2	84,93	1,325	200 ml	/	/
$T^\circ : 0^\circ C$	t. : 7h					

Mode opératoire :

Le matériel utilisé est constitué d'un ballon tricol de 500 ml, fermé d'un bouchon en verre, d'un septum et surmonté d'une colonne vigreux bouchée par un ballon d'argon. Le montage est séché à la flamme et placé sous atmosphère d'argon. La cyclohexénone **106** (4,8 ml ; $48 \cdot 10^{-3}$ moles) et le penténal **409** (4,5 g ; $54 \cdot 10^{-3}$ moles) sont agités vigoureusement dans 200 ml de dichlorométhane à $0^\circ C$ (bain de glace). Après 15 minutes, le Et_2AlI (45 ml, ± 5 ml / min.) est additionné en goutte à goutte rapide sous forte agitation. Lors de l'addition du Et_2AlI , la solution d'origine limpide prend une coloration orange. L'agitation est maintenue 7h à $0^\circ C$ avant d'effectuer le traitement.

Un volume de 100 ml de dichlorométhane est alors ajouté suffisamment lentement afin de maintenir la température du mélange à $0^\circ C$. Ensuite, 50 ml d'une solution 1M en HCl préalablement refroidis à $0^\circ C$ sont additionnés goutte à goutte. Lors de l'addition de la solution 1M en HCl, la phase aqueuse devient blanche et floconneuse tandis que la phase organique est jaune. Les phases sont séparées. Le lavage de la phase organique par 40 ml de HCl (1M) froid est réitéré deux fois. La phase aqueuse est extraite trois fois par 150 ml de CH_2Cl_2 . La phase organique est lavée une fois par 80 ml de saumure et cette phase aqueuse est extraite trois fois par 150 ml de CH_2Cl_2 . Les phases organiques rassemblées sont séchées sur $MgSO_4$. L'évaporation du solvant sous pression réduite s'effectue dans un bain à température ambiante $20-25^\circ C$. Le produit brut, brun foncé, est ensuite placé 8h sous un vide de 10^{-2} mm de Hg afin d'éliminer la cyclohexénone n'ayant pas réagi.

Après purification, 7,430 g de produit 2-(1-Hydroxy-4-pentenyl)-2-cyclohexen-1-one **418** sont isolés, soit un rendement de 86% ainsi que 0,400 g d'isomère 3-Hydroxy-2-[4-pentenylidene]cyclohexanone **419** soit un rendement de 5%.

Purification : Chromatographie à pression moyenne sur silice flash
 Solvant à gradient d'éluion : AE/EP 1/5 1/2 1/1
 Rf : 0,45 dans AE/EP 1/1

Analyses spectroscopiques :

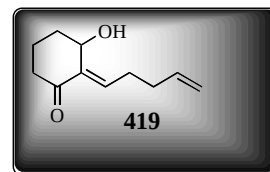
Analyse RMN ¹ H (300MHz, CDCl ₃)					
1H	δ(ppm)	mult.	Intégr.	J(Hz)	Structure
1a	5,03	ddm	1H	J ^{1a-2} =17,2 ; J ^{1a-1b} =1,6	418
1b	4,96	ddm	1H	J ^{1b-2} =10,1 ; J ^{1b-1a} =1,5	
2	5,82	ddt	1H	J ^{2-1a} =17,2 ; J ^{2-1b} =10,2 ; J ²⁻³ =6,6	
3	2,15	m	2H	/	
4	1,72	m	2H	/	
5	4,32	dt	1H	J ⁵⁻¹² =6,7 ; J ⁵⁻⁴ =6,7	
7	6,89	t	1H	J ⁷⁻⁸ =4,3	
9	2,00	m	2H	/	
8-10	2,42	m	4H	/	
12	3,05	d	1H	J ¹²⁻⁵ =7,1	

L'attribution des signaux du spectre RMN¹H fut déterminée par spectre COSY et par découplages sélectifs.

Analyse RMN ¹³ C (75MHz)		Analyse IR	
¹³ C	δ(ppm)	Liaisons	cm ⁻¹
1	114,5	st C=C C=O	1670
2	138,0	st CH ₂ oléph.	3076
3	29,9	st CH aliph. et oléph.	2870, 2924
4	35,2	st C-OH	3438
5	70,1		
6	140,7		
7	145,6		
8	25,4	Analyse élémentaire	
9	22,4	% calculé	% mesuré et Δ
10	38,4	C : 73,30	C : 72,98 Δ = 0,32
11	200,1	H : 8,95	H : 9,13 Δ = 0,18

L'attribution des signaux du spectre RMN¹³C fut déterminée par spectre HETCOR.

Masse (EI) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)	
Identification	%, masse
MM	<4%, 180
MM-H ₂ O	8%, 162
MM-CH ₂ CHCH ₂ CH ₂	100%, 125
CH ₂ CHCH ₂ CH ₂	12%, 55

3-Hydroxy-2-[4-pentenylidene]cyclohexanone**Formule brute :** $C_{11}H_{16}O_2$ **M.M. = 180,24****Aspect physique :** Liquide incolore**Réaction, données numériques et mode opératoire :** Voir synthèse du composé : 2-(1-Hydroxy-4-pentenyl)-2-cyclohexen-1-one **418**

Purification : Chromatographie à pression moyenne sur silice flash
 Solvant à gradient d'élution : AE/EP 1/8, 1/6, 1/4, 1/2
 Rf : 0,21 dans AE/EP 1/4

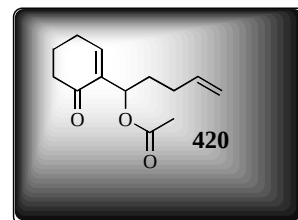
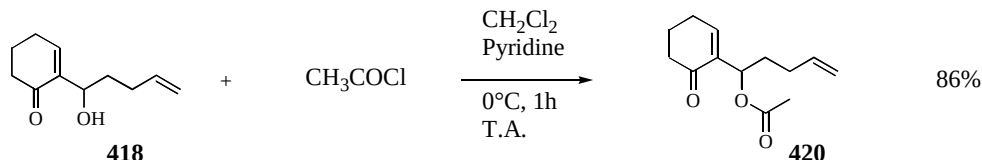
Analyses spectroscopiques :

Analyse RMN ¹ H (300MHz, CDCl ₃)					
1H	δ(ppm)	mult.	Intégr.	J(Hz)	Structure
1a	4,99	dm	1H	J ^{1a-2} =17,2	
1b	4,93	dm	1H	J ^{1b-2} =10,3	
2	5,78	ddt	1H	J ^{2-1a} =17,0 ; J ^{2-1b} =10,2 ; J ²⁻³ =6,4	
3-9	1,9 à 2,2	m	4H	/	
4-10	2,3 à 2,5	m	4H	/	
5	4,19	t	1H	J ⁵⁻⁸ =5,9	
7	7,01	t	1H	J ⁷⁻⁴ =4,0	
8	1,58	dt	2H	J ⁸⁻⁵ =6,0 ; J ⁸⁻⁹ =7,7	
					419

L'attribution des signaux des spectres RMN¹H et RMN¹³C fut déterminée par spectre COSY et HETCOR ainsi que par découplage sélectif à 300 MHz.

Analyse RMN ¹³ C (75MHz)		Analyse IR	
¹³ C	δ(ppm)	Liaisons	cm ⁻¹
1	114,3	st C=C conj. et C=O conj.	1710, 1671
2	138,5	st C=C	1640
3	29,6	st CH ₂ oléph.	3076
4	25,8	st CH aliph. et oléph.	2928
5	71,7	st C-OH	3490
6	139,7		
7	146,0		
8	35,5		
9	22,7	Analyse élémentaire	
10	38,4	% calculé	% mesuré et Δ
11	198,7	C : 73,30	C : 73,74 Δ = 0,44
		H : 8,95	H : 8,52 Δ = 0,43

Masse (EI) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)	
Identification	%, masse
MM	20%, 180
MM - H ₂ O	45%, 162
MM - CH ₂ CHCH ₂ CH ₂	60%, 125
CH ₂ CHCH ₂ CH ₂	50%, 55

1-(6-Oxo-1-cyclohexen-1-yl)-4-pentenyl acetate**Formule brute :** $C_{13}H_{18}O_3$ **M.M. =** 222,28**Aspect physique :** Liquide jaunâtre**Réaction :****Données numériques :**

Composé	Origine	M.M.	d	Quantité	Moles	Eq
	Synthétisé	180,25	/	0,500 g	$2,78 \cdot 10^{-3}$	1
CH_3COCl	Acros 98% ; Distillé PCl_5	78,50	1,1040	0,327 g, 0,296 ml	$4,17 \cdot 10^{-3}$	1,5
Pyridine	Acros 99% ; Distillé CaH_2	79,10	0,9780	0,439 g, 0,449 ml	$5,56 \cdot 10^{-3}$	2
CH_2Cl_2	Fluka p.a. ; Distillé CaH_2	84,93	1,325	25 ml	/	/
$T^\circ : 0^\circ C - T.A.$	t. : 1h					

Mode opératoire :

Le matériel est constitué d'un ballon de 100 ml monocol, surmonté d'un septum, transpersé par un ballon d'argon. La pyridine (0,439 g ; $5,56 \cdot 10^{-3}$ moles) et le chlorure d'acétyle (0,327 g ; $4,17 \cdot 10^{-3}$ moles) sont ajoutés au dichlorométhane (25 ml) placé dans un bain de glace à $0^\circ C$ et sous atmosphère d'argon. Le composé 2-(1-hydroxy-4-pentenyl)-2-cyclohexen-1-one **418** (0,500 g ; $2,78 \cdot 10^{-3}$ moles) est ajouté goutte à goutte à ce mélange. La solution est agitée à $0^\circ C$, sous atmosphère d'argon, pendant 1h. Ensuite, elle est amenée à température ambiante avant d'effectuer le traitement.

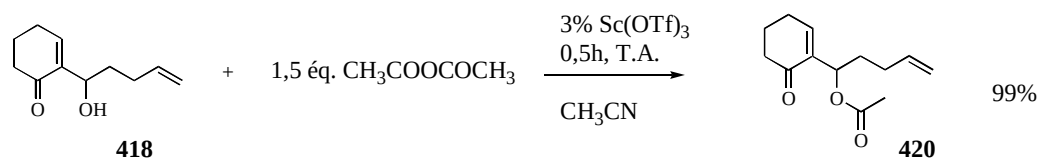
Pour traiter cette réaction, 50 ml d'éther technique sont ajoutés à la solution. La phase organique est lavée trois fois avec 75 ml d'une solution aqueuse saturée en sulfate de cuivre ($CuSO_4$). La phase aqueuse est extraite trois fois avec 60 ml d'éther. L'ensemble des phases organiques sont rassemblées et lavées trois fois avec 60 ml d'une solution aqueuse saturée en chlorure de sodium ($NaCl$). Cette phase aqueuse est ensuite lavée trois fois avec 60 ml d'éther. L'ensemble des phases organiques sont rassemblées et séchées sur sulfate de magnésium. Le solvant est évaporé sous pression réduite à $30^\circ C$.

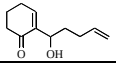
Après purification, 0,523 g de produit 1-(6-oxo-1-cyclohexen-1-yl)-4-pentenyl acetate **420** sont isolés, soit un rendement de 85%.

Purification : Chromatographie à pression moyenne sur silice flash

Solvant à gradient d'élution : AE/EP 1/5 1/2

Rf : 0,61 dans AE/EP 1/1

Réaction :**Données numériques :**

Composé	Origine	M.M.	d	Quantité	Moles	Eq
	Synthétisé	180,25	/	1,000 g	$5,56 \cdot 10^{-3}$	1
<chem>CH3COOCOCH3</chem>	Acros 98%	102,09	1,0870	0,850 g, 0,78 ml	$8,33 \cdot 10^{-3}$	1,5
<chem>Sc(OTf)3</chem>	Aldrich 99%	492,16	/	8 ml d'une solution 0,02M	$1,6 \cdot 10^{-4}$	0,03
<chem>CH3CN</chem>	Fluka p.a. Distillé CaH ₂	41,05	0,786	30 ml	/	/
T° : T.A.	t. : 0,5h.					

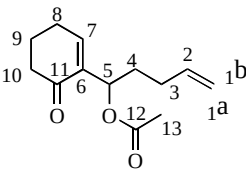
Mode opératoire :

La 2-(1-hydroxy-4-pentenyl)-2-cyclohexen-1-one **418** (1,000 g ; $5,56 \cdot 10^{-3}$ moles) et l'anhydride acétique (0,850 g ; $8,33 \cdot 10^{-3}$ moles) sont ajoutés à l'acétonitrile (30 ml) dans un ballon monocol de 100 ml placé sous atmosphère d'argon. La solution 0,02 M de triflate de scandium dans l'acétonitrile (8 ml ; $1,6 \cdot 10^{-4}$ moles) est ajoutée en une fois à ce mélange et le milieu réactionnel est ensuite agité sous atmosphère d'argon pendant 0,5 h à température ambiante.

Pour traiter cette réaction, 50 ml d'éther technique sont alors additionnés à la solution. La phase organique est lavée trois fois avec 50 ml d'une solution aqueuse saturée en bicarbonate de sodium (NaHCO3). La phase aqueuse est extraite trois fois avec 120 ml d'éther. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium. Le solvant est évaporé sous pression réduite à 30°C.

Après purification, 1,300 g de 1-(6-Oxo-1-cyclohexen-1-yl)-4-pentenyl acetate **420** sont isolés. Le rendement s'élève à 99%.

Analyses spectroscopiques :

Analyse RMN ¹ H (300MHz, CDCl ₃)					
1H	δ(ppm)	mult.	Intégr.	J(Hz)	Structure
1a	5,00	dm	1H	$J^{1a-2}=17,8$	 420
1b	4,95	dm	1H	$J^{1b-2}=10,2$	
2	5,79	ddt	1H	$J^{2-1a}=17,1$; $J^{2-1b}=10,2$; $J^{2-3}=6,5$	
3-9	2,01	m	4H	/	
4	1,75	m	2H	/	
5	5,64	m	1H	/	
7	6,88	t	1H	$J^{7-8}=4,1$	
8-10	2,41	m	4H	/	
13	2,07	s	3H	/	

L'attribution des signaux du spectre RMN¹H fut déterminée par spectre COSY ainsi que par découplages sélectifs.

Analyse RMN ¹³ C (75MHz)		Analyse IR	
¹³ C	δ(ppm)	Liaisons	cm ⁻¹
1	114,86	st C=C et st C=O conj.	1672
2	137,64	st C=C	1641
3	29,63	st C=O	1742
4	33,42	st CH oléph. et aliph.	2932, 2850
5	70,47	st CH ₂ oléph.	3076
6	138,79		
7	145,01		
8	25,59		
9	22,49		
10	38,33		
11	197,41	Analyse élémentaire	
12	169,87	% calculé	% mesuré et Δ
13	21,05	C : 70,25 H : 8,16	C : 70,07 Δ = 0,18 H : 8,29 Δ = 0,13

Masse (EI) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)	
Identification	%, masse
MM	15%, 222
MM.-CH ₃ CO	60%, 179
CH ₂ CHCH ₂ CH	50%, 168
Mac Laferty MM.-CH ₃ COOH	100%, 162
MM.- CH ₃ CO- CH ₂ CHCH ₂ CH	65%, 125
CH ₃ CO	40%, 43

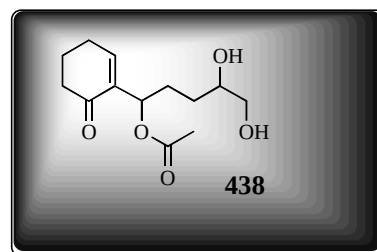
G.C.	
Condition d'éluion	Temps de rétention (min.)
100°C / 0' // 5° / 1' - 290°	19,14

4,5-Dihydroxy-1-(6-oxo-1-cyclohexen-1-yl)pentyl acetate

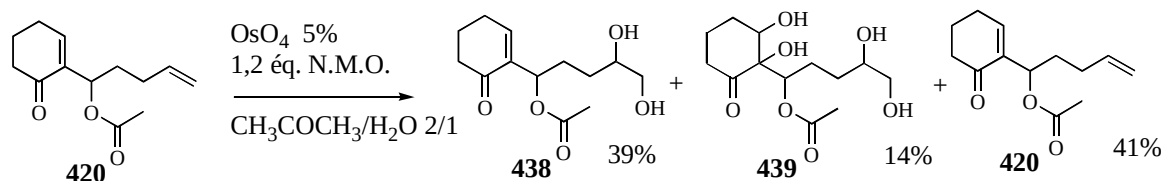
Formule brute : $C_{13}H_{20}O_5$

MM=256,295

Aspect physique : Huile épaisse jaunâtre



Réaction :



Données numériques :

Composé	Origine	M.M.	d	Quantité	Moles	Eq
	synthétisé	222,28	/	0,500 g	$2,25 \cdot 10^{-3}$	1
OsO ₄	0,08M dans Eau	/	/	1,41 ml	$1,13 \cdot 10^{-4}$	0,05
N.M.O.	Aldrich 97%	135,16	/	0,365 g	$2,70 \cdot 10^{-3}$	1,2
CH ₃ COCH ₃	P.A.	58,08	0,791	2,5 ml	/	/
T° : 0°C	t. : 20 min.					

Mode opératoire :

Le matériel utilisé est constitué de deux ballons monocols de 5 ml séchés et placés sous atmosphère d'argon. Le N.M.O. (0,365 g ; $2,702 \cdot 10^{-3}$ moles) est placé dans un ballon avec 1 ml d'acétone à 0°C. Le OsO₄ (1,41 ml d'une solution 0,08 M dans l'eau, $1,13 \cdot 10^{-4}$ moles) y est ajouté en une fois. L'agitation est maintenue 15 minutes. Dans le second ballon, le 1-(6-Oxo-1-cyclohexen-1-yl)-4-pentenyl acetate **420** est placé sous forte agitation, à 0°C, dans 1 ml d'acétone. Après quinze minutes (tel que tout soit bien à 0°C), le mélange NMO / OsO₄ est transvasé très lentement (quinze minutes par 1 ml) sur le réactif oléfinique à l'aide d'une seringue et ce ballon est rincé avec 0,5 ml d'acétone, lui même transvasé. Une fois l'addition terminée, l'agitation est maintenue durant 20 minutes à 0°C avant d'effectuer le traitement.

Le mélange réactionnel est dilué par 10 ml d'acétone à 0°C et 5 g de Na₂S₂O₃ solide sont ajoutés. Le tout est agité 15 minutes puis filtré, le résidu solide est rincé abondamment à l'acétone et le filtrat séché sur Na₂SO₄ avant d'évaporer le solvant sous pression réduite.

Après purification par chromatographie sur silice flash, 0,208 g de composé désiré diol 4,5-dihydroxy-1-(6-oxo-1-cyclohexen-1-yl)pentyl acetate **438** sont isolés, soit un rendement de 39% ainsi que 0,090 g de tétraol 1-(1,2-dihydroxy-6-oxocyclohexyl)-4,5-dihydroxypentyl acetate **439** soit un rendement de 14% et 0,224 g de réactif 1-(6-Oxo-1-cyclohexen-1-yl)-4-pentenyl acetate **420** sont récupérés soit 41%.

Purification: Chromatographie à pression moyenne sur silice flash. Très peu de silice ! !

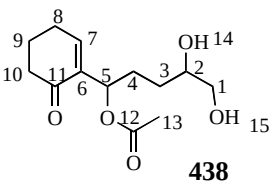
Solvant : AE/EP 1/4 1/2 1/0

Rf : 0,2 dans AE pour le diol

Rf : 0,1 dans AE pour le tétraol

Rf : 0,7 dans AE pour le réactif

Analyses spectroscopiques :

Analyse RMN ¹ H (300MHz, CDCl ₃)					
1H	δ(ppm)	mult.	Intégr.	J(Hz)	Structure
1	3,64 et 3,75	m et m	2H	/	2 Diastéréoisomères  438
2	3,44	m	1H	/	
3	1,46	m	2H	/	
4	1,76	m	2H	/	
5	5,67 et 5,65	td et td	1H	J ⁵⁻⁴ =4,7 ; J ⁵⁻⁷ =1,0 et J ⁵⁻⁴ =4,4 ; J ⁵⁻⁷ =1,0	
7	6,90	t	1H	J ⁷⁻⁸ =1,0	
8-10	2,42	m	4H	/	
9	1,99	m	2H	/	
13	2,07 et 2,08	s et s	3H	/	
14 – 15	2,90	large s	2H	/	

L'attribution des signaux du spectre RMN¹H fut déterminée par spectre COSY.

Analyse RMN ¹³ C (75MHz)		Analyse IR	
¹³ C	δ(ppm)	Liaisons	cm ⁻¹
1	66,6 - 66,7	st OH	3420
2-5	71,9 - 71,4 - 70,6 - 70,1	st CH oléph. et aliph.	2871 ; 2931
3	28,9 - 28,7	st C=O	1739
4	30,6 - 30,5	st C=O conj.	1670
6	138,8 - 138,7	st C=C conj.	1654
7	145,6 - 145,3		
8	25,6		
9	22,5		
10	38,3		
11	198,1 - 197,9		
12	170,1		
13	21,1		

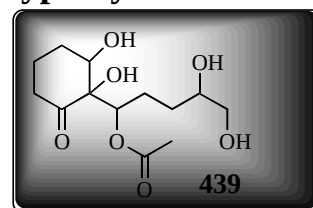
Masse (CI +) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)	
Identification	%, masse
MM + 1	10%, 257

1-(1,2-Dihydroxy-6-oxocyclohexyl)-4,5-dihydroxypentyl acetate

Formule brute : $C_{13}H_{22}O_7$

M.M. = 290,31

Aspect physique : Solide Blanc



Réaction, données numériques et mode opératoire : Voir synthèse du diol : 4,5-dihydroxy-1-(6-oxo-1-cyclohexen-1-yl)pentyl acetate **438**

Purification: Chromatographie à pression moyenne sur silice flash. **Très peu de silice ! !**

Solvant : AE/EP 1/4 1/2 1/0

R_f : 0,1 dans AE pour le tétraol

Révéléateur : CeSO₄/HCl 1M

Analyses spectroscopiques :

Analyse RMN ¹ H (300MHz, CDCl ₃)					
1H	δ(ppm)	mult.	Intégr.	J(Hz)	Structure
1-2-7	3,38 à 4,60	m	4H	/	
3-4-8-9	1,2 à 2,4	m	8H	/	
5	5,53	m	1H	/	
10	2,38 à 2,79	m	2H	/	
13	2,01	s	3H	/	

Analyse RMN ¹³ C (75MHz)		Analyse IR	
¹³ C	δ(ppm)	Liaisons	cm ⁻¹
1	66,7	st OH	3436
2-5-7	73,9-73,2-72,6-72,2-71,2	st CH aliph.	2938
3-4-8	28,7-28,3-27,3-25,7-24,9	st C=O	1733, 1717
6	82,94		
9	20,8		
10	37,1		
11	210,7	Analyse élémentaire	
12	170,6	% calculé	% mesuré et Δ
13	20,6	C : 53,78 H : 7,64	C : 53,67 Δ = 0,11 H : 7,70 Δ = 0,06

Masse (EI) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)	
Identification	%, masse
MM - H ₂ O - CH ₂ OH	90%, 241
MM - CH ₃ COOH	100%, 230
Masse (CI) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)	
MM + 1	10%, 291
MM + 1 - H ₂ O - CH ₃ COOH	100%, 213

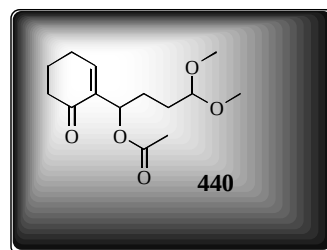
Point de Fusion
83°C à 86°C

4,4-Dimethoxy-1-(6-oxo-1-cyclohexen-1-yl)butyl acetate

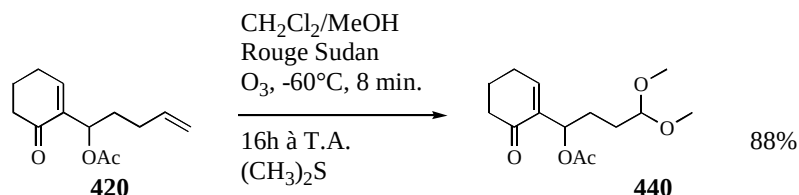
Formule Brute : $C_{14}H_{22}O_5$

M.M. = 270,32

Aspect physique : Huile jaunâtre



Réaction :



Données numériques :

Composé	Origine	M.M.	d	Quantité	Moles	Eq
	synthétisé	222,28	/	0,566 g	2,55 10 ⁻³	1
O ₃	Produit par ozonolyseur au minimum pendant 8 min. avec un débit O ₂ =0,6l/min.					
CH ₂ Cl ₂	Fluka p.a. ; Distillé CaH ₂	84,93	1,325	150 ml	/	/
CH ₃ OH	Fluka, P.A. ; Distillé Na	32,04	0,791	15 ml	/	/
(CH ₃) ₂ S	Aldrich, 98%	62,13	0,846	0,634 g ; 0,75ml	10,2 10 ⁻³	4
Rouge Sudan	Janssen Chemica	379,46	/	0,1 ml solution saturée dans MeOH		
T° : -60°C	t. : 8 min.					

Mode opératoire :

Le matériel utilisé est constitué d'un ballon tricol de 500 ml séché au four et placé sous atmosphère d'argon. Le rouge sudan (0,1 ml d'une solution saturée dans le MeOH) est ajouté au réactif 1-(6-oxo-1-cyclohexen-1-yl)-4-pentenyl acetate **420** (0,566 g ; $2,55 \cdot 10^{-3}$ moles) en solution dans le mélange 10/1 dichlorométhane / méthanol (150 ml / 15 ml). Le colorant donne une couleur fuchsia à la solution. Le tout est agité 8 min. à -60°C (bain isopropanol/carboglace) sous un flux d'ozone créé par un arc électrique sur un courant d'oxygène de 0,6 L / minutes. Après 8 minutes, la coloration fuchsia disparaît. La solution, toujours sous agitation à -60°C, est alors soumise à un flux d'argon durant 20 minutes afin d'éliminer l'oxygène en solution. Le diméthylsulfure (0,75 ml ; $10,2 \cdot 10^{-3}$ moles) est ensuite additionné en une fois et le courant d'argon est arrêté. Ensuite, la température remonte lentement de -60°C à 20°C. Le solvant est évaporé sous pression réduite 16 h plus tard.

Après purification par chromatographie sur silice flash, 0,602 g de produit 4,4-Dimethoxy-1-(6-oxo-1-cyclohexen-1-yl)butyl acetate **440** sont isolés, soit un rendement de 88%.

Purification : Chromatographie à pression moyenne sur silice flash

Solvant : AE/EP 1/9 1/5 1/2

Rf : 0,2 dans AE/EP 1/2

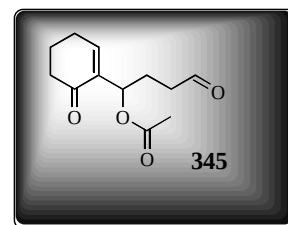
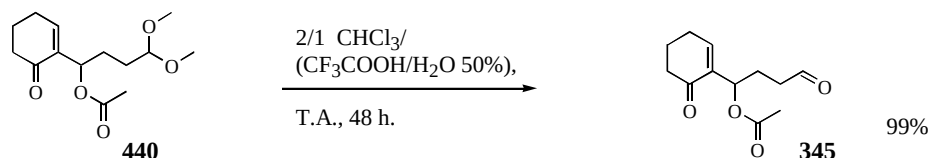
Analyses spectroscopiques :

Analyse RMN ¹ H (300MHz, CDCl ₃)					
1H	δ(ppm)	mult.	Intégr.	J(Hz)	Structure
1	4,35	t	1H	J ¹⁻² =5,6	
2-3	1,68	m	4H	/	
4	5,64	m	1H	/	
6	6,87	t	1H	J ⁶⁻⁷ =4,2	
7-9	2,41	m	4H	/	
8	1,97	m	2H	/	
12	2,07	s	3H	/	
13a-13b	3,31	s	6H	/	

L'attribution des signaux du spectre RMN¹H fut déterminée par spectre COSY.

Analyse RMN ¹³ C (75MHz)		Analyse IR	
¹³ C	δ(ppm)	Liaisons	cm ⁻¹
1	104,3	st C=C conj. et st C=O conj.	1674
2-3	29,3-28,5	st C=O ester	1742
4	69,9	st CH oléph. et aliph.	2831, 2946
5	138,6		
6	145,5		
7	25,6		
8	22,5		
9	38,3		
10	197,4	Analyse Elementaire	
11	169,9	% calculé	% mesuré et Δ
12	21,1	C : 62,20	C : 61,91 Δ =0,29
13	52,9	H : 8,20	H : 8,22 Δ =0,02

Masse (CI) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)	
Identification	%, masse
MM + 1	10%, 271
MM - 1	60%, 269
Masse (EI) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)	
MM - CH ₃ COOH	20%, 210
MM - CH ₃ COOH - CH ₃ O	35%, 179
CH(OCH ₃) ₂	100%, 75

4-Oxo-1-(6-oxo-1-cyclohexen-1-yl)butyl acetate**Formule brute :** $C_{12}H_{16}O_4$ **M.M. =** 224,25**Aspect physique :** Liquide jaune**Réaction :****Données numériques :**

Composé	Origine	M.M.	d	Quantité	Moles	Eq
	synthétisé	270,32	/	0,602 g	$2,23 \cdot 10^{-3}$	1
CF_3COOH	Acros 99%	114,02	1,480	12,5 ml	$16,23 \cdot 10^{-2}$	75
CHCl_3	P.A.	119,38	1,492	100 ml	/	/
H_2O	Déionisée	18,02	1,000	30 ml	/	/
T° : T.A.	t. : 48 h à 72 h					

Mode opératoire :

Le matériel utilisé est constitué d'un ballon monocol de 250 ml. Le composé 4,4-Dimethoxy-1-(6-oxo-1-cyclohexen-1-yl)butyl acetate **440** (0,602 g ; $2,23 \cdot 10^{-3}$ moles) est placé sous atmosphère d'argon et sous forte agitation dans un mélange contenant 100 ml de chloroforme et 30 ml d'eau. L'acide trifluoroacétique (12,5 ml ; $16,23 \cdot 10^{-2}$ moles) est ajouté en une fois à ce mélange. L'agitation est maintenue de 48h à 72h à température ambiante avant le traitement..

Le mélange réactionnel est lavé trois fois avec une solution saturée de NaHCO_3 . La phase aqueuse est extraite trois fois avec du dichlorométhane avant d'être séchée sur sulfate de magnésium.

Après purification, 0,495 g de produit 4-Oxo-1-(6-oxo-1-cyclohexen-1-yl)butyl acetate **345** sont isolés, soit un rendement de 99%.

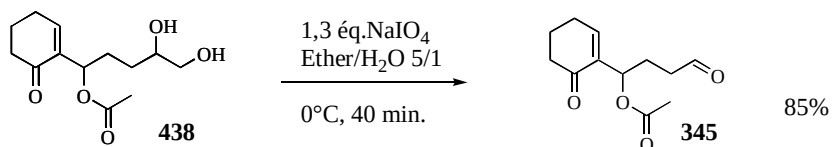
Purification :

Chromatographie à pression moyenne sur silice flash

Solvant : AE/EP 1/9 1/5 1/2

Rf : 0,15 dans AE/EP 1/2

Rf : 0,3 dans AE/EP 1/1

Réaction :**Données numériques :**

Composé	Origine	M.M.	d	Quantité	Moles	Eq
	synthétisé	256,30	/	0,609 g	$2,38 \cdot 10^{-3}$	1
NaIO ₄	Fluka > 98%	213,9	/	0,660 g	$3,09 \cdot 10^{-3}$	1,3
H ₂ O	Déminéralisée	18,02	1,000	4,5 ml	/	/
Diéthyléther	Technique	74,12	0,708	2 ml	/	/
T° : 0°C	t. : 40 min.					

Mode opératoire :

Le matériel utilisé est constitué d'un ballon de 50 ml monocol. Le 4,5-Dihydroxy-1-(6-oxo-1-cyclohexen-1-yl)pentyl acetate **438** (0,609 g ; $2,38 \cdot 10^{-3}$ mole) est placé dans 10 ml de diéthyléther à 0°C, sous atmosphère d'argon. Le NaIO₄ (0,660 g ; $3,09 \cdot 10^{-3}$ mole) dissous dans 2 ml d'eau déminéralisée lui est additionné à la seringue en goutte à goutte rapide à 0°C. Le mélange est agité 40 minutes à 0°C, sous atmosphère d'argon avant d'effectuer le traitement.

Le mélange réactionnel est dilué avec 20 ml de diéthyléther et filtré. Le précipité blanc (NaIO₃, apparu instantanément lors de l'addition du NaIO₄ au réactif) est rincé abondamment à l'éther (60 ml). La solution est séchée sur Na₂SO₄ avant d'évaporer le solvant sous pression réduite.

Après purification, 0,455 g de produit 4-Oxo-1-(6-oxo-1-cyclohexen-1-yl)butyl acetate **345** sont isolés, soit un rendement de 85%.

Analyses spectroscopiques :

Analyse RMN ¹ H (300MHz, CDCl ₃)					
1H	δ(ppm)	mult.	Intégr.	J(Hz)	Structure
1	9,73	t	1H	J ¹⁻² =1,6	
2-7-9	2,36 à 2,50	m	6H	/	
3-8	1,93 à 2,14	m	4H	/	
4	5,66	ddd	1H	J ⁴⁻³ =4,7 ; J ^{4-3'} =7,3 ; J ⁴⁻⁶ =1,2	
6	6,88	td	1H	J ⁶⁻⁷ =4,2 ; J ⁶⁻⁴ =1,0	
12	2,07	s	3H	/	

L'attribution des signaux du spectre RMN¹H fut déterminée par spectre COSY.

Analyse RMN ¹³ C (75MHz)		Analyse IR		
¹³ C	δ(ppm)	Liaisons	cm ⁻¹	
1	201,31	st CH oléph. et aliph.	2952,2880,2855	
2	39,93	st C=O	1743	
3	26,82	st C=C et st C=O conj.	1664	
4	69,95			
5	138,14			
6	145,42			
7	25,64			
8	22,48	Masse haute résolution (autoCI : MM+1)		
9	38,28	Masse Calculée	Masse réelle	Δ
10	197,32	225,112684	225,112358	1,4 ppm
11	169,61			
12	20,97			

L'attribution des signaux du spectre RMN¹³C fut déterminée par spectre HETCOR.

Masse (EI) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)	
Identification	%, masse
MM - C ₂ H ₄ O ₂ Mc Laferty	70%, 164
MM - CHO - C ₂ H ₄ O ₂	100%, 135
C ₆ H ₇ O	20%, 95

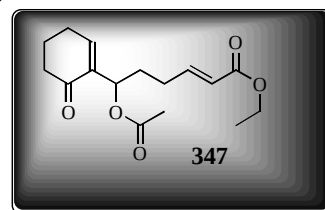
G.C.	
Condition d'élution	Temps de rétention (min.)
100°C / 0' // 10° / 1' - 290°	12,46

Ethyl (E)-6-(acetyloxy)-6-(6-oxo-1-cyclohexen-1-yl)-2-hexenoate

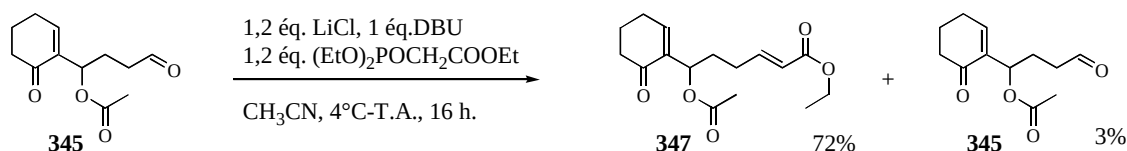
Formule brute : $C_{16}H_{22}O_5$

M.M. = 294,35

Aspect physique : Huile jaune citron



Réaction :



Données numériques :

Composé	Origine	M.M.	d	Quantité	Moles	Eq
	Synthétisé	224,25	/	0,450 g	$2,01 \cdot 10^{-3}$	1
	Janssen Chemica 96%	224,19	1,13	0,563 g ; 0,498 ml	$2,41 \cdot 10^{-3}$	1,2
LiCl	Aldrich, séché 10^{-2} mm Hg	42,39	/	0,105 g	$2,41 \cdot 10^{-3}$	1,2
DBU	Acros 98%	152,24	1,018	0,312 g, 0,307 ml	$2,01 \cdot 10^{-3}$	1
CH ₃ CN	Distillé CaH ₂	41,05	0,786	25 ml	/	/
T° : 0°C- T.A.	t. : 16h					

Mode opératoire :

Le matériel utilisé est constitué d'un ballon de 25 ml séché à la flamme et placé sous atmosphère d'argon. Le chlorure de lithium (0,105 g ; $2,41 \cdot 10^{-3}$ mole) est ajouté à 20 ml d'acétonitrile à 0°C et sous agitation. Le chlorure de lithium reste en suspension dans l'acétonitrile. Ensuite le triéthylphosphonoacétate (0,498 ml ; $2,41 \cdot 10^{-3}$ mole) et le 1,8-dibicycloaza[4.3.0]undécane (0,307 ml ; $2,01 \cdot 10^{-3}$ mole) sont additionnés en une fois à l'aide de seringues. Lorsque les additions sont terminées, la solution est limpide. Le réactif 4-oxo-1-(6-oxo-1-cyclohexen-1-yl)butyl acetate **345** (0,450 g ; $2,01 \cdot 10^{-3}$ mole) dissous dans 5 ml d'acétonitrile est ajouté en dernier lieu à ce mélange. Après l'ajout de cet aldéhyde, le bain de glace est ôté et la solution se trouble ; un précipité orange se forme. Le tout est agité sous argon à température ambiante durant 16h.

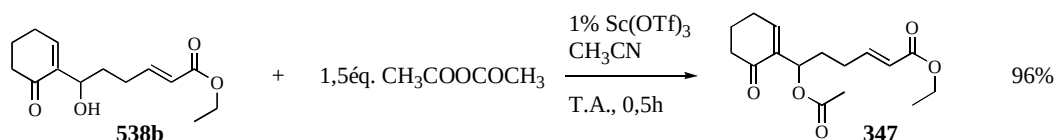
Sont ajoutés pour traiter le mélange réactionnel : 25 ml d'eau ainsi que 40 ml de dichlorométhane. La solution est de nouveau limpide. Les phases aqueuses et organiques sont séparées. La phase organique est lavée quatre fois avec 25 ml d'eau. Ensuite, cette phase aqueuse est extraite quatre fois avec 25 ml de dichlorométhane. La phase organique est séchée sur Na₂SO₄ et le solvant est évaporé à 30°C sous pression réduite.

Après purification, 0,014 gr de réactif 4-oxo-1-(6-oxo-1-cyclohexen-1-yl)butyl acetate **345** sont récupérés, soit 3% et 0,710 gr d'ethyl (E)-6-(acetyloxy)-6-(6-oxo-1-cyclohexen-1-yl)-2-hexenoate **347** sont isolés, soit un rendement de 72 %.

Purification : Chromatographie à pression moyenne sur silice flash

Solvant à gradient d'élution : AE/EP1/6, 1/4, 1/2

Rf : 0,35 dans AE/EP 1/2

Réaction :**Données numériques :**

Composé	Origine	M.M.	d	Quantité	Moles	Eq
	Synthétisé	252	/	0,328 g	$1,30 \cdot 10^{-3}$	1
CH ₃ COOCOCH ₃	Acros 98%	102,09	1,087	0,199 g ; 0,183 ml	$1,95 \cdot 10^{-3}$	1,5
Sc(OTf) ₃	Aldrich 99% 0,0203 M/CH ₃ CN	492,16	/	0,641 ml	$1,3 \cdot 10^{-5}$	0,01
CH ₃ CN	Fluka P.A., Distillé CaH ₂	41,05	0,786	10 ml	/	/
T° : T.A.	t. : 0,5h					

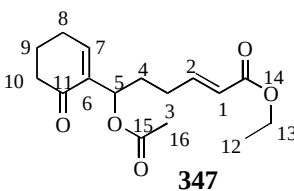
Mode opératoire :

Le matériel utilisé est constitué d'un ballon monocol de 25 ml séché à la flamme et placé sous atmosphère d'argon. Le composé Ethyl (E)-6-hydroxy-6-(6-oxo-1-cyclohexen-1-yl)-2-hexenoate **538b** (0,328 g ; $1,30 \cdot 10^{-3}$ moles) et l'anhydride acétique (0,183 ml ; $1,95 \cdot 10^{-3}$ moles) sont mélangés dans 10 ml d'acétonitrile sous agitation vigoureuse à température ambiante. La solution de triflate de scandium (0,641 ml d'une solution 0,0203 M dans CH₃CN) est additionnée en une fois sous forte agitation à température ambiante. L'agitation est maintenue durant 30 à 45 minutes. La fin de la réaction est facilement déterminée par chromatographie sur couche mince avant d'effectuer le traitement.

Le mélange réactionnel est dilué par 100 ml de diéthyléther et lavé 3 fois par 35 ml d'une solution aqueuse saturée en bicarbonate de sodium. Les phases aqueuses rassemblées sont extraites trois fois par 75 ml de diéthyléther. Les phases organiques rassemblées sont séchées sur sulfate de magnésium et le solvant est distillé sous pression réduite. Après purification, 0,368 g de produit Ethyl (E)-6-(acetyloxy)-6-(6-oxo-1-cyclohexen-1-yl)-2-hexenoate **347** sont isolés, soit 96% de rendement.

Purification : Chromatographie à pression moyenne sur silice flash
 Solvant à gradient d'élution : AE/EP1/6, 1/4, 1/2
 R_f : 0,35 dans AE/EP 1/2

Analyses spectroscopiques :

Analyse RMN ¹ H (300MHz, CDCl ₃)					
1H	δ(ppm)	mult.	Intégr.	J(Hz)	Structure
1	5,81	dt	1H	J ¹⁻² =15,7 J ¹⁻³ =1,6	
2	6,92	dt	1H	J ²⁻¹ =15,7 J ²⁻³ =6,8	
3	2,07 à 2,29	m	2H	/	
4	1,71 à 1,90	m	2H	/	
5	5,64	ddd	1H	J ^{5-4a} =4,4 J ^{5-4b} =7,8 J ⁵⁻⁷ =1,1	
7	6,88	t	1H	J ⁷⁻⁸ =3,6	
8-10	2,36 à 2,48	m	4H	/	
9	1,90 à 2,05	m	2H	/	
12	1,28	t	3H	J ¹²⁻¹³ =7,1	
13	4,17	q	2H	J ¹³⁻¹² =7,1	
16	2,07	s	3H	/	

L'attribution des signaux du spectre RMN¹H fut déterminée par spectre COSY.

Analyse RMN ¹³ C (75MHz)		Analyse IR	
¹³ C	δ(ppm)	Liaisons	cm-1
1	121,5	st CH oléph. et aliph.	2980, 2939, 2872
2	147,8	st C=O	1743, 1718
3	28,1	st C=C conj.	1674
4	32,5		
5	70,2		
6	138,3		
7	145,2		
8	25,5		
9	22,4		
10	38,2		
11	197,3		
12	14,1		
13	59,9	Analyse élémentaire	
14	166,4	% calculé	% mesuré et Δ
15	169,6	C : 65,29	C : 65,35 Δ = 0,06
16	20,9	H : 7,53	H : 7,59 Δ = 0,06

L'attribution des signaux du spectre RMN¹³C fut déterminée par spectre HETCOR.

Masse (EI) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)	
Identification	%, masse
MM	<5%, 294
MM - CH ₃ COOH	60%, 234
MM - CH ₃ COOH - CH ₃ CH ₂	60%, 205
MM - CH ₃ COOH - CH ₃ CH ₂ O	60%, 188
C ₆ H ₇ OC ₅ H ₅	100%, 160
CH ₃ CO	70%, 43

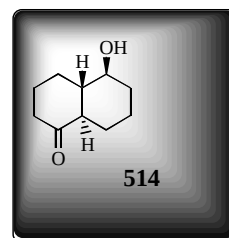
G.C.	
Condition d'élution	Temps de rétention (min.)
180°C / 2' // 10°/1' - 290°C	10,72

5-Hydroxyoctahydro-1(*trans*)-naphthalenone

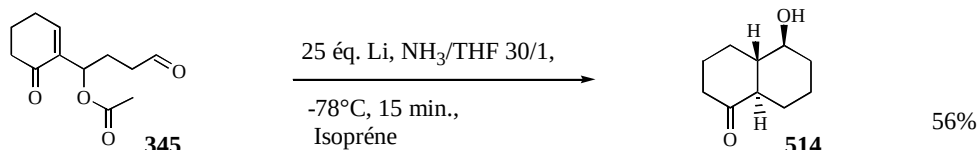
Formule brute : $C_{10}H_{16}O_2$

M.M. = 168,233

Aspect physique : Solide Blanc



Réaction :



Données numériques :

Composé	Origine	M.M.	d	Quantité	Moles	Eq
	Synthétisé	224,25	/	0,261 g	$1,17 \cdot 10^{-3}$	1
Li	Aldrich 99,9%, fil 3,2 mm de diamètre, 0,01% de Na	6,94	/	0,202 g	$2,91 \cdot 10^{-2}$	25
NH ₃		17,03	/	350 ml	/	/
Isoprène	Janssen 99,9%	68,12	0,681	6 ml	$5,83 \cdot 10^{-2}$	50
THF	Fluka, P.A., séché sur Na	72,11	0,889	12 ml	/	/
T° : -78°C	t. : 15 min.					

Mode opératoire :

Le matériel utilisé est constitué d'un ballon tricol de 500 ml surmonté d'un condensateur à carboglace fermé d'un tube dessiccant au KOH suivi d'un dessiccateur au $CaCl_2$, d'un robinet et d'un septum. Chaque emboîtement est protégé par du papier parafilm. L'agitation est assurée manuellement (aucune puce magnétique n'est introduite). L'ensemble du matériel est séché au four et à la flamme. Le Lithium (0,202 g ; $2,91 \cdot 10^{-2}$ moles) est rincé au THF, pesé dans l'huile et rincé de nouveau au THF juste avant son introduction dans 5 ml de THF placé sous atmosphère d'argon dans le ballon réactionnel. Les 350 ml de NH_3 sont condensés, par l'intermédiaire d'un tube au KOH, sur le mélange Lithium / THF porté à $-78^\circ C$ (bain :acétone / carboglace). Le 4,4-Dimethoxy-1-(6-oxo-1-cyclohexen-1-yl)butyl acetate **345** (0,261 g ; $1,17 \cdot 10^{-3}$ moles) dissous dans 7 ml de THF sec est additionné en goutte à goutte rapide au mélange Li / NH_3 à $-78^\circ C$. La solution reste bien bleue à la fin de l'addition. L'agitation est maintenue quinze minutes à $-78^\circ C$ (La coloration bleue intense ne doit pas varier. Toute modification de couleur doit être immédiatement suivie de l'addition de l'isoprène) avant d'ajouter 6 ml d'isoprène Cette addition est directement suivie du traitement.

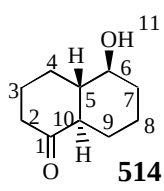
L'addition de l'isoprène provoquant une décoloration de la solution qui passe du bleu au blanc est immédiatement suivie par l'addition de 5 ml d'une solution aqueuse saturée en NH_4Cl . Le bain de carboglace est supprimé et le NH_3 s'évapore doucement ; la solution est alors de coloration rosée. Après plusieurs heures, 100 ml d'éther sont ajoutés. Les phases sont séparées et la phase aqueuse est

lavée trois fois avec 100 ml d'éther. La phase organique est séchée sur Na_2SO_4 et le solvant est éliminé sous pression réduite.

Après purification, 0,109 g d'un unique isomère de 5-Hydroxyoctahydro-1(*trans*)-naphthalenone **514** sont isolés, soit un rendement de 56%.

Purification : Chromatographie à pression moyenne sur silice flash
Solvant à gradient d'éluion : AE/EP 0/1 1/6 1/2 1/0
Rf : 0,23 dans AE/EP 1/2 : Chaque fraction est passée en G.C.
pour la détection du composé présent !

Analyses spectroscopiques :

Analyse RMN ¹ H (300 et 500MHz, CDCl_3)					
1H	$\delta(\text{ppm})$	mult.	Intégr.	J(Hz)	Structure
2	2,38 - 2,30	m	1H-1H	/	
3	2,12 - 1,65	m	1H-1H	/	
4	2,35 - 1,36	m	1H-1H	/	
5	1,36	m	1H	/	
6	3,39	ddd	1H	$J^{6-5}=9,8$; $J^{6-7}=9,8$; $J^{6-7'}=4,5$	
7	1,96 - 1,24	m	1H-1H	/	
8	1,81 - 1,24	m	1H-1H	/	
9	1,86 - 1,24	m	1H-1H	/	
10	2,02	ddd	1H	$J^{10-5}=11,3$; $J^{10-9}=11,3$; $J^{10-9'}=2,7$	

L'attribution des signaux du spectre RMN¹H fut déterminée par découplages sélectifs.

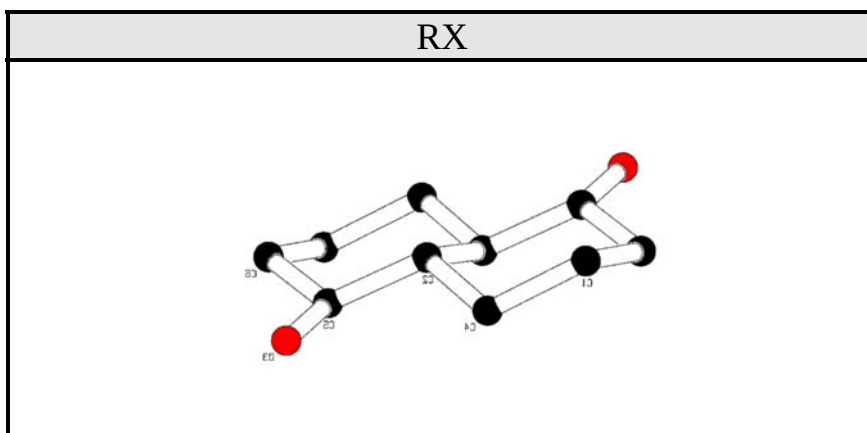
Analyse RMN ¹³ C (75 et 125MHz)		Analyse IR sur pastille de KBr		
¹³ C	δ(ppm)	Liaisons	cm-1	
1	211,61	st O-H	3402	
2	41,39	st C=O	1701	
3	25,88	st CH aliph.	2857, 2927	
4	28,07			
5	51,49			
6	74,91	Masse haute résolution		
7	35,03	Masse Calculée	Masse réelle	Δ
8	22,56	168,115030	168,114911	0,7 ppm
9	24,43			
10	53,11			

L'attribution des signaux du spectre RMN¹³C fut déterminée par découplages sélectifs.

Masse (EI) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)	
Identification	%, masse
MM	30%, 168
MM - H ₂ O	40%, 150
Masse (CI) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)	
MM + 1	65%, 169
MM - 1	100%, 167
MM + 1 - H ₂ O	100%, 151

G.C.	
Condition d'élution	Temps de rétention
180°C / 2' // 10° / 1' - 290°	4,71
100°C / 0' // 10° / 1' - 290°	9,67

Point de fusion
106°C

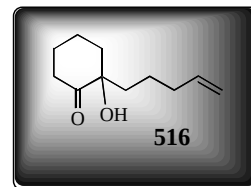


2-Hydroxy-2-(4-pentenyl)cyclohexanone

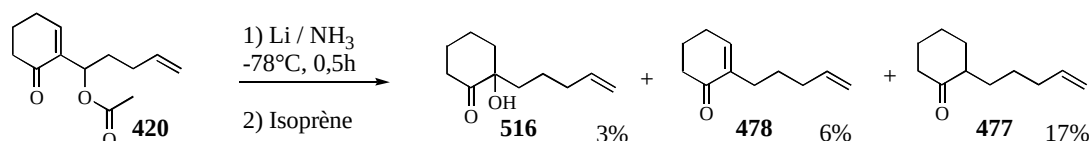
Formule brute : $C_{11}H_{18}O_2$

M.M. = 182,259

Aspect physique : Liquide incolore



Réaction :



Données numériques :

Composé	Origine	M.M.	d	Quantité	Moles	Eq
	Synthétisé	222,28	/	0,523 g	$2,35 \cdot 10^{-3}$	1
Li	Aldrich 99,9%, fil 3,2 mm de diamètre, 0,01% de Na	6,94	/	0,460 g	$6,63 \cdot 10^{-2}$	25
NH ₃		17,03	/	600 ml	/	/
Isoprène	Janssen 99,9%	68,12	0,681	11,2 ml	$11,25 \cdot 10^{-2}$	50
THF	Fluka, P.A., séché sur Na	72,11	0,889	20 ml	/	/
T° : -78°C	t. : 30 min.					

Mode opératoire :

Le matériel utilisé est constitué d'un ballon tricol de 1 L surmonté d'un condensateur à carboglace fermé d'un tube dessiccant au KOH suivi d'un dessiccateur au $CaCl_2$, d'un robinet et d'un septum. L'ensemble du matériel est séché au four et à la flamme avant de condenser (par l'intermédiaire d'un tube au KOH) les 700 ml de NH_3 sur le Li (0,460 g ; $6,63 \cdot 10^{-2}$ moles) placé dans 5 ml de THF à -78°C (acétone, carboglace). Préalablement, le Lithium est rincé au THF, pesé dans l'huile et rincé de nouveau au THF juste avant son introduction dans le ballon réactionnel placé sous atmosphère d'argon. Le 1-(6-Oxo-1-cyclohexen-1-yl)-4-pentenyl acetate **420** (0,523 g ; $2,35 \cdot 10^{-3}$ moles) dissous dans 10 ml de THF sec est additionné en goutte à goutte rapide au mélange Li / NH_3 à -78°C. Le ballon ayant contenu le réactif est rincé sous argon par 5 ml de THF qui sont eux mêmes introduits dans le mélange réactionnel. La solution reste bien bleue à la fin de l'addition. L'agitation est maintenue trente minutes à -78°C avant d'ajouter les 11 ml d'isoprène. Cette addition est directement suivie du traitement.

L'addition de l'isoprène provoquant une décoloration de la solution qui passe du bleu au blanc est immédiatement suivie par l'addition de 10 ml d'une solution aqueuse saturée en NH_4Cl . Le NH_3 s'évapore doucement en plusieurs heures et la solution devient de coloration rosée. Après plusieurs heures, 25 ml d'éther sont ajoutés. Le mélange réactionnel est relavé deux fois par 10 ml de la solution aqueuse saturée en NH_4Cl . Les phases sont séparées et la phases aqueuse est extraite quatre fois avec 100 ml d'éther. La phase organique est séchée sur Na_2SO_4 et le solvant est éliminé sous pression réduite.

Cette réaction donne lieu à la formation de nombreux produits. Après plusieurs purifications, nous avons cependant réussi à en isoler trois d'entre eux, 0,011 g de produit 2-Hydroxy-2-(4-

pentenyl)cyclohexanone **516** sont isolés, soit un rendement de 3% ainsi que 0,066 g de produit 2-(4-Pentenyl)cyclohexanone **477**, soit un rendement de 17% et 0,022 g de produit 2-(4-Pentenyl)-2-cyclohexen-1-one **478**, soit un rendement de 6%.

Purification : Chromatographie à pression moyenne sur silice flash
Solvant à gradient d'élution : AE/EP0/1 1/40 1/20
Rf : 0,21 dans AE/EP 1/20

Analyses spectroscopiques :

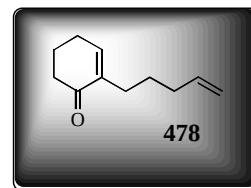
Analyse RMN ¹ H (300MHz et 500MHz, CDCl ₃)					
1H	δ(ppm)	mult.	Intégr.	J(Hz)	Structure
1a	4,95	dm	1H	J ^{1a-2} =17,1	516
1b	4,99	dm	1H	J ^{1b-2} =10,2	
2	5,75	ddt	1H	J ^{2-1a} =17,1 ; J ^{2-1b} =10,2 ; J ²⁻³ =6,6	
3-3'	2,02-2,05	m	2H	/	
4-4'	1,09-1,52	m	2H	/	
5-5'	1,64-1,87	ddd-ddd	2H	J ^{5-5'} =13,5; J ⁵⁻⁴ =11,7; J ^{5-4'} =4,2 - J ^{5'-5} =13,5; J ^{5'-4'} =11,7; J ^{5'-4} =4,2	
7-7'	1,59-2,19	ddd-ddd	2H	J ^{7-7'} =13,1 ; J ^{7-8'} =5,4 - J ⁷⁻⁸ =13,4 ; J ^{7'-8} =3,5	
8-8'	1,72-1,78	m	2H	J ^{8-8'} =13,1 ; J ^{8'-7} =5,4 - J ⁸⁻⁷ =13,4 ; J ^{8-7'} =3,5	
9-9'	1,62-2,10	m	2H	J ⁹⁻⁸ =13,4 - J ^{9'-8} =3,5	
10	2,47	m	2H	/	
12	3,95	s	1H	/	

L'attribution des signaux du spectre RMN¹H fut déterminée par découplages sélectifs.

Analyse RMN ¹³ C (125MHz)		Analyse IR		
¹³ C	δ(ppm)	Liaisons	cm ⁻¹	
1	114,86	st OH	3488	
2	138,05	st CH ₂ oléph.	3077	
3	33,57	st CH oléph.et aliph.	2941, 2866	
4	21,72	st C=O	1711	
5	36,46	st C=C	1641	
6	78,88			
7	40,89			
8	22,69	Masse haute résolution (CI : MM+1)		
9	27,82	Masse Calculée	Masse réelle	Δ
10	38,00	183,138505	183,138481	0,1 ppm
11	214,31			

L'attribution des signaux du spectre RMN¹³C fut déterminée par découplages sélectifs.

Masse (CI) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)	
Identification	%, masse
MM + 1	95%, 183
MM - 1	100%, 181
MM + 1 - H ₂ O	100%, 165

2-(4-Pentenyl)-2-cyclohexen-1-one**Formule brute :** $C_{11}H_{16}O_1$ **M.M. =** 164,244**Aspect physique :** Liquide incolore

Réaction, données numériques et mode opératoire : Voir synthèse du composé :
 2-Hydroxy-2-(4-pentenyl)cyclohexanone **516**

Purification : Chromatographie à pression moyenne sur silice flash
 Solvant à gradient d'élution : AE/EP0/1 1/40 1/20
 R_f : 0,32 dans AE/EP 1/20

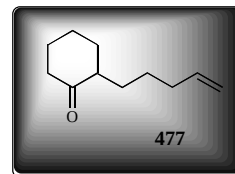
Analyses spectroscopiques :

Analyse RMN ¹ H (300MHz et 500MHz, CDCl ₃)					
1H	δ(ppm)	mult.	Intégr.	J(Hz)	Structure
1a	4,93	dm	1H	J ^{1a-2} =17,3	
1b	4,99	dm	1H	J ^{1b-2} =10,2	
2	5,79	ddt	1H	J ^{2-1a} =17,3 ; J ^{2-1b} =10,2 ; J ²⁻³ =7,5	
3	2,03	dt	2H	J ³⁻² =7,5 ; J ³⁻⁴ =6,7	
4	1,48	tt	2H	J ⁴⁻⁵ =8,0 ; J ⁴⁻³ =6,7	
5	2,17	t	2H	J ⁵⁻⁴ =8,0	
7	6,69	t	1H	J ⁷⁻⁸ =4,5	
8	2,33	td	2H	J ⁸⁻⁹ =6,4 ; J ⁸⁻⁷ =4,5	
9	1,96	tt	2H	J ⁹⁻¹⁰ =7,1 ; J ⁹⁻⁸ =6,4	
10	2,40	t	2H	J ¹⁰⁻⁹ =7,1	

L'attribution des signaux des spectres RMN¹H et RMN¹³C fut déterminée par découplages sélectifs.

Analyse RMN ¹³ C (125MHz)		Analyse IR	
¹³ C	δ(ppm)	Liaisons	cm ⁻¹
1	114,41	st CH ₂ oléph.	3077
2	138,51	st CH oléph.et aliph.	2928, 2865
3	33,32	st C=C et C=O conj.	1674
4	27,70	st C=C	1641
5	28,95		
6	139,55		
7	144,97		
8	25,94		
9	23,03		
10	38,48		
11	199,36		

Masse (CI) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)	
Identification	%, masse
MM + 1	100%, 165

2-(4-Pentenyl)cyclohexanone**Formule brute :** $C_{11}H_{18}O$ **M.M. =** 166,260**Aspect physique :** Liquide incolore**Réaction, données numériques et mode opératoire :** Voir synthèse du composé :
2-Hydroxy-2-(4-pentenyl)cyclohexanone **516****Purification :** Chromatographie à pression moyenne sur silice flash
Solvant à gradient d'élution : AE/EP 0/1 1/40 1/20
Rf : 0,40 dans AE/EP 1/20**Analyses spectroscopiques :**

Analyse RMN ¹ H (300MHz et 500MHz, CDCl ₃)					
1H	δ(ppm)	mult.	Intégr.	J(Hz)	Structure
1a	4,93	dm	1H	$J^{1a-2}=17,0$	
1b	4,99	dm	1H	$J^{1b-2}=10,9$	
2	5,79	ddt	1H	$J^{2-1a}=17,0 ; J^{2-1b}=10,9 ; J^{2-3}=6,8$	
3	2,03	m	2H	/	
4	1,36	m	2H	$J^{4-3}=7,6$	
5-5'	1,77-1,20	m	2H	$J^{5-4}=6,7$	
6	2,27	m	1H	$J^{6-5}=8,7$	
7-7'	2,10-1,36	m	2H	/	
8-8'	1,84-1,65	m	2H	/	
9-9'	2,03-1,65	m	2H	/	
10	2,37-2,27	m	2H	/	

L'attribution des signaux des spectres RMN¹H et RMN¹³C fut déterminée par découplage sélectif.

Analyse RMN ¹³ C (75 et 125MHz)		Analyse IR		
¹³ C	δ(ppm)	Liaisons	cm ⁻¹	
1	114,32	st CH ₂ oléph.	3078	
2	138,63	st CH oléph.et aliph.	2934, 2862	
3	33,74	st C=O	1711	
4	26,39	st C=C	1641	
5	28,81			
6	50,54			
7	33,74			
8	24,72	Masse haute résolution (CI : MM+1)		
9	27,91	Masse calculée	Masse réelle	Δ
10	41,85	166,135765	166,135425	2 ppm
11	213,21			

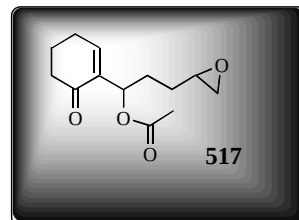
Masse (EI) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)	
Identification	%, masse
MM	<5%, 166
(Mac Laferty) MM- C ₅ H ₈	100%, 98
C ₅ H ₇	20%, 67

3-(2-Oxiranyl)-1-(6-oxo-1-cyclohexen-1-yl)propyl acetate

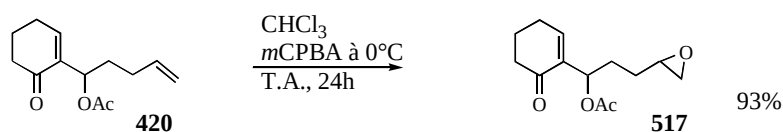
Formule brute : $C_{13}H_{18}O_4$

M.M. = 238,280

Aspect physique : Liquide incolore



Réaction :



Données numériques :

Composé	Origine	M.M.	d	Quantité	Moles	Eq
	Synthétisé	222,28	/	0,200 g	$9,01 \cdot 10^{-4}$	1
$CHCl_3$	Riedel-de Haen, P.A.	119,38	1,492	50 ml	/	/
mCPBA	Across 70-75%	172,57	/	0,311 g	$1,081 \cdot 10^{-3}$	1,2
T° : 0°C-T.A.	t. : 24 h					

Mode opératoire :

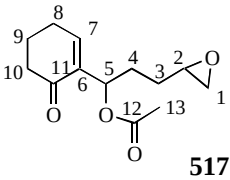
Le matériel utilisé est constitué d'un ballon monocol de 100ml surmonté d'un septum percé par un ballon d'argon. Le matériel est séché à la flamme et placé sous atmosphère d'argon. Le mCPBA (0,311 g, $1,08 \cdot 10^{-3}$ moles) est dissous dans 40 ml de chloroforme, séché sur sulfate de magnésium puis filtré avant d'être introduit avec le solvant dans le ballon réactionnel. L'1-(6-Oxo-1-cyclohexen-1-yl)-4-pentenyl acetate **420** (0,200 g, $9,01 \cdot 10^{-4}$ moles) dissous dans 15 ml de chloroforme est additionné en une fois au mélange placé dans un bain de glace à 0°C. L'agitation est maintenue 24 h à température ambiante avant d'effectuer le traitement.

Le mélange réactionnel est lavé trois fois par 50 ml d'une solution aqueuse saturée en $NaHCO_3$. Les phases sont séparées et la phase aqueuse est extraite trois fois avec 50 ml de dichlorométhane. La phase organique est séchée sur Na_2SO_4 avant d'éliminer le solvant sous pression réduite.

Après purification, 0,200 g de produit 3-(2-Oxiranyl)-1-(6-oxo-1-cyclohexen-1-yl)propyl acetate **517** isolés, soit un rendement de 93%.

Purification : Chromatographie à pression moyenne sur silice flash désactivée
 Solvant: AE/EP/Et₃N 1/2/2% Volume
 Rf : 0,40 dans AE/EP/Et₃N 1/2/2% Volume

Analyses spectroscopiques :

Analyse RMN ¹ H (300MHz, CDCl ₃)					
1H	δ(ppm)	mult.	Intégr.	J(Hz)	Structure
1a	2,74	dd	1H	J ^{1a-2} =4,8 ; J ^{1a-1b} =9,1	 2 diastéréoisomères 517
1b-8-	2,35 à 2,50	m	5H	/	
10	2,91	m	1H	/	
2	1,55	m	2H	/	
3	1,81	m	2H	/	
4	5,66	t	1H	J ⁵⁻⁴ =6,2	
5	6,88	t	1H	J ⁷⁻⁸ =3,8	
7	1,95	m	2H	/	
9	2,07	s	3H	/	
13				/	

Analyse RMN ¹³ C (75MHz)		Analyse IR		
¹³ C	δ(ppm)	Liaisons	cm-1	
1	46,8-47,0	st C=C et st C=O conj.	1674	
2	51,6	st C=O	1740	
3	28,3-28,4	st CH oléph.et aliph.	2935, 2850	
4	30,4-30,5			
5	69,9-70,0			
6	138,2-138,9			
7	145,0-145,2			
8	25,5			
9	22,4			
10	38,2	Masse haute résolution (CI : MM+1)		
11	197,1	Masse Calculée	Masse réelle	Δ
12	169,5-169,6	239,128334	239,127588	3,1 ppm
13	21,0			

Masse (CI) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)	
Identification	%, masse
MM.+ 1	5%, 239
Mac Laferty MM + 1.- CH ₃ COOH	100%, 179

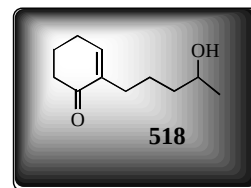
G.C.	
Condition d'éluion	Temps de rétention (min.)
100°C / 0' // 5° / 1' - 290°	24,70
150°C / 0' // 10° / 1' - 290°	10,62
180°C / 2' // 10° / 1' - 290°	8,61

2-(4-Hydroxypentyl)-2-cyclohexen-1-one

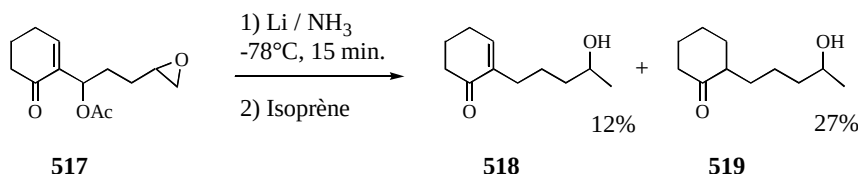
Formule brute : $C_{11}H_{18}O_2$

M.M. = 182,259

Aspect physique : Liquide incolore



Réaction :



Données numériques :

Composé	Origine	M.M.	d	Quantité	Moles	Eq
	Synthétisé	238,28	/	0,380 g	$1,60 \cdot 10^{-3}$	1
Li	Aldrich 99,9%, fil 3,2 mm de diamètre, 0,01% de Na	6,94	/	0,554 g	$7,98 \cdot 10^{-2}$	50
NH ₃		17,03	/	450 ml	/	/
Isoprène	Janssen 99,9%	68,12	0,681	19,1 ml	$15,97 \cdot 10^{-2}$	100
THF	Fluka, P.A., séché sur Na	72,11	0,889	13 ml	/	/
T° : -78°C	t. : 15 min.					

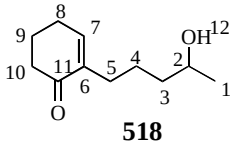
Mode opératoire :

Le matériel utilisé est constitué d'un ballon tricol de 1 L surmonté d'un condensateur à carboglace fermé d'un tube dessicant au KOH suivi d'un dessiccateur au CaCl₂, d'un robinet et d'un septum. Chaque emboîtement est protégé par du papier parafilm. L'agitation est assurée manuellement (aucune puce magnétique n'est introduite). L'ensemble du matériel est séché au four et à la flamme avant de condenser (par l'intermédiaire d'un tube au KOH) 700 ml de NH₃ sur le Li (0,554 g ; $7,98 \cdot 10^{-2}$ moles) placé dans 5 ml de THF à -78°C (acétone, carboglace). Préalablement, le Lithium est rincé au THF, pesé dans l'huile pour plus de précision et rincé de nouveau au THF juste avant son introduction dans le ballon réactionnel placé sous atmosphère d'argon. Le 3-(2-Oxiranyl)-1-(6-oxo-1-cyclohexen-1-yl)propyl acetate **517** (0,380 g ; $1,60 \cdot 10^{-3}$ moles) dissous dans 10 ml de THF sec est additionné en goutte à goutte rapide au mélange Li / NH₃ à -78°C. Le ballon ayant contenu le réactif est rincé sous argon par 5 ml de THF qui sont eux même introduits dans le mélange réactionnel. La solution reste bien bleue à la fin de l'addition. L'agitation est maintenue quinze minutes, à -78°C, (La coloration bleue intense ne doit pas varier. Toute modification de couleur doit être immédiatement suivie de l'addition de l'isoprène) avant d'ajouter 19 ml d'isoprène. Cette addition est directement suivie du traitement. L'addition de l'isoprène provoquant une décoloration de la solution qui passe du bleu au blanc est immédiatement suivie par l'addition de 20 ml d'une solution aqueuse saturée en NH₄Cl et de 25 ml de diéthyléther. Le bain de carboglace est supprimé et le NH₃ s'évapore doucement en plusieurs heures. La solution devient de coloration rosée. Le mélange réactionnel est lavé, à nouveau, par 10 ml de la solution aqueuse saturée en NH₄Cl. Les phases sont séparées et la phase aqueuse est extraite cinq fois avec 50 ml d'éther. La phase organique est séchée sur Na₂SO₄ et le solvant est éliminé sous pression réduite.

Cette réaction donne lieu à la formation de plusieurs produits. Après purifications, nous en avons isolé deux, 0,080 g de produit 2-(4-Hydroxypentyl)cyclohexanone **519** sont isolés, soit un rendement de 27% ainsi que 0,035 g de produit 2-(4-Hydroxypentyl)-2-cyclohexen-1-one **518**, soit un rendement de 12%.

Purification : Chromatographie à pression moyenne sur silice flash
 Solvant : AE/EP 1/2
 Rf : 0,20 dans AE/EP 1/2

Analyses spectroscopiques :

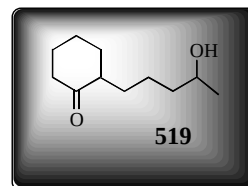
Analyse RMN ¹ H (300MHz et 500MHz, CDCl ₃)					
1H	δ(ppm)	mult.	Intégr.	J(Hz)	Structure
1	1,16	d	3H	J ¹⁻² =6,4	
2	3,79	m	1H	/	
3-5	1,42	m	4H	/	
4	2,17	m	2H	/	
7	6,71	t	1H	J ⁷⁻⁸ =4,4	
8	2,33	m	2H	/	
9	1,96	tt	2H	J ⁹⁻⁸ =6,4 ; J ⁹⁻¹⁰ =6,4	
10	2,40	t	2H	J ¹⁰⁻⁹ =6,4	

L'attribution des signaux du spectre RMN¹H fut déterminée par découplages sélectifs.

Analyse RMN ¹³ C (125MHz)		Analyse IR		
¹³ C	δ(ppm)	Liaisons	cm ⁻¹	
1	23,32	st OH	3409	
2	67,67	st CH oléph.et aliph.	2932, 2864	
3	38,70	st C=O	1707	
4	29,30	st C=C	1670	
5	24,70			
6	139,52			
7	145,20			
8	25,89	Masse haute résolution		
9	23,00	Masse Calculée	Masse réelle	Δ
10	38,42	182,130680	182,131139	2,5 ppm
11	199,54			

L'attribution des signaux du spectre RMN¹³C fut déterminée par découplages sélectifs.

Masse (CI) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)	
Identification	%, masse
MM.+ 1	10%, 183
MM.+ 1 - H ₂ O	100%, 165

2-(4-Hydroxypentyl)cyclohexanone**Formule brute :** $C_{11}H_{20}O_2$ **M.M.** = 184,275**Aspect physique :** Liquide incolore

Réaction, données numériques et mode opératoire : Voir synthèse du composé : 2-(4-Hydroxypentyl)-2-cyclohexen-1-one **518**

Purification : Chromatographie à pression moyenne sur silice flash

Solvant : AE/EP 1/2

R_f : 0,30 dans AE/EP 1/2

Analyses spectroscopiques :

Analyse RMN ¹ H (300MHz et 500MHz, CDCl ₃)					
1H	δ(ppm)	mult.	Intégr.	J(Hz)	Structure
1	1,13	d	1H	J ¹⁻² =6,2	2 diastéréoisomères 519
2	3,76	m	1H	/	
3	1,37	m	1H	/	
4	1,23-1,73	m	2H	/	
5	1,62-1,81	m	2H	/	
6	2,25	m	2H	/	
7	1,37-2,07	m	2H	/	
8	1,62-1,99	m	2H	/	
9	1,37	m	2H	/	
10	2,25-2,34	m	2H	/	

L'attribution des signaux des spectres RMN¹H et RMN¹³C fut déterminée par découplages sélectifs.

Analyse RMN ¹³ C (125MHz)		Analyse IR		
¹³ C	δ(ppm)	Liaisons	cm ⁻¹	
1	23,25	st OH	3399	
2	67,61-67,45	st CH oléph.et aliph.	2934, 2861	
3	39,05-39,03	st C=O	1706	
4	29,03			
5	24,74-24,69			
6	50,58-50,49			
7	33,87-33,64			
8	27,88-27,84	Masse haute résolution		
9	23,25-23,06	Masse Calculée	Masse réelle	Δ
10	41,87-41,83	184,146330	184,146884	3,0 ppm
11	213,54-213,46			

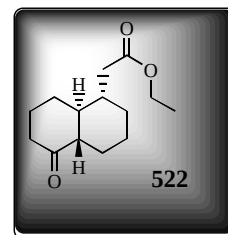
Masse (CI) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)	
Identification	%, masse
MM + 1	5%, 185
MM + 1 - H ₂ O	100%, 167

Ethyl 2-(5-oxodecahydro-1-naphthalenyl)acetate

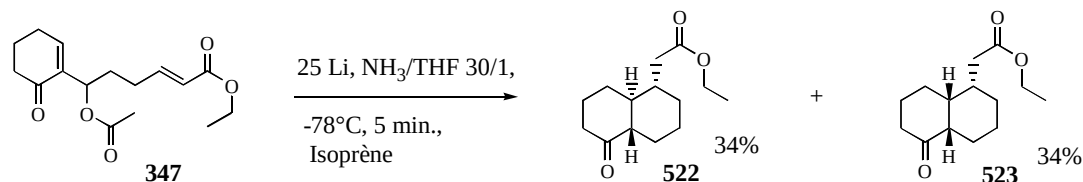
Formule brute : $C_{14}H_{22}O_3$

M.M. = 238,323

Aspect physique : Huile incolore



Réaction :



Données numériques :

Composé	Origine	M.M.	d	Quantité	Moles	Eq
	Synthétisé	294,35	/	0,587 g	$2,00 \cdot 10^{-3}$	1
Li	Aldrich 99,9%, fil 3,2 mm de diamètre, 0,01% de Na	6,94	/	0,346 g	$4,99 \cdot 10^{-2}$	25
NH_3		17,03	/	700 ml	/	/
Isoprène	Janssen 99,9%	68,12	0,681	12 ml	$9,98 \cdot 10^{-2}$	50
THF	Fluka, P.A., séché sur Na	72,11	0,889	20 ml	/	/
$T^\circ : -78^\circ C$	t. : 5 min.					

Mode opératoire :

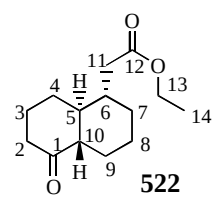
Le matériel utilisé est constitué d'un ballon tricol de 1 L surmonté d'un condensateur à carboglace fermé d'un tube dessiccant au KOH suivi d'un dessiccateur au $CaCl_2$, d'un robinet et d'un septum. Chaque emboîtement est protégé par du papier parafilm. L'agitation est assurée manuellement (aucune puce magnétique n'est introduite). L'ensemble du matériel est séché au four et à la flamme. Le Lithium (0,346 g ; $4,99 \cdot 10^{-2}$ moles) est rincé au THF, pesé dans l'huile et rincé de nouveau au THF juste avant son introduction dans 5 ml de THF placés dans le ballon réactionnel, sous atmosphère d'argon. Les 150 ml de NH_3 sont condensés, par l'intermédiaire d'un tube au KOH, sur le Lithium à $-78^\circ C$ (bain : acétone / carboglace). L'Ethyl (E)-6-(acetyloxy)-6-(6-oxo-1-cyclohexen-1-yl)-2-hexenoate **347** (0,587 g ; $2,00 \cdot 10^{-3}$ moles) dissous dans 10 ml de THF sec est additionné en goutte à goutte rapide au mélange Li / NH_3 à $-78^\circ C$. La solution reste bien bleue à la fin de l'addition. L'agitation est maintenue cinq minutes, à $-78^\circ C$, (La coloration bleue intense ne doit pas varier. Toute modification de couleur doit être immédiatement suivie de l'addition de l'isoprène) avant d'ajouter 12 ml d'isoprène. Cette addition est directement suivie du traitement.

L'addition de l'isoprène provoquant une décoloration de la solution qui passe du bleu au blanc est immédiatement suivie par l'addition de 10 ml d'une solution aqueuse saturée en NH_4Cl . Le bain de carboglace est supprimé et le NH_3 s'évapore doucement ; la solution est alors de coloration rosée. Après évaporation complète de l'ammoniac, 25 ml d'éther sont ajoutés. Les phases sont séparées et la phase aqueuse est lavée quatre fois avec 40 ml d'éther. La phase organique est séchée sur Na_2SO_4 et le solvant est éliminé sous pression réduite.

Après purification, 0,319 g d'un mélange de rapport 1 / 1 de deux isomères Ethyl 2-(5-oxodecahydro-1-naphthalenyl) acetate **522** et **523** sont isolés, soit un rendement de 67%.

Purification : Chromatographie à pression moyenne sur silice flash
 Solvant à gradient d'élution : AE/EP1/6 1/3 1/1
 Rf : 0,69 dans AE/EP 1/1 : Chaque fraction est passée en G.C.
 pour la détermination des isomères présents !

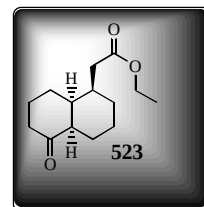
Analyses spectroscopiques :

Analyse RMN ¹ H (300 et 500MHz), Analyse RMN Jrésolu (500MHz) et Analyse RMN ¹³ C (75 et 125MHz) CDCl ₃ et CD ₃ COCD ₃					
1H	¹ H, δ(ppm)	mult.	J(Hz)	¹³ C, δ(ppm)	Structure
1	/	m	/	212,14	 522
2	2,32	m	/	41,35	
3	1,79 - 1,25	m	/	24,48	
4	1,01 - 1,73	m	/	32,21	
5	1,20	m	/	48,82	
6	1,76	m	J ⁶ _{Jr} =16 ; J ⁶ _{Jr} =8 ; J ⁶ _{Jr} =5	40,43	
7	2,03 - 1,35	m	/	29,22	
8	1,60 - 2,10	m	/	25,97	
9	1,24	m	/	25,03	
10	2,05	m	J ¹⁰ _{Jr} =10	54,50	
11	2,10 - 2,54	m	/	39,15	
12	/	m	/	173,06	
13	4,12	q	J ¹³⁻¹⁴ =7,1	60,21	
14	1,25	t	J ¹⁴⁻¹³ =7,1	14,12	

L'attribution des signaux des spectres RMN¹H et RMN¹³C fut déterminée suite à la contribution de différentes techniques : par le découplage sélectif effectué grâce à la R.M.N. 500 MHz en collaboration avec le Dr. R. Touillaux ainsi que par spectres COSY, HETCOR et une analyse en Jrésolu (Jr) effectuée à la R.M.N. 500 MHz en collaboration avec R. Dumeunier et le Dr. B. Mathieu

Masse (EI) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)		Analyse IR	
Identification	%, masse	Liaisons	cm ⁻¹
MM	10%, 238	st CH aliph.	2932, 2861
MM - C ₂ H ₅ O	20%, 193	st C=O	1733, 1710
MM - C ₄ H ₈ O ₂ Mc Laferty	100%, 150		
Masse (CI) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)		Analyse élémentaire	
MM + 1	60%, 239	% calculé	% mesuré et Δ
MM + 1 - H ₂ O	100%, 221	C : 70,56	C : 70,69 Δ = 0,13
MM + 1 - H ₂ O - C ₄ H ₈ O ₂	10%, 133	H : 9,30	H : 9,62 Δ = 0,32

G.C.	
Condition d'élution	Temps de rétention (min.)
180°C / 2' // 10° / 1' - 290°	9,06

Ethyl 2-(5-oxodecahydro-1-naphthalenyl)acetate**Formule brute :** $C_{14}H_{22}O_3$ **M.M. =** 238,323**Aspect physique :** Huile incolore

Purification : Chromatographie à pression moyenne sur silice flash
 Solvant à gradient d'éluion : AE/EP 1/6 1/3 1/1
 Rf : 0,69 dans AE/EP 1/1 : Chaque fraction est passée en G.C.
 pour la détermination des isomères présents !

Analyses spectroscopiques :

Analyse RMN ¹ H (300 et 500MHz), Analyse RMN Jrésolu (500MHz) et Analyse RMN ¹³ C (75 et 125MHz) CDCl ₃ et CD ₃ COCD ₃					
¹ H	¹ H, δ(ppm)	mult.	J(Hz)	¹³ C, δ(ppm)	Structure
1	/	m	/	212,51	
2	2,30	m	/	41,76	
3	1,37 - 1,58	m	/	19,32	
4	1,38 - 1,61	m	/	30,23	
5	1,66	m	/	46,59	
6	2,37	m	/	34,93	
7	1,50 - 1,66	m	/	29,78	
8	1,60 - 2,10	m	/	26,08	
9	1,93	m	/	25,28	
10	2,10	m	/	48,69	
11	2,34	m	/	32,29	
12	/	m	/	173,44	
13	4,12	q	J ¹³⁻¹⁴ =7,1	60,30	
14	1,25	t	J ¹⁴⁻¹³ =7,1	14,12	

L'attribution des signaux des spectres RMN¹H et RMN¹³C fut déterminée suite à la contribution de différentes techniques : par le découplage sélectif effectué grâce à la R.M.N. 500 MHz en collaboration avec le Dr. R. Touillaux ainsi que par spectres COSY et HETCOR effectués à la R.M.N. 500 MHz en collaboration avec R. Dumeunier. La stéréochimie de cet isomère a été déterminée sur base de diverses expériences expliquées au chapitre 6

Masse (EI) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)		Analyse IR	
Identification	%, masse	Liaisons	cm ⁻¹
MM	10%, 238	st CH aliph.	2932, 2861
MM - C ₂ H ₅ O	20%, 193	st C=O	1733, 1710
MM - C ₄ H ₈ O ₂ Mc Laferty	100%, 150		
Masse (CI) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)		Analyse élémentaire	
		% calculé	% mesuré et Δ
MM + 1	60%, 239		
MM + 1 - H ₂ O	100%, 221	C : 70,56	C : 70,69 Δ = 0,13
MM + 1 - H ₂ O - C ₄ H ₈ O ₂	10%, 133	H : 9,30	H : 9,62 Δ = 0,32

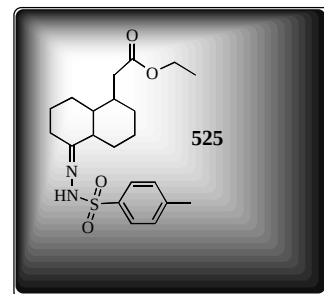
G.C.	
Condition d'éluion	Temps de rétention (min.)
180°C / 2' // 10° / 1' - 290°	9,43

Ethyl 2-[5-(Z)-2-[(4-methylphenyl)sulfonyl]hydrazono]octahydro-1(1H)-naphthalenyl]acetate

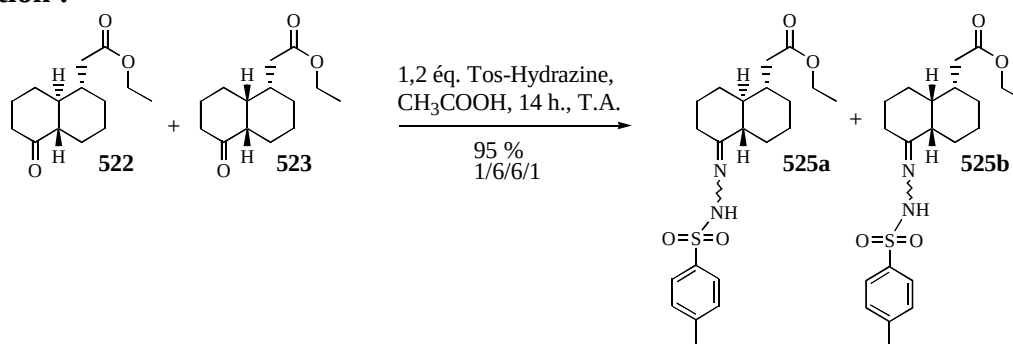
Formule brute : $C_{21}H_{30}N_2O_4S_1$

M.M. = 406,540

Aspect physique : Solide mousseux



Réaction :



Données numériques :

Composé	Origine	M.M.	d	Quantité	Moles	Eq
	Synthétisé	238,33	/	0,590 g	$2,48 \cdot 10^{-3}$	1
CH ₃ COOH	P.A.	60,05	1,049	1,5 ml	$26,20 \cdot 10^{-3}$	10
Tos-Hydrazine	Janssen Chimica 97%	186,23	/	0,553 g	$2,97 \cdot 10^{-3}$	1,2
T° : T.A.	t. : 14h					

Mode opératoire :

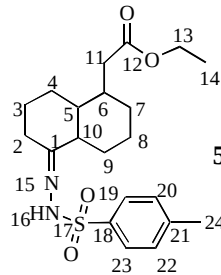
Le matériel utilisé est constitué d'un ballon séché à la flamme et placé sous atmosphère d'argon. L'Ethyl 2-(5-oxodecahydro-1-naphthalenyl)acetate **522** et **523** ($0,590 \text{ g}$; $2,48 \cdot 10^{-3}$ moles) est placé sous agitation vigoureuse en mélange avec l'acide acétique ($1,5 \text{ ml}$; $26,20 \cdot 10^{-3}$ moles). La Tosylhydrazine est ajoutée à température ambiante et le mélange est agité 14h à T.A. avant d'effectuer le traitement. (La réaction est suivie par chromatographie sur couche mince en utilisant comme révélateur un mélange 2,4-Dinitrophenylhydrazine /H₂SO₄/EtOH).

L'excès d'acide acétique est éliminé par distillation azeotropique au tétrachlorure de carbone.

Une quantité de $1,23 \text{ g}$ de produit Ethyl 2-[5-(Z)-2-[(4-methylphenyl)sulfonyl]hydrazono]octahydro-1(1H)-naphthalenyl] acetate **525** est isolée. Ce composé possède l'aspect d'un solide de type mousseux et se trouve constitué d'un mélange de six diastéréoisomères dont deux en traces. La présence des isomères en trace a été déterminée par un couplage HPLC / Masse (ESI). Le rendement est de l'ordre de 95%.

Purification : HPLC : voir Analyses

Analyses spectroscopiques :

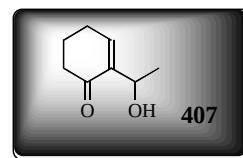
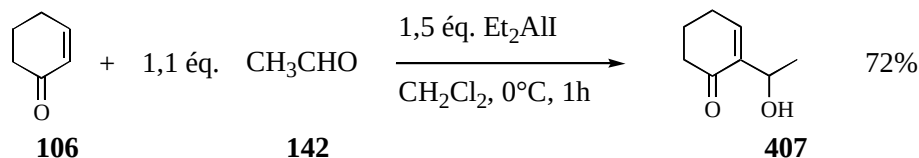
Analyse RMN ¹ H (300MHz, CDCl ₃)					
1H	δ(ppm)	mult.	Intégr	J(Hz)	Structure
2-3-4-5-6-7-8-9-10-11	0,75 à 2,30	m	17H	/	
19-23	7,78	d	2H	J ¹⁹⁻²⁰ =8,1	
20-22	7,24	d	2H	J ²²⁻²³ =8,1	
13	4,06	q	2H	J ¹³⁻¹⁴ =7,2	
14	1,19	t	3H	J ¹⁴⁻¹³ =7,2	
24	2,4	s	3H	/.	

Analyse RMN ¹³ C (50MHz)		Analyse IR	
¹³ C	δ(ppm)	Liaisons	cm ⁻¹
1	163,1 - 163,0	st N-H	3434, 3213
2	39,00	st CH aliph. et oléph.	2861, 2933
3	21,4	st C=O et C=N	1710, 1732
4-7-8-9-11	24,9 - 25,0 - 26,6 - 26,7 - 26,9 - 29,4 - 29,9 - 30,3 - 32,3		
5-10	42,6 - 45,8 - 47,9 - 48,6		
6	35,1 - 40,3		
12	173,3 - 173,6		
13	60,1 - 60,2		
14	14,1		
18	143,7		
19-20-22-23	127,8 - 127,9 - 128,1 - 128,4 - 129,2 - 129,4 - 129,5 - 129,8		
21	135,2		
24	19,7		

Masse (HPLC-ESI) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)

Identification	%, masse
2 MM + H	35%, 813
MM + H	100%, 407

HPLC	
Condition d'élution	Temps de rétention (min.)
CH ₃ CN/H ₂ O 65/35 0,5 ml / min. Colonne Novapak 4 Mm Diamètre 3,9 mm Longueur 300 mm	35,85 (7%) 44,99 (42%) 47,53 (42%) 70,60 (7%)

2-(1-hydroxyethyl)-2-cyclohexen-1-one**Formule brute :** $C_8H_{12}O_2$ **M.M. =** 140,126**Aspect physique :** Liquide incolore**Réaction :****Données numériques :**

Composé	Origine	M.M.	d	Quantité	Moles	Eq
	Acros 97%	96,13	0,993	2,05 g ; 2,06 ml	$2,06 \cdot 10^{-2}$	1
CH ₃ CHO	Acros 99,5%	44,05	0,788	1,00 g ; 1,27 ml	$2,27 \cdot 10^{-2}$	1,1
Et ₂ AlI	Aldrich	212,01	1,598	7,22 g ; 4,52 ml	$3,41 \cdot 10^{-2}$	1,5
CH ₂ Cl ₂	Fluka P.A., Distillé CaH ₂	84,93	1,325	50 ml		
T° : 0°C	t. : 1h					

Mode opératoire :

Le matériel utilisé est constitué d'un ballon tricol de 100 ml séché à la flamme et placé sous atmosphère d'argon. La cyclohexénone (2,05 g ; $2,06 \cdot 10^{-2}$ moles) et l'acétaldéhyde (1,00 g ; $2,27 \cdot 10^{-2}$ moles) sont placés en mélange dans 40 ml de dichlorométhane sous agitation vigoureuse à 0°C. La solution d'iodure de diéthylaluminium (4,52 ml de Et₂AlI dans 10 ml de CH₂Cl₂) est additionnée en goutte à goutte rapide sous forte agitation et toujours à 0°C. L'agitation est maintenue durant 1 heure à 0°C. Avant d'effectuer le traitement, le mélange réactionnel est dilué par 20 ml de CH₂Cl₂ refroidi à 0°C.

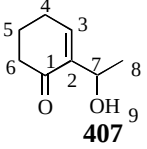
Un volume de 10 ml d'une solution 1M en HCl refroidie à 0°C est additionnée, lentement, en goutte à goutte. Le ballon est maintenu quelques minutes dans le bain de glace à 0°C avant de poursuivre le traitement. Les phases sont séparées et le lavage de la phase organique par 10 ml de HCl 1M est réitéré deux fois. La phase aqueuse est ensuite extraite trois fois par 40 ml de CH₂Cl₂. La phase organique est lavée une fois par 40ml de saumure (NaCl) et cette phase aqueuse est extraite trois fois par 40 ml de CH₂Cl₂. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium. Le solvant est évaporé sous pression réduite à 30°C.

Après purification, 2,07 g de produit 2-(1-Hydroxyethyl)-2-cyclohexen-1-one sont isolés, soit un rendement de 72%.

Purification : Chromatographie à pression moyenne sur silice flash

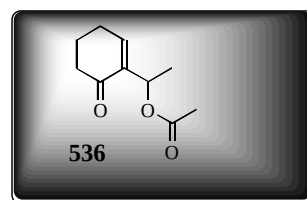
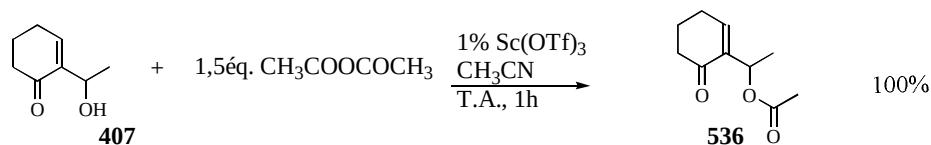
Solvant : AE/EP 1/3
 Rf : 0,14 dans AE/EP 1/3

Analyses spectroscopiques :

Analyse RMN ¹ H (300MHz, CDCl ₃)					
1H	δ(ppm)	mult.	Intégr.	J(Hz)	Structure
3	6,93	t	1H	J ³⁻⁴ =4,1	
4 - 6	2,43	m	4H	/	
5	1,99	m	2H	/	
7	4,58	qdd	1H	J ⁷⁻⁸ =6,5 ; J ⁷⁻³ =1,0 ; J ⁷⁻⁹ =1,0	
8	1,34	d	3H	J ⁸⁻⁷ =6,5	
9	2,64	s	1H	/	

Analyse RMN ¹³ C (75MHz)		Analyse IR	
¹³ C	δ(ppm)	Liaisons	cm ⁻¹
1	200,4	st OH	3440
2	141,8	st CH oléph. et aliph.	2871, 2933
3	144,8	st C=O et C=C conj.	1665, 1655
4	25,4		
5	22,4		
6	38,4		
7	65,9		
8	21,8		
		Numéro de cas	
		[67720-34-7]	

Masse (EI) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)	
Identification	%, masse
MM + 1	10%, 141
MM	45%, 140
MM - CH ₃	100%, 125
MM - H ₂ O	10%, 122

1-(6-oxo-1-cyclohexen-1-yl)ethyl acetate**Formule brute :** $C_{10}H_{14}O_3$ **M.M. =** 182,152**Aspect physique :** Liquide huileux jaunâtre**Réaction :****Données numériques :**

Composé	Origine	M.M.	d	Quantité	Moles	Eq
	Synthétisé	140,18	/	0,510 g	$3,64 \cdot 10^{-3}$	1
$CH_3COOCOCH_3$	Acros 98%	102,09	1,087	0,558 g ; 0,513 ml	$5,36 \cdot 10^{-3}$	1,5
$Sc(OTf)_3$	Aldrich 99%, 0,0203 M/ CH_3CN	492,16	/	1,786 ml	$3,57 \cdot 10^{-5}$	0,01
CH_3CN	Fluka P.A., Distillé CaH_2	41,05	0,786	15 ml	/	/
T° : T.A.	t. : 1 h					

Mode opératoire :

Le matériel utilisé est constitué d'un ballon monocol de 25 ml séché à la flamme et placé sous atmosphère d'argon. Le réactif 2-(1-hydroxyethyl)-2-cyclohexen-1-one **407** (0,510 g ; $3,64 \cdot 10^{-3}$ moles) et l'anhydride acétique (0,513 ml ; $5,36 \cdot 10^{-3}$ moles) sont placés en mélange dans 15 ml d'acétonitrile, sous agitation vigoureuse, à température ambiante. La solution de triflate de scandium (1,786 ml d'une solution 0,0203M dans CH_3CN) est additionnée en une fois sous forte agitation à température ambiante. L'agitation est maintenue durant une heure.

Le mélange réactionnel est dilué par 150 ml de diéthyléther et lavé 3 fois par 50 ml d'une solution aqueuse saturée en bicarbonate de sodium ($NaHCO_3$). Les phases aqueuses rassemblées sont extraites trois fois par 100 ml de diéthyléther. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium ($MgSO_4$) et le solvant est distillé sous pression réduite.

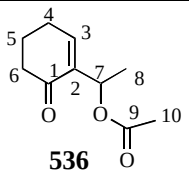
Après purification, 0,661 g de produit 1-(6-Oxo-1-cyclohexen-1-yl)ethyl acetate **536** sont isolés, soit 100% de rendement.

Purification : Chromatographie à pression moyenne sur silice flash

Solvant : AE/EP 1/3

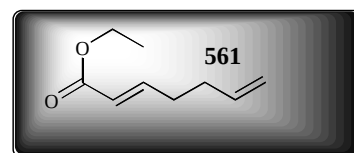
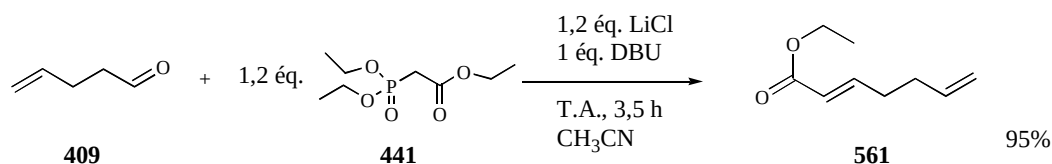
Rf : 0,30 dans AE/EP 1/3

Analyses spectroscopiques :

Analyse RMN ¹ H (300MHz, CDCl ₃)					
1H	δ(ppm)	mult.	Intégr.	J(Hz)	Structure
3	6,94	t	1H	J ³⁻⁴ =4,1	 536
4-6	2,42	m	4H	/	
5	2,00	m	2H	/	
7	5,72	qd	1H	J ⁷⁻⁸ =6,5 ; J ⁷⁻³ =0,9	
8	1,33	d	3H	J ⁸⁻⁷ =6,7	
10	2,06	s	3H	/	

Analyse RMN ¹³ C (75MHz)		Analyse IR	
¹³ C	δ(ppm)	Liaisons	cm ⁻¹
1	197,0	st CH oléph. et aliph.	2987, 2935, 2872
2	139,3	st C=O	1745
3	144,3	st C=C conj. et st C=O conj.	1671
4	25,4		
5	22,3		
6	38,2		
7	66,8		
8	20,1		
9	169,4		
10	20,9		
		Numéro de CAS :	
		[78344-00-0]	

Masse (CI) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)	
Identification	%, masse
MM + 1	75%, 183

Ethyl (2E)-2,6-heptadienoate**Formule brute :** $C_9H_{14}O_2$ **M.M. =** 154,21**Aspect physique :** Liquide incolore**Réaction :****Données numériques :**

Composé	Origine	M.M.	d	Quantité	Moles	Eq
	Synthétisé	84,12	/	2,5 g	$2,98 \cdot 10^{-2}$	1
	Janssen Chemica 96%	224,19	1,13	8g ; 7,1ml	$3,57 \cdot 10^{-2}$	1,2
LiCl	Aldrich, séché 10^{-2} mm Hg	42,39	/	1,5 g	$3,57 \cdot 10^{-2}$	1,2
DBU	Acros 98%	152,24	1,018	4,5 g, 4,5 ml	$2,98 \cdot 10^{-2}$	1
CH ₃ CN	Distillé CaH ₂	41,05	0,786	250 ml	/	/
T° : T.A.	t. : 3,5h					

Mode opératoire :

Le matériel utilisé est constitué d'un ballon de 500 ml séché à la flamme et placé sous atmosphère d'argon. Le chlorure de lithium (1,5 g ; $3,57 \cdot 10^{-2}$ mole) est ajouté aux 250 ml d'acétonitrile à température ambiante et sous agitation. Le chlorure de lithium reste en suspension dans l'acétonitrile. Ensuite le triéthylphosphonoacétate **441** (7,1 ml ; $3,57 \cdot 10^{-2}$ mole) et le 1,8-dibicycloaza[4.3.0]undéc-7-ène (4,5 ml ; $2,98 \cdot 10^{-2}$ mole) sont additionnés en une fois. Lorsque les additions sont terminées, la solution est limpide. Le penténal **409** (2,5 g ; $2,98 \cdot 10^{-2}$ mole) est ajouté en dernier lieu à ce mélange. Quinze minutes après l'ajout du penténal, la solution se trouble et un précipité blanc se forme. Afin de favoriser la précipitation de ce sel, une dilution trop importante de la solution est à éviter. Le tout est agité sous argon à température ambiante durant 3,5h.

Sont ajoutés pour traiter le mélange réactionnel : 150 ml d'eau ainsi que 300 ml de dichlorométhane. La solution est de nouveau limpide. Les phases aqueuses et organiques sont séparées. La phase organique est lavée quatre fois avec 150 ml d'eau. Ensuite, cette phase aqueuse est extraite quatre fois avec 250 ml de dichlorométhane. La phase organique est séchée sur MgSO₄ et le solvant est évaporé à 30°C sous pression réduite.

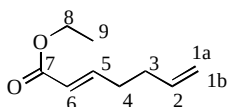
Après purification, 4,38 g d' Ethyl (2E)-2,6-heptadienoate **561** sont isolés, soit un rendement de 95 %.

Purification : Chromatographie à pression moyenne sur silice flash

Solvant : AE/EP 1/6

Rf : 0,68 dans AE/EP 1/6

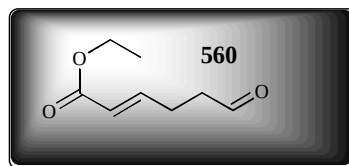
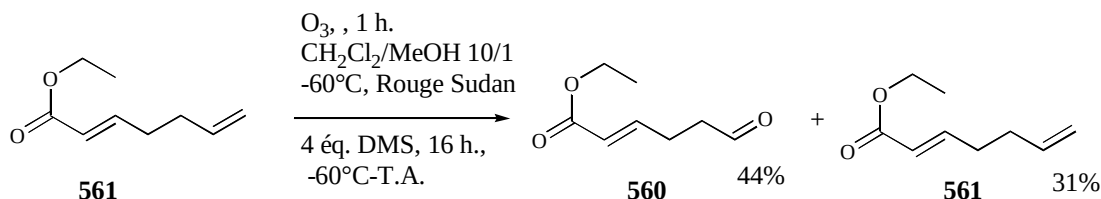
Analyses spectroscopiques :

Analyse RMN ¹ H (300MHz, CDCl ₃)					
1H	δ(ppm)	mult.	Intégr.	J(Hz)	Structure
1a	5,05	dm	1H	J ^{1a-2} =17,1	 561
1b	5,01	dm	1H	J ^{1b-2} =10,1	
2	5,81	ddt	1H	J ^{2-1a} =16,9; J ^{2-1b} =10,3; J ²⁻³ =6,2	
3	2,23	m	2H	/	
4	2,30	m	2H	/	
5	6,96	dt	1H	J ⁵⁻⁶ =15,6; J ⁵⁻⁴ =6,4	
6	5,84	dm	1H	J ⁶⁻⁵ =15,6	
8	4,18	q	2H	J ⁸⁻⁹ =7,1	
9	1,29	t	3H	J ⁹⁻⁸ =7,1	

Analyse RMN ¹³ C (75MHz)		Analyse IR	
¹³ C	δ(ppm)	Liaisons	cm ⁻¹
1	115,5	st CH ₂ oléph.	3080
2	121,7	st CH oléph. et aliph.	2981, 2933, 2850
3 - 4	31,4 - 32,0	st C=O	1723
5	148,1	st C=C conj.	1656
6	137,0	st C=C	1642
7	166,5	Analyse élémentaire	
8	60,1	% calculé	% mesuré et Δ
9	14,2	C : 70,10 H : 9,15	C : 70,38 Δ = 0,28 H : 9,33 Δ = 0,18

Masse (EI) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)	
Identification	%, masse
Dimère = 2MM + 1	100%, 309
2MM - OCH ₂ CH ₃	17%, 263
MM + 1 (autoionisation chimique)	75%, 155
MM - OCH ₂ CH ₃ CH ₂ CHCH ₂ CH ₂ CHCHCO+	9%, 109

G.C.	
Condition d'élution	Temps de rétention (min.)
80°C / 1' // 10° / 1' - 290°	8,09

Ethyl (E)-6-oxo-2-hexenoate**Formule brute :** $C_8H_{12}O_3$ **M.M. =** 156,18**Aspect physique :** Liquide incolore**Réaction :****Données numériques :**

Composé	Origine	M.M.	d	Quantité	Moles	Eq
	Synthétisé	154,21	/	7,194 g	$4,67 \cdot 10^{-2}$	1
O_3	Produit par ozonolyseur au minimum pendant 60 min. avec un débit $O_2=0,6l/min.$					
MeOH	Fluka, P.A. ; Distillé Na	32,04	0,791	100 ml	/	/
CH_2Cl_2	Fluka, P.A. ; Distillé CaH_2	84,93	1,325	1000 ml	/	/
Rouge Sudan	Janssen Chemica	379,46	/	traces	/	/
DMS	Aldrich, 98%	62,13	0,846	11,61 g ; 13,72 ml	$18,6810^{-2}$	4
$T^\circ : -60^\circ C$	t. : 1h.					

Mode opératoire :

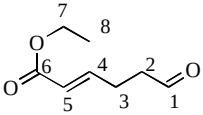
Le matériel utilisé est constitué d'un ballon tricol de 2 L séché au four et placé sous atmosphère d'argon. Le rouge sudan est ajouté aux 7,19 g (0,0467 moles) d'Ethyl (2E)-2,6-heptadienoate **561** en solution dans le mélange 10 / 1 dichlorométhane / méthanol (1100 ml). Le colorant donne une couleur fuchsia à la solution. Le tout est agité 1 h à $-60^\circ C$ (bain isopropanol / carboglace) sous un flux d'ozone créé par un arc électrique sur un courant d'oxygène de 0,6 L / min.. Après 1 h, la coloration fuchsia disparaît et le traitement est effectué.

La solution, toujours sous agitation à $-60^\circ C$, est alors soumise à un flux d'argon durant 20 min. afin d'éliminer l'oxygène en solution. Ensuite, le diméthylsulfure (13,72 ml ; 0,19 moles) est additionné en une fois, le courant d'argon supprimé et la température remonte de $-60^\circ C$ à $20^\circ C$ en 16h. Enfin, le solvant est évaporé sous pression réduite.

Après purification, 3,21 g de produit Ethyl (E)-6-oxo-2-hexenoate **560** sont isolés, soit un rendement de 44% et 2,16 g de réactif Ethyl (2E)-2,6-heptadienoate **561** sont récupérés, soit 31% de la quantité introduite.

Purification : Chromatographie à pression moyenne sur silice flash
 Solvant à gradient d'élution : AE/EP 1/10, 1/8, 1/5, 1/2
 Rf : 0,20 dans AE/EP 1/5

Analyses spectroscopiques :

Analyse RMN ¹ H (300MHz, CDCl ₃)					
1H	δ(ppm)	mult.	Intégr.	J(Hz)	Structure
1	9,81	t	1H	J ¹⁻² =1,0	 560
2	2,66	td	2H	J ²⁻³ =6,9 ; J ²⁻¹ =1,0	
3	2,55	tdd	2H	J ³⁻² =6,9 ; J ³⁻⁴ =6,7 ; J ³⁻⁵ =1,5	
4	6,94	dt	1H	J ⁴⁻³ =6,6 ; J ⁴⁻⁵ =15,7	
5	5,86	dt	1H	J ⁵⁻⁴ =15,7 ; J ⁵⁻³ =1,5	
7	4,18	q	2H	J ⁷⁻⁸ =7,1	
8	1,28	t	3H	J ⁸⁻⁷ =7,1	

L'attribution des signaux du spectre RMN¹H fut déterminée par spectre COSY.

Analyse RMN ¹³ C (75MHz)		Analyse IR		
¹³ C	δ(ppm)	Liaisons	cm ⁻¹	
1	200,2	st CH oléph. et aliph.	2983, 2905, 2832, 2728	
2	41,7	st C=O	1720	
3	24,3	st C=C conj. et st C=O conj.	1656	
4	146,2	Masse haute résolution		
5	122,4	Masse Calculée	Masse réelle	Δ
6	166,1	156,0786	156,0802	10 ppm
7	60,2			
8	14,1			

L'attribution des signaux du spectre RMN¹³C fut déterminée par spectre HETCOR.

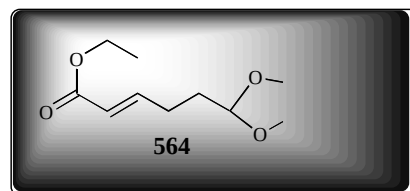
Masse (EI) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)	
Identification	%, masse
MM+1	24%, 157
MM	15%, 156
MM-CH ₂ CH ₂	35%, 128
MM-HCO	55%, 127
MM-CH ₃ CH ₂ O	100%, 111
MM-HCO-CH ₂ CH ₂	62%, 99
MM-CH ₃ CH ₂ O-CO	76%, 83

Ethyl (E)-6,6-dimethoxy-2-hexenoate

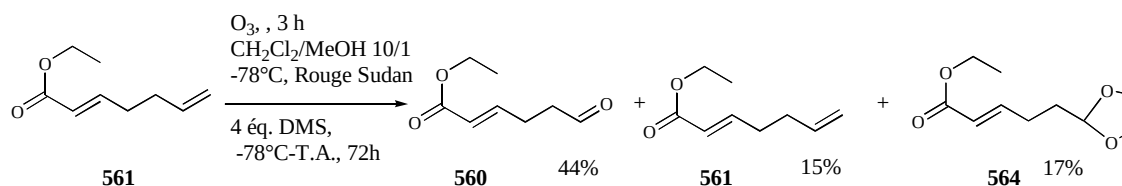
Formule brute : $C_{10}H_{18}O_4$

M.M. = 202,248

Aspect physique : Liquide incolore



Réaction :



Données numériques :

Composé	Origine	M.M.	d	Quantité	Moles	Eq
	Synthétisé	154,21	/	8,10 g	$5,25 \cdot 10^{-2}$	1
O ₃	Produit par ozonolyseur au minimum pendant 180 min. avec un débit O ₂ =0,6l/min.					
MeOH	Fluka, P.A. ; Distillé Na	32,04	0,791	120 ml	/	/
CH ₂ Cl ₂	Fluka, P.A. ; Distillé CaH ₂	84,93	1,325	1200 ml	/	/
Rouge Sudan	Janssen Chemica	379,46	/	0,1 ml solution saturée dans MeOH	/	/
DMS	Aldrich, 98%	62,13	0,846	13,047 g, 15,42 ml	$21,0 \cdot 10^{-2}$	4
T° : -78°C	t. : 3h. - 72h					

Mode opératoire :

Le matériel utilisé est constitué d'un ballon tricol de 2 L séché au four et placé sous atmosphère d'argon. Le rouge sudan (0,1 ml d'une solution saturée dans le méthanol) est ajouté aux 8,10 g (0,0525 moles) d'Ethyl (2E)-2,6-heptadienoate **561** en solution dans le mélange 10 / 1 dichlorométhane / méthanol (1400 ml). Le colorant donne une couleur fuchsia à la solution. Le tout est agité 3 h à -78°C (bain isopropanol/carboglace) sous un flux d'ozone créé par un arc électrique sur un courant d'oxygène de 0,6 L / min.. Après 3 h, la coloration fuchsia disparaît et le traitement est effectué.

La solution, toujours sous agitation à -78°C, est alors soumise à un flux d'argon durant 20 min. afin d'éliminer l'oxygène en solution. Ensuite, le diméthylsulfure (15,42 ml ; 0,21 moles) est additionné en une fois, le courant d'argon supprimé et la température remonte de -78°C à 20°C. L'agitation est maintenue à température ambiante durant 72h avant d'évaporer le solvant sous pression réduite.

Après purification, 3,88 g de produit Ethyl (E)-6-oxo-2-hexenoate **560** sont isolés, soit un rendement de 44% ainsi que 1,81 g de produit Ethyl (E)-6,6-dimethoxy-2-hexenoate **564**, soit un rendement de 17% et 1,21 g de réactif Ethyl (2E)-2,6-heptadienoate **561** sont récupérés, soit 15% de la quantité introduite.

Purification : Chromatographie à pression moyenne sur silice flash
 Solvant à gradient d'élution : AE/EP 1/10, 1/8, 1/5, 1/2
 Rf : 0,20 dans AE/EP 1/5

Analyses spectroscopiques :

Analyse RMN ¹ H (300MHz, CDCl ₃)					
1H	δ(ppm)	mult.	Intégr.	J(Hz)	Structure
1	3,33	s	6H	/	564
2	4,38	t	1H	J ²⁻³ =5,6	
3	1,76	td	2H	J ³⁻⁴ =8,0 ; J ³⁻² =5,8	
4	2,27	tdd	2H	J ⁴⁻³ =8,2 ; J ⁴⁻⁵ =6,9 ; J ⁴⁻⁶ =1,6	
5	6,97	dt	1H	J ⁵⁻⁶ =15,6 ; J ⁵⁻⁴ =6,9	
6	5,84	dt	1H	J ⁶⁻⁵ =15,6 ; J ⁶⁻⁴ =1,6	
8	4,19	q	2H	J ⁸⁻⁹ =7,1	
9	1,29	t	3H	J ⁹⁻⁸ =7,1	

Analyse RMN ¹³ C (75MHz)		Analyse IR		
¹³ C	δ(ppm)	Liaisons	cm ⁻¹	
1	52,4 - 52,3	st CH ₂ oléph.	3013	
2	103,2	st CH oléph. et aliph.	2831, 2983, 2968, 2938	
3	30,5	st C=O	1721,0	
4	26,9	st C=C conj.	1655,6	
5	147,7	Masse Haute Résolution (autoCI : MM-1)		
6	121,3	Masse calculée	Masse réelle	Δ
7	165,9	201,112684	201,112646	0,2 ppm
8	59,6			
9	13,8			

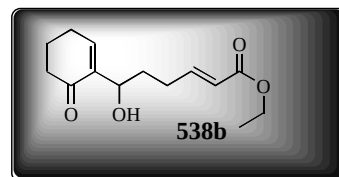
Masse (EI) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)	
Identification	%, masse
MM - OCH ₃	80%, 171
MM - OCH ₂ CH ₃	10%, 157
CH ₃ OC ₅ H ₆	80%, 97
(CH ₃ O) ₂ CH	100%, 75
Masse (CI +) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)	
MM - OCH ₃	100%, 171
Masse (CI -) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)	
MM - 1	100%, 201
MM - OCH ₃	60%, 171

Ethyl (E)-6-hydroxy-6-(6-oxo-1-cyclohexen-1-yl)-2-hexenoate

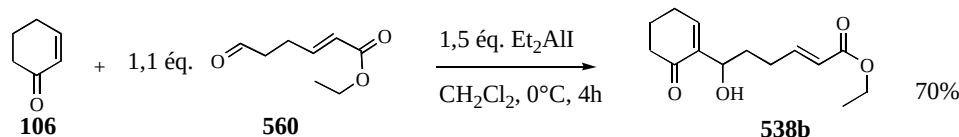
Formule brute : $C_{14}H_{20}O_4$

M.M. = 252,31

Aspect physique : Huile jaunâtre



Réaction :



Données numériques :

Composé	Origine	M.M.	d	Quantité	Moles	Eq
	Acros 97%	96,13	0,993	1,401 g, 1,41 ml	$1,46 \cdot 10^{-2}$	1
	Synthétisé et séché à 10^{-2} mmHg	156	/	2,500 g	$1,60 \cdot 10^{-2}$	1,1
Et_2AlI	Albermarle S.A.	212,01	/	2,90 ml	$2,19 \cdot 10^{-2}$	1,5
CH_2Cl_2	Fluka p.a. Distillé CaH_2	84,93	1,325	150 ml	/	/
$T^\circ : 0^\circ C$	t. : 4h					

Mode opératoire :

Le matériel utilisé est constitué d'un ballon bicol de 250 ml surmonté d'un vigreux, d'un septum et d'un robinet pour ballon d'argon. L'ensemble est séché dans un four et placé sous atmosphère d'argon. Le dichlorométhane (150 ml), l'Ethyl (E)-6-oxo-2-hexenoate **560** (2,50 g ; $1,60 \cdot 10^{-2}$ moles) et la cyclohexénone **106** (1,41 ml ; $1,46 \cdot 10^{-2}$ moles) sont placés dans le ballon à $0^\circ C$ et sous agitation. Après 15 minutes, l'iodure de diéthylaluminium (2,90 ml ; $2,19 \cdot 10^{-2}$ moles) est additionné en goutte à goutte rapide. La solution est agitée sous argon à $0^\circ C$ pendant 4h avant d'effectuer le traitement.

Un volume de 250 ml de dichlorométhane préalablement refroidi à $0^\circ C$ est ajouté par petites portions au mélange réactionnel maintenu à $0^\circ C$. Ensuite, 60 ml d'une solution aqueuse d'HCl (1M), refroidie à $0^\circ C$, sont additionnés en goutte à goutte lent. Les phases sont séparées et la phase organique est lavée deux fois avec 60 ml d'une solution de HCl (1M). La phase aqueuse est abondamment extraite au dichlorométhane, trois fois 250 ml. La phase organique est lavée une fois avec 300 ml d'une solution aqueuse saturée en chlorure de sodium. La nouvelle phase aqueuse est extraite abondamment au dichlorométhane (trois fois 250 ml). La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium et le solvant est évaporé à $30^\circ C$ sous pression réduite. La cyclohexénone est supprimée par évaporation à basse pression, 10h sous un vide de 10^{-1} mm de Hg.

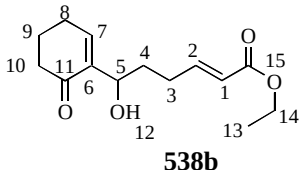
Après purification, 2,573 g d'Ethyl (E)-6-hydroxy-6-(6-oxo-1-cyclohexen-1-yl)-2-hexenoate **538b** sont isolés, soit un rendement de 70%.

Purification : Chromatographie à pression moyenne sur silice flash

Solvant : AE/EP 1/2

Rf : 0,12 dans AE/EP 1/2

Analyses spectroscopiques :

Analyse RMN ¹ H (300MHz, CDCl ₃)					
1H	δ(ppm)	mult.	Intégr.	J(Hz)	Structure
1	5,84	dt	1H	J ¹⁻² =15,6 ; J ¹⁻³ =1,6	 538b
2	6,97	dt	1H	J ²⁻¹ =15,7 ; J ²⁻³ =6,9	
3	2,25	m	2H	/	
4	1,79	m	2H	/	
5	4,31	td	1H	J ⁵⁻⁴ =7,5 ; J ⁵⁻¹² =5,4	
7	6,89	t	1H	J ⁷⁻⁸ =4,0	
8 - 10	2,34 à 2,48	m	4H	/	
9	1,99	m	2H	/	
12	2,98	d	1H	J ¹²⁻⁵ =5,4	
13	1,28	t	3H	J ¹³⁻¹⁴ =7,1	
14	4,18	q	2H	J ¹⁴⁻¹³ =7,2	

Analyse RMN ¹³ C (75MHz)		Analyse IR	
¹³ C	δ(ppm)	Liaisons	cm ⁻¹
1	121,6	st O-H	3435
2	148,4	st CH oléph. et aliph.	2931
3	28,6	st C=O	1716
4	34,3	st C=C conj.	1668
5	70,9		
6	140,4		
7	146,2		
8	25,7		
9	22,5		
10	38,6		
11	200,6		
13	14,23	Analyse élémentaire	
14	60,1	% calculé	% mesuré et Δ
15	166,6	C : 66,65 H : 7,99	C : 66,41 Δ = 0,24 H : 8,21 Δ = 0,22

Masse (EI) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)	
Identification	%, masse
MM	<5 %, 252
MM- H ₂ O	10 %, 234
MM- H ₂ O -OCH ₂ CH ₃	20 %, 189
C ₆ H ₇ OCHOH	100 %, 125

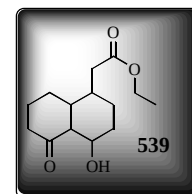
G.C.	
Condition d'élution	Temps de rétention (min.)
2' 180°C // 10°/1'-290°C	10,94

Ethyl 2-(4-hydroxy-5-oxodecahydro-1-naphthalenyl)acetate

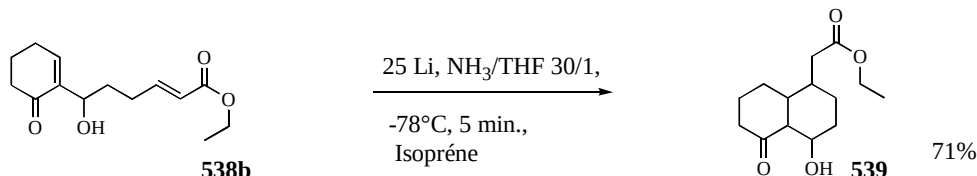
Formule brute : $C_{14}H_{22}O_4$

M.M. = 254,322

Aspect physique : Huile incolore



Réaction :



Données numériques :

Composé	Origine	M.M.	d	Quantité	Moles	Eq
	Synthétisé	252,31	/	0,160 g	$6,35 \cdot 10^{-4}$	1
Li	Aldrich 99,9%, fil 3,2 mm de diamètre, 0,01% de Na	6,94	/	0,110 g	$1,58 \cdot 10^{-2}$	25
NH ₃		17,03	/	350 ml	/	/
Isoprène	Janssen 99,9%	68,12	0,681	4 ml	$3,16 \cdot 10^{-2}$	50
THF	Fluka, P.A., séché sur Na	72,11	0,889	10 ml	/	/
T° : -78°C	t. : 5 min.					

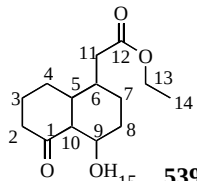
Mode opératoire :

Le matériel utilisé est constitué d'un ballon tricol de 500 ml surmonté d'un condensateur à carboglace fermé d'un tube dessiccant au KOH suivi d'un dessiccateur au CaCl₂, d'un robinet et d'un septum. Chaque emboîtement est protégé par du papier parafilm. L'agitation est assurée manuellement (aucune puce magnétique n'est introduite). L'ensemble du matériel est séché au four et à la flamme. Le Lithium (0,110 g ; $1,58 \cdot 10^{-2}$ moles) est rincé au THF, pesé dans l'huile et rincé de nouveau au THF juste avant son introduction dans 5 ml de THF placé sous atmosphère d'argon dans le ballon réactionnel. Les 350 ml de NH₃ sont condensés, par l'intermédiaire d'un tube au KOH, sur le mélange Lithium / THF porté à -78°C (bain :acétone / carboglace). L'Ethyl (E)-6-hydroxy-6-(6-oxo-1-cyclohexen-1-yl)-2-hexenoate **538b** (0,160 g ; $6,35 \cdot 10^{-4}$ moles) dissous dans 5 ml de THF sec est additionné en goutte à goutte rapide au mélange Li / NH₃ à -78°C. La solution reste bien bleue à la fin de l'addition. L'agitation est maintenue cinq minutes, à -78°C, (La coloration bleue intense ne doit pas varier. Toute modification de couleur doit être immédiatement suivie de l'addition de l'isoprène) avant d'ajouter 4 ml d'isoprène. Cette addition est directement suivie du traitement.

L'addition de l'isoprène provoquant une décoloration de la solution qui passe du bleu au blanc est immédiatement suivie par l'addition de 10 ml d'une solution aqueuse saturée en NH₄Cl. Le bain de carboglace est supprimé et le NH₃ s'évapore doucement, la solution est alors de coloration rosée. Après plusieurs heures, 25 ml d'éther sont ajoutés. Les phases sont séparées et la phase aqueuse est lavée quatre fois avec 40 ml d'éther. La phase organique est séchée sur Na₂SO₄ et le solvant est évaporé sous pression réduite.

Une quantité de 0,115 g d'Ethyl 2-(4-hydroxy-5-oxodecahydro-1-naphthalenyl)acetate **539** est alors isolée sous forme d'un mélange constitué de trois isomères majoritaires dans un rapport 3 / 3 / 2 et de trois isomères minoritaires.

Analyses spectroscopiques :

Analyse RMN ¹ H (300MHz, CDCl ₃)					
1H	δ(ppm)	mult.	Intégr.	J(Hz)	Structure
2-3-4-5-6-7-8-10-11	1,30 à 2,50	m	15H	/	6 diastéréoisomères 
9	3,55 à 3,95	m	1H	/	
13	4,13	q	2H	J ¹³⁻¹⁴ =7,2	
14	1,26	t	3H	J ¹⁴⁻¹³ =7,2	

Analyse RMN ¹³ C (75MHz)		Analyse IR		
¹³ C	δ(ppm) (3 isomères majoritaires)	Liaisons	cm ⁻¹	
1	214,6	st O-H	3445	
2	41,7 - 41,6 - 42,0	st C=O	1754, 1699	
3	25,9 - 25,8 - 25,6	st CH aliph.	2935, 2868	
4-7-8	31,9 - 31,8 - 29,8 - 29,1 - 28,8 - 27,2 - 26,8 - 29,6 - 29,0 - 26,0			
5	47,1 - 46,5 - 45,3			
6	39,6 - 39,5 - 41,5			
9	68,8 - 68,7 - 69,6			
10	61,5 - 61,0 - 63,7	Masse haute résolution		
11	38,6 - 35,8 - 35,4	Masse Calculée	Masse réelle	Δ
12	172,5	254,151809	254,152616	3,1 ppm
13	60,4 - 60,2 - 60,3			
14	114,2			

Masse (EI) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)	
Identification	%, masse
MM	<5%, 254
MM - H ₂ O	10%, 236
MM - C ₂ H ₅ O	5%, 209
Masse (CI) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)	
MM + 1	20%, 255
MM + 1 - H ₂ O	100%, 237
MM + 1 - 2H ₂ O - C ₄ H ₈ O ₂ Mc Laferty	10%, 131

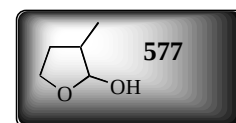
G.C. (identification des pics par GC/MS)	
Condition d'élution	Temps de rétention
180°C / 2' // 10° / 1' - 290°	9,22 (30%)
	9,25 (5%)
	9,48 (29%)
	9,66 (20%)
	9,82 (7%)
	9,96 (4%)

3-Methyltetrahydro-2-furanol

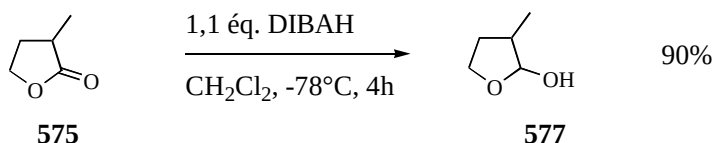
Formule brute : $C_5H_{10}O_2$

M.M. = 102,132

Aspect physique : Liquide incolore



Réaction :



Données numériques :

Composé	Origine	M.M.	d	Quantité	Moles	Eq
	Aldrich 98%	100,12	1,063	4,8 ml	$4,99 \cdot 10^{-2}$	1
DIBAH	Aldrich, 1,5M dans le Toluène	1,5 M	/	36,6 ml	$5,49 \cdot 10^{-2}$	1,1
CH_2Cl_2	Fluka p.a., Distillé CaH_2	84,93	1,325	500 ml		
MeOH	Fluka p.a.	32,04	0,791	4 ml		
$T^\circ : -78^\circ C$	t. : 4 h					

Mode opératoire :

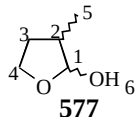
Le matériel utilisé est constitué d'un ballon bicol de 1 L surmonté d'un septum et d'une ampoule à addition fermée par un ballon d'argon. Le tout est séché à la flamme et placé sous atmosphère d'argon avant d'y additionner 500 ml de dichlorométhane et la 3-methyldihydro-2(3H)-furanone 575 (4,8 ml ; $4,99 \cdot 10^{-2}$ moles) dans un bain d'acétone et de carboglace à $-78^\circ C$. Après 20 minutes d'agitation à $-78^\circ C$, le DIBAH (36,6 ml de solution 1,5 M dans le toluène ; $5,49 \cdot 10^{-2}$ moles), placé dans l'ampoule à addition est ajouté sous agitation vigoureuse, au goutte à goutte. Le temps d'addition est de $\pm 1h30$. Le mélange est maintenu 1 h à $-78^\circ C$ sous forte agitation avant d'effectuer le traitement.

Un volume de 4 ml de méthanol est ajouté en une fois au mélange réactionnel à $-78^\circ C$ et sous agitation. 15 minutes plus tard, 10 g de célite et 10 g de KF sont additionnés dans les mêmes conditions. Le milieu réactionnel remonte à $0^\circ C$ avant d'additionner 20 gr de glace. L'agitation est maintenue 15 minutes avant de sécher sur Na_2SO_4 , de laisser remonter le milieu à température ambiante et de filtrer sur une mince couche de silice (1 cm). Le précipité est rincé abondamment, par environ 4 L de dichlorométhane. Après séchage sur $MgSO_4$, le solvant est évaporé sous pression réduite à $30^\circ C$.

Après purification par chromatographie sur silice flash, 4,58 g de 3-Methyltetrahydro-2-furanol 577 sont isolés, soit un rendement de 90 %.

Purification : Chromatographie à pression moyenne sur silice flash
 Solvant : AE/EP 1/2
 Rf : 0,52 dans AE/EP 1/1

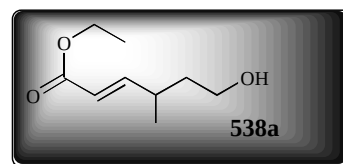
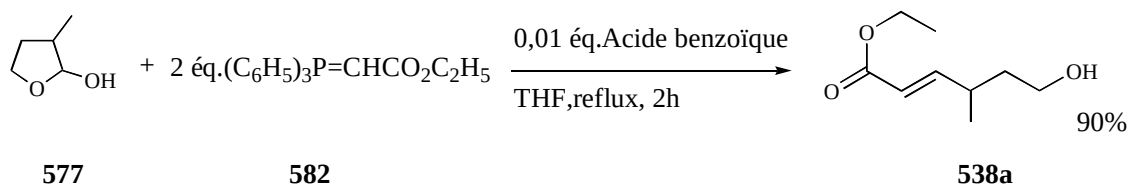
Analyses spectroscopiques :

Analyse RMN ¹ H (300MHz, CDCl ₃)					
1H	δ(ppm)	mult.	Intégr	J(Hz)	Structure
1	5,27 - 5,10	dd - dd	1H	J ¹⁻² =4,0 ; J ¹⁻⁶ =4,0 - J ¹⁻² =1,5 ; J ¹⁻⁶ =1,4	2 isomères  577
2	2,18	m	1H	/	
3	1,41 à 2,39	4m	2H	/	
4	3,79 à 4,10	m	2H	/	
5	1,04 - 1,09	d - d	3H	J ⁵⁻² =6,8 et J ⁵⁻² =7,0	

Analyse RMN ¹³ C (75MHz)		Analyse IR	
¹³ C	δ(ppm)	Liaisons	cm ⁻¹
1	98,3 et 103,4	st OH	3394
2	37,9 et 39,7	st CH aliph.	2964, 2890
3	30,1 et 31,1		
4	66,0 et 66,3		
5	12,3 et 16,6		
		Numéro de CAS	
		[64833-77-8]	

L'attribution des signaux du spectre RMN¹³C fut déterminée par spectre HETCOR.

Masse (CI) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)	
Identification	%, masse
MM + 1	10%, 103
MM - 1	100%, 101
MM + 1 - H ₂ O	100%, 85

Ethyl (E)-6-hydroxy-4-methyl-2-hexenoate**Formule brute :** $C_9H_{16}O_3$ **M.M. =** 172,222**Aspect physique :** Liquide incolore**Réaction :****Données numériques :**

Composé	Origine	M.M.	Quantité	Moles	Eq
	Synthétisé	102,13	0,850 g	$8,33 \cdot 10^{-3}$	1
$(C_6H_5)_3P=CHCO_2C_2H_5$	Aldrich 95% ou synthétisé	348,38	5,900 g	$16,94 \cdot 10^{-3}$	2
Acide Benzoïque	Aldrich	122,12	0,010 g	$8,20 \cdot 10^{-5}$	0,01
THF	Fluka P.A., Distillé sur Na	72,11	6 ml	/	/
T° : 67°C	t. : 2h				

Mode opératoire :

Le matériel utilisé est constitué d'un ballon monocol de 25 ml séché à la flamme et placé sous atmosphère d'argon. Le mélange de 3-méthyltetrahydro-2-furanol **577** (0,800 g ; $8,33 \cdot 10^{-3}$ moles) et le $(C_6H_5)_3P=CHCO_2C_2H_5$ **582** (5,900 g ; $16,94 \cdot 10^{-3}$ moles) sont dilués dans 6ml de tétrahydrofurane sous agitation vigoureuse. Le milieu réactionnel est chauffé au reflux durant deux heures. Le mélange brut est ensuite refroidi à température ambiante et dilué par 20 ml d'éther avant d'être filtré sur une couche de célite (1 cm) surmontée d'une couche de silice afin d'éliminer le sel. Le filtrat est ensuite placé à 0°C durant douze heure avant d'être filtré à nouveau. Le solvant est ensuite éliminé sous pression réduite et le résidu est purifié sur gel de silice. Après purification, 1,290 g de produit Ethyl (E)-6-hydroxy-4-methyl-2-hexenoate **538a** sont isolés, soit un rendement de 90%.

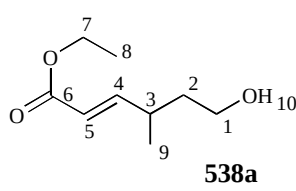
Purification :

Chromatographie à pression moyenne sur silice flash

Solvant : AE/EP 1/1

Rf : 0,49 dans AE/EP 1/1

Analyses spectroscopiques :

Analyse RMN ¹ H (300MHz, CDCl ₃)					
1H	δ(ppm)	mult.	Intégr.	J(Hz)	Structure
1	3,65	td	2H	J ¹⁻² =6,7 ; J=1,9	 538a
2	1,64	dt	2H	J ²⁻³ =6,9 ; J ²⁻¹ =6,9	
3	2,52	qtd	1H	J ³⁻⁹ =7,1 ; J ³⁻² =7,1 ; J ³⁻⁴ =7,1	
4	6,87	dd	1H	J ⁴⁻⁵ =15,3 ; J ⁴⁻³ =7,5	
5	5,82	d	1H	J ⁵⁻⁴ =15,3	
7	4,19	q	2H	J ⁷⁻⁸ =7,1	
8	1,29	t	3H	J ⁸⁻⁷ =7,1	
9	1,09	d	3H	J ⁹⁻³ =7,3	

Analyse RMN ¹³ C (75MHz)		Analyse IR	
¹³ C	δ(ppm)	Liaisons	cm ⁻¹
1 et 7	60,1 et 60,2	st OH	3421
2	38,4	st CH oléph. et aliph.	2963, 2932, 2875
3	32,9	st C=O et C=C conj.	1718, 1696, 1648
4	153,8		
5	119,8		
6	166,8		
8	14,1	Numéro de CAS :	
9	19,2	[119880-19-2]	

Masse (EI) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)	
Identification	%, masse
MM	20%, 172
MM - H ₂ O	10%, 154
MM - C ₂ H ₅ O	70%, 127
MM - CH ₃ CH ₂ OH	100%, 126
C ₆ H ₁₁ O	45%, 99
C ₆ H ₉	80%, 81

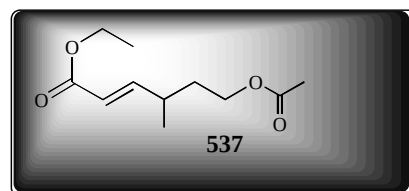
G.C.	
Condition d'élution	Temps de rétention (min.)
150°C / 0' // 10° / 1' - 290°	4,35

Ethyl (E)-5-(acetyloxy)-4-methyl-2-pentenoate

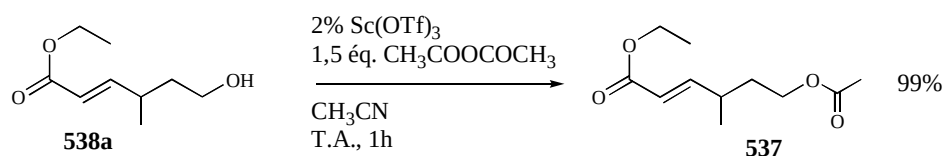
Formule brute : $C_{11}H_{18}O_4$

M.M. = 214,232

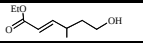
Aspect physique : Liquide incolore



Réaction :



Données numériques :

Composé	Origine	M.M.	d	Quantité	Moles	Eq
	Synthétisé	172,22	/	0,153 g	$8,89 \cdot 10^{-4}$	1
$CH_3COOCOCH_3$	Acros 98%	102,09	1,087	0,136 g ; 0,125 ml	$1,31 \cdot 10^{-3}$	1,5
$Sc(OTf)_3$	Aldrich 99%, 0,0203 M/ CH_3CN	492,16	/	0,872 ml	$1,74 \cdot 10^{-5}$	0,02
CH_3CN	Fluka P.A., Distillé CaH_2	41,05	0,786	5 ml	/	/
T° : T.A.	t. : 1,5 h					

Mode opératoire :

Le matériel utilisé est constitué d'un ballon monocol de 25 ml séché à la flamme et placé sous atmosphère d'argon. Le composé Ethyl (E)-6-hydroxy-4-methyl-2-hexenoate **538a** (0,153 g ; $8,89 \cdot 10^{-4}$ moles) et l'anhydride acétique (0,125 ml ; $1,31 \cdot 10^{-3}$ moles) sont dissous dans 5 ml d'acétonitrile, sous agitation vigoureuse, à température ambiante. La solution de triflate de scandium (1,74 ml d'une solution 0,0203 M dans CH_3CN ; $1,75 \cdot 10^{-5}$ moles) est additionnée en une fois sous forte agitation à température ambiante. L'agitation est maintenue durant une heure et demi. La fin de la réaction est facilement déterminée par chromatographie sur couche mince avant d'effectuer le traitement.

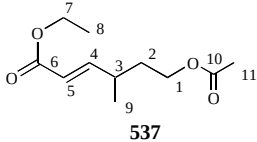
Le mélange réactionnel est dilué par 15 ml de diéthyléther et lavé 3 fois par 15ml d'une solution aqueuse saturée en bicarbonate de sodium. Les phases aqueuses rassemblées sont extraites par 50 ml de diéthyléther. Les phases organiques rassemblées sont séchées sur sulfate de magnésium et le solvant est distillé sous pression réduite.

Après purification, 0,190 g de produit Ethyl (E)-5-(acetyloxy)-4-methyl-2-pentenoate **537** sont isolés, soit 99% de rendement.

Purification : Chromatographie à pression moyenne sur silice flash

Solvant : AE/EP 1/3
Rf : 0,45 dans AE/EP 1/3

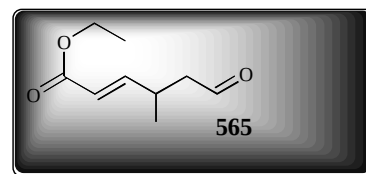
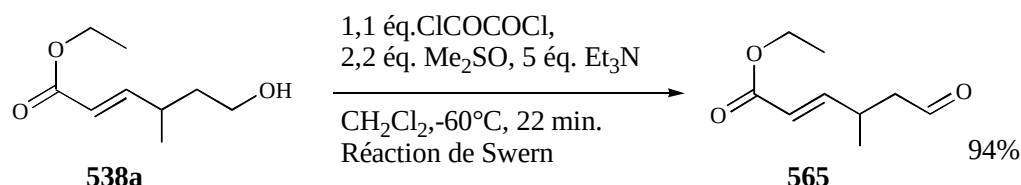
Analyses spectroscopiques :

Analyse RMN ¹ H (300MHz, CDCl ₃)					
1H	δ(ppm)	mult.	Intégr.	J(Hz)	Structure
1	4,07	m	2H	/	 537
2	1,72	dt	2H	J ²⁻³ =6,9 ; J ²⁻¹ =6,9	
3	2,46	qtd	1H	J ³⁻⁹ =6,5 ; J ³⁻² =6,9 ; J ³⁻⁴ =7,2	
4	6,85	dd	1H	J ⁴⁻³ =7,5 ; J ⁴⁻⁵ =15,6	
5	5,80	d	1H	J ⁵⁻⁴ =15,7	
7	4,19	q	2H	J ⁷⁻⁸ =7,2	
8	1,29	t	3H	J ⁸⁻⁷ =7,2	
9	1,09	d	3H	J ⁹⁻³ =6,5	
11	2,04	s	3H	/	

L'attribution des signaux du spectre RMN¹H fut confirmée par spectre COSY.

Analyse RMN ¹³ C (75MHz)		Analyse IR		
¹³ C	δ(ppm)	Liaisons		cm ⁻¹
1	62,2	st CH oléph. et aliph.		2935, 2968
2	34,4	st C=O		1730
3	33,4	st C=O et C=C conj.		1714, 1653
4	152,8			
5	120,3			
6	166,5			
7	60,2	Masse haute résolution (autoCI : MM+1)		
8	14,6	Masse calculée	Masse réelle	Δ
9	19,3			
10	170,9	215,128334	215,128778	2 ppm
11	20,8			

Masse (EI) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)	
Identification	%, masse
MM + 1	15%, 215
MM	<5%, 214
MM - CH ₃ CH ₂ OH	25%, 168
MM - HCOOH	40%, 154
MM - CH ₃ COO - CH ₂ CH ₃	80%, 126
MM - CH ₃ CH ₂ OH - HCOOH	85%, 108
MM - CH ₃ CH ₂ OCO - HCOOH	100%, 81

Ethyl (E)-4-methyl-6-oxo-2-hexenoate**Formule brute :** $C_9H_{14}O_3$ **M.M. =** 170,206**Aspect physique :** Liquide incolore**Réaction :****Données numériques :**

Composé	Origine	M.M.	d	Quantité	Moles	Eq
	Synthétisé	172,22	/	4,062 g	$23,62 \cdot 10^{-3}$	1
Me ₂ SO	Aldrich 99% Distillé	78,13	1,101	4,015 ml	$51,96 \cdot 10^{-3}$	2,2
ClCOCOCl	Aldrich 99%	126,93	1,455	2,36 ml	$25,98 \cdot 10^{-3}$	1,1
Et ₃ N	Fluka P.A., Distillé KOH	101,19	0,726	16,53 ml	$118,08 \cdot 10^{-3}$	5
CH ₂ Cl ₂	Fluka P.A., Distillé CaH ₂	84,93	1,33	90 ml	/	/
T° : -60°C	t. : 22 min.					

Mode opératoire:

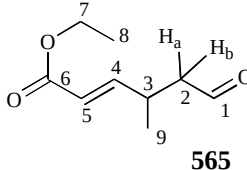
Le matériel utilisé est constitué d'un ballon tricol de 250 ml séché à la flamme et placé sous un courant d'argon. Le ballon est surmonté d'un septum, d'une ampoule à addition (contenant l'alcool) et d'un thermomètre afin de vérifier la température du mélange réactionnel (fixée à - 60°C). Le chlorure d'oxalyle (2,36 ml ; $25,98 \cdot 10^{-3}$ moles) est dilué dans 60 ml de dichlorométhane refroidi par un bain d'acétone / carboglace tempéré à -60°C, sous agitation vigoureuse. Après 20 min., le diméthyl sufoxyde (4,02 ml ; $51,96 \cdot 10^{-3}$ moles) dilué dans 10 ml de dichlorométhane est additionné et l'agitation est maintenue encore 2 min. à -60°C et sous courant d'argon avant d'ajouter l'Ethyl (E)-6-hydroxy-4-methyl-2-hexenoate **538a** (4,062 g ; $23,62 \cdot 10^{-3}$ moles) dilué dans 20 ml de dichlorométhane. L'addition s'effectue en 5 min.. L'agitation est maintenue 15 min. à - 60°C avant d'ajouter la triéthylamine (16,53 ml ; $118,08 \cdot 10^{-3}$ moles), le mélange réactionnel est de nouveau laissé 5 min. sous agitation vigoureuse à - 60°C avant d'enlever le bain d'acétone / carboglace tempéré pour laisser la solution remonter à température ambiante avant d'effectuer le traitement. Une fois le mélange réactionnel à température ambiante, 100 ml d'eau sont ajoutés. Les phases sont séparées et la phase aqueuse est extraite trois fois par 100 ml de diéthyléther. La phase organique est séchée sur Na₂SO₄ et le solvant est éliminé sous pression réduite. Le brut réactionnel est déjà très pur.

Après purification sur gel de silice, 3,749 g de produit Ethyl (E)-4-methyl-6-oxo-2-hexenoate **565** sont isolés, soit un rendement de 94%.

Purification : Chromatographie à pression moyenne sur silice flash

Solvant à gradient d'éluion: AE/EP 1/5 1/4 1/3
 Rf : 0,30 dans AE/EP 1/4

Analyses spectroscopiques :

Analyse RMN ¹ H (300MHz, CDCl ₃)					
1H	δ(ppm)	mult.	Intégr.	J(Hz)	Structure
1	9,75	t	1H	J ¹⁻² =1,7	 565
2a-2b	2,58 - 2,47	ddd-ddd	1H - 1H	J ^{2a-2b} =16,7 ; J ^{2a-3} =6,5 ; J ^{2a-1} =1,5 - J ^{2b-2a} =17,1 ; J ^{2b-3} =7,1 ; J ^{2b-1} =1,8	
3	2,96	qtd	1H	J ³⁻⁹ =6,8 ; J ³⁻² =6,8 ; J ³⁻⁴ =6,8	
4	6,91	dd	1H	J ⁴⁻⁵ =15,8 ; J ⁴⁻³ =7,1	
5	5,83	dd	1H	J ⁵⁻⁴ =15,8 ; J ⁵⁻³ =1,4	
7	4,19	q	2H	J ⁷⁻⁸ =7,2	
8	1,29	t	3H	J ⁸⁻⁷ =7,2	
9	1,14	d	3H	J ⁹⁻³ =7,1	

Analyse RMN ¹³ C (75MHz)		Analyse IR		
¹³ C	δ(ppm)	Liaisons	cm ⁻¹	
1	200,4	st CH oléph. et aliph.	2980, 2829, 2727	
2	49,0	st C=O	1717, 1718	
3	30,5	C=C conj.	1654	
4	151,4			
5	120,4	Masse haute résolution		
6	166,3	Masse Calculée	Masse réelle	Δ
7	60,2	170,094294	170,094762	2,8 ppm
8	14,1			
9	19,0			

Masse (EI) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)	
Identification	%, masse
MM + 1	15%, 171
MM - CHO	40%, 141
MM - C ₂ H ₅ O	50%, 125
MM - C ₃ H ₅ O ₂	65%, 97
C ₃ H ₅ ou C ₂ HO	100%, 41

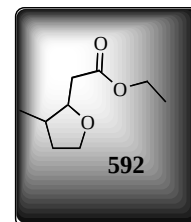
G.C.	
Condition d'éluion	Temps de rétention (min.)
80°C / 2' // 5° / 1' - 290°	15,61

Ethyl 2-(3-methyltetrahydro-2-furanyl)acetate

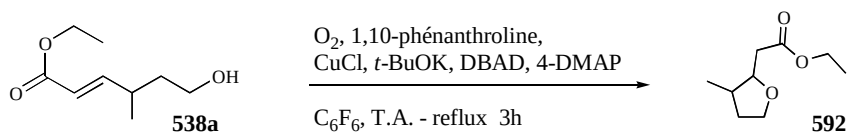
Formule brute : $C_9H_{16}O_3$

M.M. = 172,222

Aspect physique : Liquide incolore



Réaction :



Données numériques :

Composé	M.M.	Quantité	Moles	Eq
	172,22	0,344 g	$2,00 \cdot 10^{-3}$	1
CuCl	99,00	0,009 g	$0,10 \cdot 10^{-3}$	0,05
O ₂	Flux très léger			
1,10-Phénanthroline	180,21	0,018 g	$0,10 \cdot 10^{-3}$	0,05
<i>t</i> -BuOK	112,15	0,011 g	$0,10 \cdot 10^{-3}$	0,05
DBAD	224,11	0,023 g	$0,10 \cdot 10^{-3}$	0,05
4-DMAP	122,17	0,017 g	$0,14 \cdot 10^{-3}$	0,07
C ₆ F ₆	186,06	20 ml	/	/
T°: 85°C	t. : 3 h.			

Mode opératoire :

Le matériel utilisé est constitué d'un ballon bicol de 50 ml placé sous atmosphère d'argon et surmonté d'un réfrigérant fermé par un buller et d'un tube en verre plongeant dans la solution. Les 10 ml de fluorobenzène et la phénanthroline (0,018 g ; $0,10 \cdot 10^{-3}$ moles) sont placés sous agitation intense à température ambiante. Le chlorure de cuivre (0,009 g ; $0,10 \cdot 10^{-3}$ moles) est alors introduit en une fois et l'agitation est maintenue 10 minutes avant l'addition du réactif Ethyl (*E*)-6-hydroxy-4-methyl-2-hexenoate **538a** (0,344 g ; $2,00 \cdot 10^{-3}$ moles). L'addition de cet alcool provoque l'apparition d'une coloration jaune. Le *ter*-butanolate de potassium (0,011 g ; $0,10 \cdot 10^{-3}$ moles) est alors introduit. Le mélange réactionnel prend alors une coloration orange. L'agitation est maintenue 15 minutes. Le di-*tert*-butylazodicarboxylate (0,023 g ; $0,10 \cdot 10^{-3}$ moles) et la 4-*N,N*-diméthylaminopyridine (0,017 g ; $0,14 \cdot 10^{-3}$ moles) sont additionnés. Le mélange réactionnel est alors porté à reflux et un flux très doux d'oxygène est introduit dans la solution. Cette opération modifie alors la couleur qui devient rouge foncé. Le reflux est maintenu durant 3 heures avant d'effectuer le traitement.

Le mélange réactionnel est refroidi à température ambiante et 1 g d'un mélange silice / célite 30 / 70 est additionné sous forte agitation. Après 3 minutes, la solution est filtrée et le résidu lavé avec trois fois avec 7 ml d'éther éthylique.

Après purification par chromatographie sur silice flash, le produit Ethyl 2-(3-methyltetrahydro-2-furanyl)acetate **592** est isolé.

Analyses spectroscopiques :

Analyse RMN ¹ H (300MHz, CDCl ₃)					
1H	δ(ppm)	mult.	Intégr.	J(Hz)	Structure
1	1,06	d	3H	J ¹⁻⁴ =6,6	592
2a	3,88	dd	1H	J ^{2a-2b} =14,1 ; J ^{2a-3} =6,0	
2b	3,81	dd	1H	J ^{2b-2a} =14,1 ; J ^{2b-3} =6,1	
3a	1,58	ddt	1H	J ^{3a-3b} =16,0 ; J ^{3a-4} =8,0 ; J ^{3a-2} =6,0	
3b	2,10	ddd	1H	J ^{3b-3a} =16,0 ; J ^{3b-2} =6,0 ; J ^{3b-4} =1,8	
4	1,90	m	1H	/	
5	3,78	dt	1H	J ⁵⁻⁴ =7,7 ; J ⁵⁻⁶ =4,7	
6a	2,54	dd	1H	J ^{6a-6b} =15,0 ; J ^{6a-5} =4,8	
6b	2,46	dd	1H	J ^{6b-6a} =15,0 ; J ^{6b-5} =4,7	
8	4,16	q	2H	J ⁸⁻⁹ =7,1	
9	1,27	t	3H	J ⁹⁻⁸ =7,1	

Analyse RMN ¹³ C (75MHz et 125 MHz)		Analyse IR	
¹³ C	δ(ppm)	Liaisons	cm ⁻¹
1	16,1	st CH aliph.	2955, 2920, 2875
2	66,8	st C=O	1710
3	34,1		
4	38,8		
5	81,6		
6	39,4		
7	171,2		
8	60,2		
9	13,8		

Masse (CI) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)	
Identification	%, masse
MM + 1	100%, 173

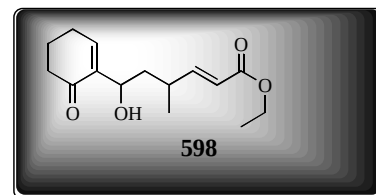
G.C.	
Condition d'éluion	Temps de rétention (min.)
150°C / 0' // 10° / 1' - 290°	3,57

Ethyl (E)-6-hydroxy-4-méthyl-6-(6-oxo-1-cyclohexen-1-yl)-2-hexenoate

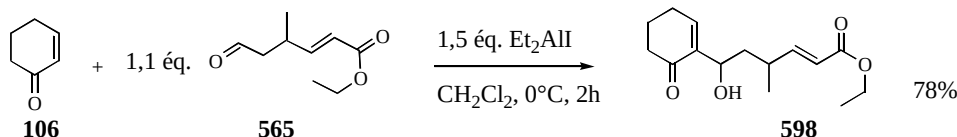
Formule brute : $C_{15}H_{22}O_4$

M.M. = 266,33

Aspect physique : Huile incolore



Réaction :



Données numériques :

Composé	Origine	M.M.	d	Quantité	Moles	Eq
	Acros 97%, distillé	96,13	0,993	0,519 g, 0,523 ml	$5,35 \cdot 10^{-3}$	1
	Synthétisé et séché à 10^{-2} mmHg	170,21	/	1,003 g	$5,88 \cdot 10^{-3}$	1,1
Et_2AlI	Aldrich	212,01	1,598	1,088 ml	$8,02 \cdot 10^{-3}$	1,5
CH_2Cl_2	Fluka p.a. Distillé CaH ₂	84,93	1,325	45 ml	/	/
$T^\circ : 0^\circ C$	t. : 2h					

Mode opératoire :

Le matériel utilisé est constitué d'un ballon tricol de 250ml surmonté d'un vigreux fermé par un ballon d'argon, d'un septum et d'une ampoule à addition. L'ensemble est séché dans un four et placé sous atmosphère d'argon. Le dichlorométhane (45 ml), l'Ethyl (E)-4-méthyl-6-oxo-2-hexenoate **565** (1,003 g ; $5,88 \cdot 10^{-3}$ moles) et la cyclohexénone **106** (0,523 ml ; $5,35 \cdot 10^{-3}$ moles) sont placés dans le ballon à $0^\circ C$ (bain de glace) et sous agitation. Après 15 minutes, l'iodure de diéthylaluminium (1,088 ml ; $8,02 \cdot 10^{-3}$ moles) dilué par 5 ml de dichlorométhane et refroidi par de la carboglace maintenue contre les parois de l'ampoule est additionné en goutte à goutte très rapide. La solution est agitée sous argon, à $0^\circ C$, pendant 2h avant d'effectuer le traitement.

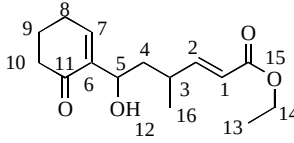
Un volume de 20 ml de dichlorométhane, préalablement refroidi à $0^\circ C$, est ajouté par petites portions au mélange réactionnel toujours à $0^\circ C$. Ensuite, 5 ml d'une solution aqueuse d'HCl (1M), refroidie à $0^\circ C$, sont additionnés en goutte à goutte lent. Les phases sont séparées et la phase organique est lavée deux fois avec 5 ml de la solution de HCl 1M. La phase aqueuse est abondamment extraite au dichlorométhane (trois fois 40 ml). La phase organique est lavée une fois avec 45 ml d'une solution aqueuse saturée en chlorure de sodium. La nouvelle phase aqueuse est extraite abondamment au dichlorométhane (trois fois 40 ml). Les phases organiques rassemblées sont séchées sur sulfate de magnésium. Le tout est filtré sur un centimètre de silice qui est ensuite lavé à l'acétate d'éthyle, avant d'évaporer le solvant à $30^\circ C$ sous pression réduite.

Après purification sur gel de silice, 1,110 g de produit Ethyl (E)-6-hydroxy-4-méthyl-6-(6-oxo-1-cyclohexen-1-yl)-2-hexenoate **598** sont isolés, sous la forme de deux diastéréoisomères, soit un rendement total de 78%.

Purification : Chromatographie à pression moyenne sur silice flash

Solvant à gradient d'éluion : AE/EP 0/1 1/6 1/4 1/2
 Rf : 0,33 dans AE/EP 1/2

Analyses spectroscopiques :

Analyse RMN ¹ H (300MHz, CDCl ₃)					
1H	δ(ppm)	mult.	Intégr.	J(Hz)	Structure
1	5,86-5,76	d-d	1H-1H	$J^{1-2}=15,9 - J^{1-2}=15,6$	2 diastéréoisomères  598
2-7	6,90	m	4H	/	
3-8-10	2,40 à 2,70	m	10H	/	
4	1,50 à 1,81	m	4H	/	
5	4,25 à 4,50	m	2H	/	
9	2,01	m	4H	/	
12	3,10	s	2H	/	
13	1,11	t	6H	$J^{13-14}=6,3$	
14	4,19	q	4H	$J^{14-13}=6,3$	
16	1,30-1,27	d-d	6H	$J^{16-3}=6,9 - J^{16-3}=6,9$	

Analyse RMN ¹³ C (75MHz)		Analyse IR		
¹³ C	δ(ppm)	Liaisons	cm ⁻¹	
1	118,8-119,9	st O-H	3468	
2	153,1-154,1	st CH oléph. et aliph.	2959, 2873	
3	32,6-33,0	st C=O	1717	
4	38,2	st C=C conj.	1670	
5	67,5-67,7			
6	140,6-140,8			
7	145,2-145,3			
8	25,3			
9	22,2			
10	42,2-42,3			
11	199,4-199,5	Masse haute résolution		
13	13,9	Masse Calculée	Masse réelle	Δ
14	59,7	266,151809	266,152387	2,2 ppm
15	166,2-166,3			
16	18,1-20,1			

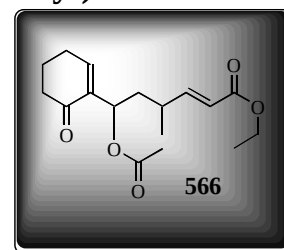
Masse (EI) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)	
Identification	%, masse
MM	25 %, 266
MM- H ₂ O	90 %, 248
MM- C ₂ H ₆ O	100 %, 220
MM- H ₂ O -OCH ₂ CH ₃	90 %, 203
C ₆ H ₇ OCHOH	15 %, 125

Ethyl (E)-6-(acetyloxy)-4-methyl-6-(6-oxo-1-cyclohexen-1-yl)-2-hexenoate

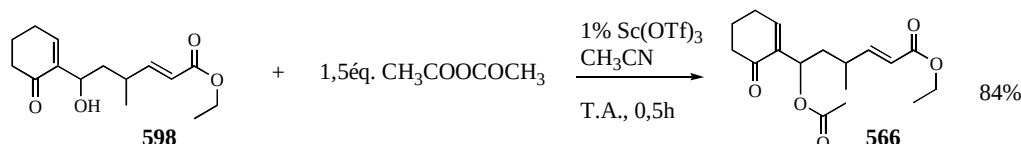
Formule brute : $C_{17}H_{24}O_5$

M.M. = 308,369

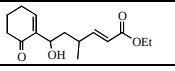
Aspect physique : Huile jaune citron



Réaction :



Données numériques :

Composé	Origine	M.M.	d	Quantité	Moles	Eq
	Synthétisé	266,33	/	0,840 g	$3,16 \cdot 10^{-3}$	1
$CH_3COOCOCH_3$	Acros 98%	102,09	1,087	0,494 g ; 0,454 ml	$4,74 \cdot 10^{-3}$	1,5
$Sc(OTf)_3$	Aldrich 99% 0,00523 M/ CH_3CN	492,16	/	6,04 ml	$3,16 \cdot 10^{-5}$	0,01
CH_3CN	Fluka P.A., Distillé CaH_2	41,05	0,786	10 ml	/	/
T° : T.A.	t. : 0,5h					

Mode opératoire :

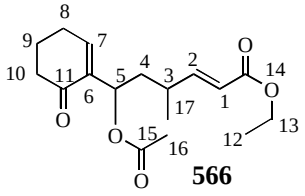
Le matériel utilisé est constitué d'un ballon monocol de 50 ml séché à la flamme et placé sous atmosphère d'argon. Le composé synthétisé, Ethyl (E)-6-hydroxy-4-méthyl-6-(6-oxo-1-cyclohexen-1-yl)-2-hexenoate **598** (0,840 g ; $3,16 \cdot 10^{-3}$ moles) et l'anhydride acétique (0,454 ml ; $4,74 \cdot 10^{-3}$ moles) sont dilués dans 10 ml d'acétonitrile sous agitation vigoureuse à température ambiante. La solution de triflate de scandium (6,04 ml d'une solution 0,00523M dans CH_3CN) est additionnée en une fois sous forte agitation à température ambiante. L'agitation est maintenue durant 30 à 45 minutes. La fin de la réaction est facilement déterminée par chromatographie sur couche mince avant d'effectuer le traitement.

Le mélange réactionnel est dilué par 200 ml de diéthyléther et lavé 3 fois par 70 ml d'une solution aqueuse saturée en bicarbonate de sodium. Les phases aqueuses rassemblées sont extraites trois fois par 150 ml de diéthyléther. Les phases organiques rassemblées sont séchées sur sulfate de magnésium et le solvant est distillé sous pression réduite.

Après purification, 0,820 g du mélange de deux diastéréoisomères Ethyl (E)-6-(acetyloxy)-4-méthyl-6-(6-oxo-1-cyclohexen-1-yl)-2-hexenoate **566** sont isolés, soit un rendement global de 84%.

Purification : Chromatographie à pression moyenne sur silice flash
 Solvant à gradient d'élution : AE/EP1/6, 1/4, 1/2
 Rf : 0,47 dans AE/EP 1/2

Analyses spectroscopiques :

Analyse RMN ¹ H (300MHz, CDCl ₃)					
1H	δ(ppm)	mult.	Intégr.	J(Hz)	Structure
1	5,78	d	1H	J ¹⁻² =15,9	2 diastéréoisomères 
2-7	6,83 à 6,91	m	2H	/	
3-8-10	2,34 à 2,47	m	5H	/	
4	1,78	dd	2H	J ⁴⁻⁵ = 6,6 , J ⁴⁻³ = 6,6	
5	5,58	t	1H	J ⁵⁻⁴ = 6,6	
9	1,97	m	2H	/	
12	1,29	t	3H	J ¹²⁻¹³ = 7,2	
13	4,18	q	2H	J ¹³⁻¹² = 7,2	
16	2,05	s	3H	/	
17	1,08	d	3H	J ¹⁷⁻³ = 6,9	

Analyse RMN ¹³ C (75MHz)		Analyse IR		
¹³ C	δ(ppm)	Liaisons	cm ⁻¹	
1	119,9-119,1	st CH oléph. et aliph.	2960, 2936, 2877	
2	153,5-152,7	st C=O	1744, 1717	
3	33,9-33,3	st C=C conj.	1674	
4	38,2			
5	69,2			
6	138,4			
7	145,1-144,7			
8	25,5			
9	22,3			
10	40,5-40,3			
11	197,0			
12	14,1			
13	60,0	Masse haute résolution		
14	166,4-166,3	Masse Calculée	Masse réelle	Δ
15	169,5-169,4	308,162374	308,161851	1,7 ppm
16	20,9			
17	19,8-19,1			

Masse (CI) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)	
Identification	%, masse
MM - 1	<5%, 307
MM + 1 - CH ₃ COOH	25%, 249
MM - 1 - CH ₃ COOH	100%, 247
CH ₃ COOH + 1	100%, 61

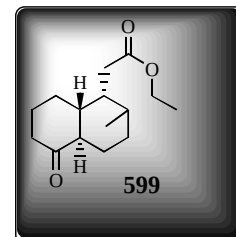
G.C.	
Condition d'élution	Temps de rétention (min.)
180°C / 2' // 10°/1' - 290°C	10,50 50%
	10,65 50%

Ethyl 2-(2-methyl-5-oxodecahydro-1-naphthalenyl)acetate

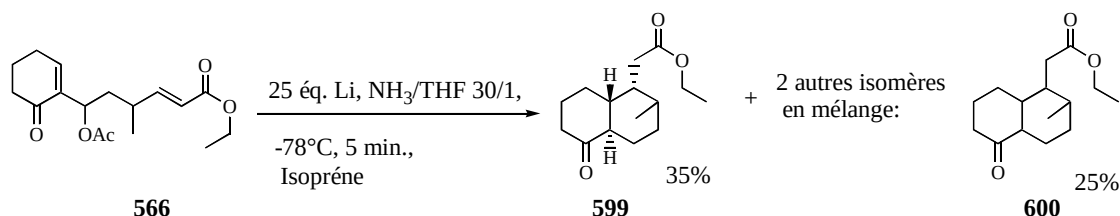
Formule brute : $C_{15}H_{24}O_3$

M.M. = 252,349

Aspect physique : Huile incolore



Réaction :



Données numériques :

Composé	Origine	M.M.	d	Quantité	Moles	Eq
	Synthétisé	308,37	/	0,300 g	$9,74 \cdot 10^{-4}$	1
Li	Aldrich 99,9%, fil 3,2 mm de diamètre, 0,01% de Na	6,94	/	0,169 g	$2,44 \cdot 10^{-2}$	25
NH ₃		17,03	/	350 ml	/	/
Isoprène	Janssen 99,9%	68,12	0,681	5 ml	$4,87 \cdot 10^{-2}$	50
THF	Fluka, P.A., séché sur Na	72,11	0,889	10 ml	/	/
T° : -78°C	t. : 5 min.					

Mode opératoire :

Le matériel utilisé est constitué d'un ballon tricol de 500 ml surmonté d'un condensateur à carboglace fermé d'un tube dessiccant au KOH suivi d'un dessiccateur au CaCl₂, d'un robinet et d'un septum. Chaque emboîtement est protégé par du papier parafilm. L'agitation est assurée manuellement (aucune puce magnétique n'est introduite). L'ensemble du matériel est séché au four et à la flamme. Le Lithium (0,169 g ; $2,44 \cdot 10^{-2}$ moles) est rincé au THF, pesé dans l'huile et rincé de nouveau au THF juste avant son introduction dans 5 ml de THF placé sous atmosphère d'argon dans le ballon réactionnel. Les 350 ml de NH₃ sont condensés, par l'intermédiaire d'un tube au KOH, sur le mélange Lithium / THF porté à -78°C (bain : acétone / carboglace). L'Ethyl (E)-6-(acetyloxy)-4-méthyl-6-(6-oxo-1-cyclohexen-1-yl)-2-hexenoate **566** (0,300 g ; $9,74 \cdot 10^{-4}$ moles) dissous dans 5 ml de THF sec est additionné en goutte à goutte rapide au mélange Li / NH₃ à -78°C. La solution reste bien bleue à la fin de l'addition. L'agitation est maintenue cinq minutes, à -78°C, (La coloration bleue intense ne doit pas varier. Toute modification de couleur doit être immédiatement suivie de l'addition de l'isoprène) avant d'ajouter 5 ml d'isoprène. Cette addition est directement suivie du traitement.

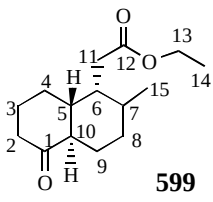
L'addition de l'isoprène provoquant une décoloration de la solution qui passe du bleu au blanc est immédiatement suivie par l'addition de 10 ml d'une solution aqueuse saturée en NH₄Cl. Le bain de carboglace est supprimé et le NH₃ s'évapore doucement. La solution est alors de

coloration rosée. Après plusieurs heures, 25 ml d'éther sont ajoutés. Les phases sont séparées et la phase aqueuse est lavée quatre fois avec 40 ml d'éther. Les phases organiques rassemblées sont séchées sur Na_2SO_4 avant d'éliminer le solvant sous pression réduite.

Après purification, 0,086 g de l'isomère majoritaire Ethyl 2-(2-méthyl-5-oxodecahydro-1-naphthalenyl)acetate **599** sont isolés, soit un rendement de 35% ainsi qu'un mélange de 0,061 g de deux autres isomères d'Ethyl 2-(2-méthyl-5-oxodecahydro-1-naphthalenyl) acetate **600** soit un rendement de 25%.

Purification : Chromatographie à pression moyenne sur silice flash
 Solvant : AE/EP 1/6 1/4
 Rf : 0,81 dans AE/EP 1/1 : Chaque fraction est passée en G.C. pour la détermination des isomères présents !

Analyses spectroscopiques :

Analyse RMN ¹ H (300MHz et 500MHz, CDCl ₃)					
1H	δ(ppm)	mult.	Intégr.	J(Hz)	Structure
2	2,38-2,25	ddd-ddd	1H-1H	$J^{2-2'}=13,5$; $J^{2-3}=5,4$; $J^{2-3'}=2,7$ - $J^{2'-2}=13,5$; $J^{2'-3}=5,4$; $J^{2'-3'}=1,3$	 599
3-8	1,63-1,50	m	2H-2H	/	
4	2,07-1,63	m	1H-1H	/	
5	1,89	dddd	1H	$J^{5-4e}=3,6$; $J^{5-4a}=12,6$; $J^{5-6}=3,6$; $J^{5-10}=12,6$	
6	2,10	m	1H	/	
7	1,76	m	1H	/	
9	1,63-1,39	m	1H-1H	/	
10	2,04	m	1H	/	
11	2,56-2,30	dd-dd	1H-1H	$J^{11-11'}=14,8$; $J^{11-6}=5,1$ - $J^{11-11'}=14,8$; $J^{11'-6}=8,1$	
13	4,14	q	2H	$J^{13-14}=7,1$	
14	1,25	t	3H	$J^{14-13}=7,1$	
15	1,02	d	3H	$J^{15-7}=6,9$	

L'attribution des signaux du spectre RMN¹H fut déterminée par découplages sélectifs.

Analyse RMN ¹³ C (75 et 125MHz)		Analyse IR	
¹³ C	δ(ppm)	Liaisons	cm ⁻¹

1	212,52	st C=O	1712, 1733
2	41,76	st CH aliph.	2933, 2865
3	19,20		
4	26,17		
5	40,13		
6	40,71		
7	31,83		
8	29,67		
9	24,93		
10	48,92		
11	34,12	Masse haute résolution	
12	173,45	Masse Calculée	Masse réelle
13	60,30		
14	14,12	252,172545	252,172021
15	18,25		2,1 ppm

L'attribution des signaux du spectre RMN¹³C fut déterminée par découplages sélectifs.

Masse (EI) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)	
Identification	%, masse
MM	10%, 252
MM - C ₂ H ₅ O	15%, 207
MM - C ₄ H ₈ O ₂ Mc Laferty	100%, 164
Masse (CI) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)	
MM + 1	50%, 253
MM + 1 - H ₂ O	100%, 235
MM + 1 - H ₂ O - C ₄ H ₈ O ₂ Mc Laferty	25%, 147

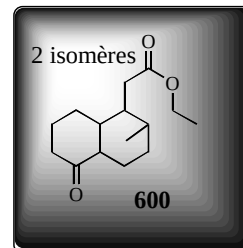
G.C.	
Condition d'élution	Temps de rétention (min.)
180°C / 2' // 10° / 1' - 290°	8,19

Ethyl 2-(2-methyl-5-oxodecahydro-1-naphthalenyl)acetate

Formule brute : $C_{15}H_{24}O_3$

M.M. = 252,349

Aspect physique : Huile incolore



Purification : Chromatographie à pression moyenne sur silice flash
 Solvant : AE/EP 1/6 1/4
 Rf : 0,81 dans AE/EP 1/1 : Chaque fraction est passée en G.C. pour la détermination des isomères présents !

Analyses spectroscopiques :

Analyse RMN ¹ H (300MHz et 500MHz, CDCl ₃)					
1H	δ(ppm)	mult.	Intégr.	J(Hz)	Structure
2-11	2,15 à 2,62	m	4H	/	2 diastéréoisomères 600
3-4-8-9	1,30 à 1,70	m	7H	/	
4'-6-10	1,70 à 1,90	m	3H	/	
5-7	1,90 à 2,15	m	2H	/	
13	4,12	q	2H	J ¹³⁻¹⁴ =7,1	
14	1,26	t	3H	J ¹⁴⁻¹³ =7,1	
15	0,95	d	3H	J ¹⁵⁻⁷ =6,2	

Analyse RMN ¹³ C (125MHz)			Analyse IR		
¹³ C	δ(ppm)	δ(ppm)	Liaisons	cm ⁻¹	
	Isomère majoritaire 65%	Isomère minoritaire 35%	st C=O	1714, 1733	
			st CH aliph.	2936, 2870	
1	212,19	212,07			
2	48,14	43,14			
3	24,75	21,37			
4	29,55	27,69			
5	41,20	39,98			
6	46,74	41,66			
7	35,41	34,72			
8	34,06	31,31			
9	25,98	24,65			
10	54,60	50,17			
11	35,77	36,43			
			Masse haute résolution		
12	173,00	172,81	Masse Calculée	Masse réelle	Δ
13	60,10	60,05			
14	14,09	14,09	252,172545	252,172021	2,1 ppm
15	20,31	20,18			

L'attribution des signaux du spectre RMN¹³C fut déterminée sur des bases comparatives.

Masse (EI) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)	
Identification	%, masse
MM	10%, 252
MM - C ₂ H ₅ O	15%, 207
MM - C ₄ H ₈ O ₂ Mc Laferty	100%, 164
Masse (CI) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)	
MM + 1	25%, 253
MM + 1 - H ₂ O	100%, 235
MM + 1 - H ₂ O - C ₄ H ₈ O ₂ Mc Laferty	15%, 147

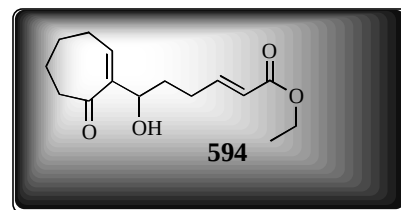
G.C.	
Condition d'élution	Temps de rétention (min.)
180°C / 2' // 10° / 1' - 290°	7,83 (2 isomères non distincts en G.C.)

Ethyl (E)-6-hydroxy-6-(7-oxo-1-cyclohepten-1-yl)-2-hexenoate

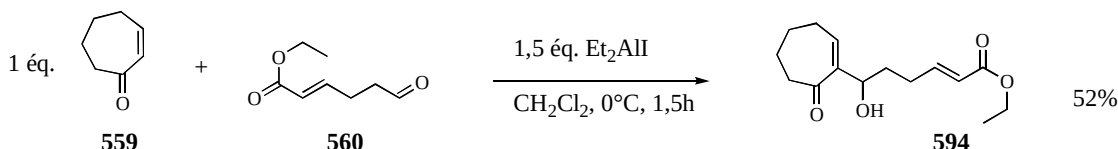
Formule brute : $C_{15}H_{22}O_4$

M.M. = 266,333

Aspect physique : Liquide incolore



Réaction :



Données numériques :

Composé	Origine	M.M.	d	Quantité	Moles	Eq
	Aldrich 80%, Distillé 11 mbar	110,16	0,988	0,196 g	$1,60 \cdot 10^{-3}$	1
	Synthétisé	156,18	/	0,250 g	$1,60 \cdot 10^{-3}$	1
Et ₂ AlI	Aldrich	212,01	1,598	0,319 ml	$2,40 \cdot 10^{-3}$	1,5
CH ₂ Cl ₂	Fluka p.a., Distillé CaH ₂	84,93	1,325	17 ml	/	/
T° : 0°C	t. : 1,5h					

Mode opératoire :

Le matériel utilisé est constitué d'un ballon bicol surmonté d'un septum et d'un vigreux fermé par un ballon d'argon. Le tout est séché à la flamme avant d'y placer 15 ml de dichlorométhane et le mélange de cyclohepténone **559** (0,196 g ; $1,60 \cdot 10^{-3}$ moles) et d'Ethyl (E)-6-oxo-2-hexenoate **560** (0,250 g ; $1,60 \cdot 10^{-3}$ moles) dans un bain de glace à 0°C. L'iodure de diéthyl aluminium (0,319 ml ; $2,40 \cdot 10^{-3}$ moles) placé dans 2 ml de dichlorométhane est ajouté en goutte à goutte sous forte agitation. Le mélange est maintenu 1,5 h à 0°C avant d'effectuer le traitement.

Un volume de 20 ml de dichlorométhane préalablement refroidi à 0°C est ajouté en goutte à goutte rapide. Ensuite, un volume de 10 ml d'une solution aqueuse d'HCl 1 M, préalablement refroidie à 0°C, est additionné en goutte à goutte très lent. Les phases sont séparées et la phase organique est lavée deux fois avec 10 ml d'une solution aqueuse d'HCl 1 M. La phase aqueuse est lavée trois fois avec 40 ml de dichlorométhane. La phase organique est lavée avec 30 ml d'une solution aqueuse saturée en NaCl. Celle-ci est lavée trois fois avec 50 ml de dichlorométhane avant de sécher l'ensemble des phases organiques sur MgSO₄ et d'éliminer le solvant sous pression réduite. La purification suit immédiatement !

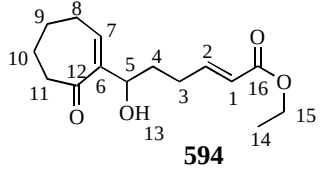
Après purification par chromatographie sur silice flash, 0,220 g d'Ethyl (E)-6-hydroxy-6-(7-oxo-1-cyclohepten-1-yl)-2-hexenoate **594** sont isolés soit un rendement de 52 %.

Purification : Chromatographie à pression moyenne sur silice flash

Solvant : AE/EP 1/2

Rf : 0,2 dans AE/EP 1/2

Analyses spectroscopiques :

Analyse RMN ¹ H (300MHz, CDCl ₃)					
1H	δ(ppm)	mult.	Intégr.	J(Hz)	Structure
1	5,83	dt	1H	J ¹⁻² =15,7	
2	6,96	dt	1H	J ²⁻¹ =15,6 ; J ²⁻³ =6,9	
3	2,31	m	2H	/	
4-9-10	1,65 à 1,88	m	6H	/	
5	4,22	m	1H	/	
7	6,67	td	1H	J ⁷⁻⁸ =6,3 ; J ⁷⁻⁵ =0,8	
8	2,44	m	2H	/	
11	2,61	td	2H	J ¹¹⁻¹⁰ =6,4 ; J ¹¹⁻⁹ =0,9	
14	1,29	t	3H	J ¹⁴⁻¹⁵ =7,1	
15	4,18	q	2H	J ¹⁵⁻¹⁴ =7,1	

L'attribution des signaux du spectre RMN¹H fut déterminée par spectre COSY.

Analyse RMN ¹³ C (75MHz)		Analyse IR		
¹³ C	δ(ppm)	Liaisons	cm ⁻¹	
1	121,7	st OH	3481	
2	148,4	st CH oléph. et aliph.	2938, 2868	
3	28,8	st C=O conj.	1716	
4	34,7	st C=C conj.	1652	
5	73,8			
6	144,0			
7	143,6			
8	27,6			
9 - 10	24,9 - 21,4			
11	43,2	Masse Haute Résolution (CI : MM+1)		
12	206,5	Masse calculée	Masse réelle	Δ
14	14,2	267,159634	267,159062	2,1 ppm
15	60,14			
16	166,6			

L'attribution des signaux du spectre RMN¹³C fut déterminée par spectre HETCOR.

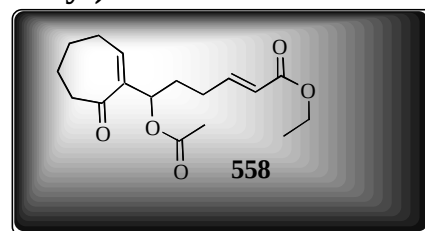
Masse (CI) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)	
Identification	%, masse
MM+ 1	20%, 267
MM - 1	40%, 265

Ethyl (E)-6-(acetyloxy)-6-(7-oxo-1-cyclohepten-1-yl)-2-hexenoate

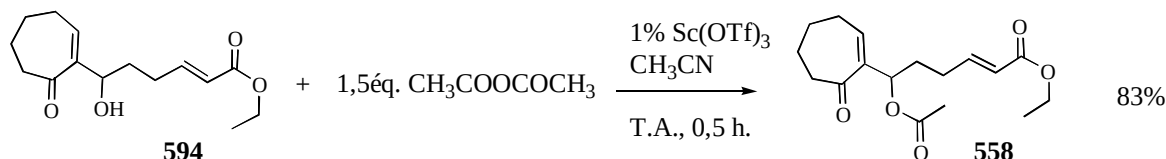
Formule brute : $C_{17}H_{24}O_5$

M.M. = 308,37

Aspect physique : Liquide jaune



Réaction :



Données numériques :

Composé	Origine	M.M.	d	Quantité	Moles	Eq
	Synthétisé	266,33	/	0,220 g	$8,3 \cdot 10^{-4}$	1
$CH_3COOCOCH_3$	Acros 98%	102,09	1,087	0,127 g, 0,117 ml	$1,29 \cdot 10^{-3}$	1,5
$Sc(OTf)_3$	Aldrich 99%, 0,0203M/ CH_3CN	492,16	/	0,414 ml	$8,29 \cdot 10^{-6}$	0,01
CH_3CN	Fluka p.a., Distillé CaH_2	41,05	0,786	6 ml	/	/
T° : T.A.	t. : 0,6h					

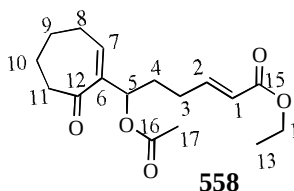
Mode opératoire :

Le matériel utilisé est constitué d'un ballon monocol de 25 ml séché à la flamme et placé sous atmosphère d'argon. Le composé Ethyl (E)-6-hydroxy-6-(7-oxo-1-cyclohepten-1-yl)-2-hexenoate **594** (0,220 g ; $8,29 \cdot 10^{-4}$ moles) est placé en mélange avec l'anhydride acétique (0,117 ml ; $1,24 \cdot 10^{-3}$ moles) dans 6 ml d'acétonitrile sous agitation vigoureuse à température ambiante. La solution de triflate de scandium (0,414 ml d'une solution 0,0203M dans CH_3CN) est additionnée en une fois sous forte agitation à température ambiante. Cette addition provoque instantanément une modification de la coloration qui fonce rapidement vers le brun. L'agitation est maintenue durant 30 à 45 minutes. La fin de la réaction est facilement déterminée par chromatographie sur couche mince avant d'effectuer le traitement. (Pour AE/EP 1/2, le réactif ROH à un $R_f=0,2$ et le produit à un $R_f=0,31$)

Le mélange réactionnel est dilué par 60 ml de diéthyléther et lavé 3 fois par 30ml d'une solution aqueuse saturée en bicarbonate de sodium. Les phases aqueuses rassemblées sont extraites trois fois par 50 ml de diéthyléther. Les phases organiques rassemblées sont séchées sur sulfate de magnésium et le solvant est distillé sous pression réduite. Après purification, 0,212 g de produit Ethyl (E)-6-(acetyloxy)-6-(7-oxo-1-cyclohepten-1-yl)-2-hexenoate **558** sont isolés, soit 83% de rendement.

Purification : Chromatographie à pression moyenne sur silice flash
Solvant à gradient d'élution : AE/EP1/6, 1/4, 1/2
 R_f : 0,31 dans AE/EP 1/2

Analyses spectroscopiques :

Analyse RMN ¹ H (300MHz, CDCl ₃)					
1H	δ(ppm)	mult.	Intégr.	J(Hz)	Structure
1	5,81	dt	1H	J ¹⁻² =15,7 ; J ¹⁻³ =1,6	
2	6,94	dt	1H	J ²⁻¹ =15,7 ; J ²⁻³ =6,9	
3	2,18 à 2,32	m	2H	/	
5	5,47	dd	1H	J ⁵⁻⁴ =4,8 ; J ⁵⁻⁶ =7,8	
7	6,64	t	1H	J ⁷⁻⁸ =6,3	
8	2,40 à 2,48	m	2H	/	
4-9-10	1,64 à 1,96	m	6H	/	
11	2,50 à 2,70	m	2H	/	
13	1,28	t	3H	J ¹³⁻¹⁴ =7,1	
14	4,17	q	2H	J ¹⁴⁻¹³ =7,1	
17	2,06	s	1H	/	

L'attribution des signaux du spectre RMN¹H fut déterminée par spectre COSY.

Analyse RMN ¹³ C (75MHz)		Analyse IR	
¹³ C	δ(ppm)	Liaisons	cm ⁻¹
1	121,5	st CH oléph. et aliph.	2939
2	147,8	st C=O	1742
3	28,3	st C=C conj. et st C=O conj.	1664, 1720
4	33,2		
5	72,4		
6	142,3		
7	141,6		
8	27,3		
9 - 10	24,9 - 21,3		
11	42,6		
12	203,0		
13	14,1		
14	60,0		
15	166,3		
16	169,7		
17	21,0		
		Analyse élémentaire	
		% calculé	% mesuré et Δ
		C : 66,22	C : 65,85 Δ = 0,37
		H : 7,84	H : 7,95 Δ = 0,11

L'attribution des signaux du spectre RMN¹³C fut déterminée par spectre HETCOR.

Masse (EI) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)	
Identification	%, masse
MM	5< %, 308
MM - CH ₃ CO	15 %, 265
MM - CH ₃ COO	20 %, 249
MM - CH ₃ COOH	65 %, 248
MM - CH ₃ CH ₂ OH - CH ₃ COOH	40 %, 202
MM - CH ₃ CH ₂ OH - CH ₃ COOH - CO	45 %, 174
CH ₃ CO	80 %, 43

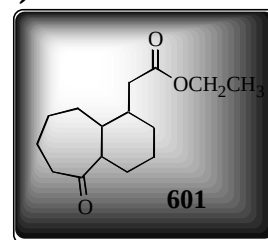
G.C.	
Condition d'éluion	Temps de rétention (min.)
2'-180°C // 10°/1' // 290°C	11,92

Ethyl 2-(5-oxodecahydro-1H-benzo[a]cyclohepten-1-yl)acetate

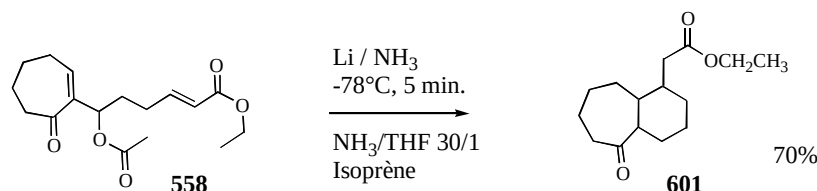
Formule brute : $C_{15}H_{24}O_3$

M.M. = 252,17

Aspect physique : Huile incolore



Réaction :



Données numériques :

Composé	Origine	M.M.	d	Quantité	Moles	Eq
	Synthétisé	308,37	/	0,216 g	$7,01 \cdot 10^{-4}$	1
Li	Aldrich 99,9%, fil 3,2 mm de diamètre, 0,01% de Na	6,94	/	0,128 g	$1,84 \cdot 10^{-2}$	25
NH ₃		17,03	/	300 ml	/	/
Isoprène	Janssen 99,9%	68,12	0,681	4 ml	$3,68 \cdot 10^{-2}$	50
THF	Fluka, P.A., séché sur Na	72,11	0,889	10 ml	/	/
T° : -78°C	t. : 5 min.					

Mode opératoire :

Le matériel utilisé est constitué d'un ballon tricol de 500 ml surmonté d'un condensateur à carboglace fermé d'un tube dessiccant au KOH suivi d'un dessiccateur au $CaCl_2$, d'un robinet et d'un septum. Chaque emboîtement est protégé par du papier parafilm. L'agitation est assurée manuellement (aucune puce magnétique n'est introduite). L'ensemble du matériel est séché au four et à la flamme. Le Lithium (0,128 g ; $1,842 \cdot 10^{-2}$ moles) est rincé au THF, pesé dans l'huile et rincé de nouveau au THF juste avant son introduction dans 5 ml de THF placé sous atmosphère d'argon dans le ballon réactionnel. Les 300 ml de NH_3 sont condensés, par l'intermédiaire d'un tube au KOH, sur le mélange Lithium / THF porté à $-78^\circ C$ (bain :acétone / carboglace). L'Ethyl (E)-6-(acetyloxy)-6-(7-oxo-1-cyclohepten-1-yl)-2-hexenoate **558** (0,216 g, $7,01 \cdot 10^{-4}$ moles) dissous dans 10 ml de THF sec est additionné en goutte à goutte rapide au mélange Li/ NH_3 à $-78^\circ C$. La solution reste bien bleue à la fin de l'addition. L'agitation est maintenue cinq minutes, à $-78^\circ C$, (La coloration bleue intense ne doit pas varier. Toute modification de couleur doit être immédiatement suivie de l'addition de l'isoprène) avant d'ajouter les 4 ml d'isoprène. Cette addition est directement suivie du traitement.

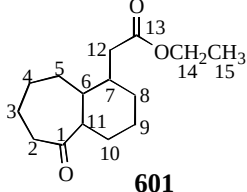
L'addition de l'isoprène provoquant une décoloration de la solution qui passe du bleu au blanc est immédiatement suivie par l'addition de 5 ml d'une solution aqueuse saturée en NH_4Cl . Le bain de carboglace est supprimé et le NH_3 s'évapore doucement. La solution est alors de coloration rosée. Après évaporation complète de l'ammoniac, 20 ml d'éther sont ajoutés. Les phases sont séparées et la phase aqueuse est lavée cinq fois avec 80 ml d'éther. La phase organique est séchée sur Na_2SO_4 et le solvant est éliminé sous pression réduite.

Après purification, le rendement chute à 40% mais avant purification, 0,125 g du mélange de deux isomères d'Ethyl 2-(5-oxodecahydro-1H-benzo[a]cyclohepten-1-yl)acetate **601** sont isolés pur à 90% d'après une analyse en chromatographie gazeuse, soit un rendement de $\pm 70\%$ en produit.

Purification : Chromatographie à pression moyenne sur silice flash

Solvant à gradient d'éluion : AE/EP 1/10 1/6 1/4 1/2
 Rf : 0,85 dans AE/EP 1/4 : Chaque fraction est passée en G.C.
 pour la détermination du composé présent !

Analyses spectroscopiques :

Analyse RMN ¹ H (300 et 500MHz, CDCl ₃)					
1H	δ(ppm) Isomère 1	δ(ppm) Isomère 2	mult.	J(Hz)	Structure
2	2,69 - 2,37	2,76	m	/	 601
3,4,5,8,9,10	1,97 à 1,17	1,97 à 1,17	m	/	
6	2,02	2,02	m	/	
7	2,13	2,13	m	/	
11	2,44	2,29	m	/	
12	2,45	2,30	m	/	
14	4,15	4,15	q	J ¹³⁻¹⁴ =7,2	
15	1,27	1,27	t	J ¹⁴⁻¹⁵ =7,2	

L'attribution des signaux du spectre RMN¹H fut déterminée par découplages sélectifs.

Analyse RMN ¹³ C (75 et 125MHz)			Analyse IR		
¹³ C	δ(ppm) Isomère 1	δ(ppm) Isomère 2	Liaisons	cm ⁻¹	
1	215,84	215,39	st CH aliph.	2859, 2930	
2	42,24	41,49	st C=O	1699, 1734	
3-4-5-8-9-10	32,07 - 28,45 - 26,13 - 25,95 - 23,95 - 20,24	29,48 - 26,86 - 26,23 - 25,46 - 23,48 - 22,44			
6	39,79	39,27			
7	37,79	39,11			
11	48,16	54,02	Masse Haute Résolution		
12	37,91	39,18	Masse calculée	Masse réelle	Δ
13	172,98	172,81	252,172545	252,172609	0,2 ppm
14	60,19	60,19			
15	14,19	14,19			

L'attribution des signaux du spectre RMN¹³C fut déterminée par découplages sélectifs.

Masse (EI) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)	
Identification	%, masse
MM	35%, 252
MM - OCH ₂ CH ₃	25%, 207
(Mc Laferty) MM - CH ₃ COOCH ₂ CH ₃	100%, 164
MM - CH ₂ COOCH ₂ CH ₃	50%, 165
Masse (CI) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)	
MM+1	80%, 253
MM-1	100%, 251

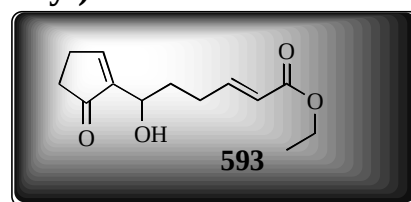
G.C.	
Condition d'éluion	Temps de rétention (min.)
180°C / 2' // 10° / 1' - 290°	9,15 (50%)
	9,33 (50%)

Ethyl (E)-6-hydroxy-6-(5-oxo-1-cyclopenten-1-yl)-2-hexenoate

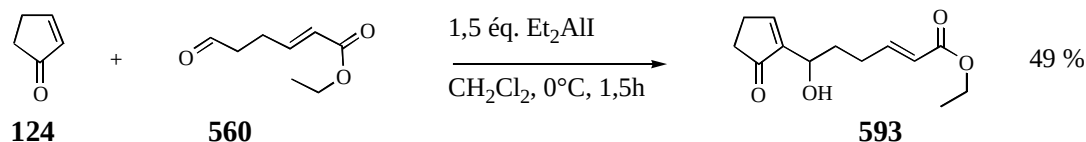
Formule brute : $C_{13}H_{18}O_4$

M.M. = 238,28

Aspect physique : Liquide incolore



Réaction :



Données numériques :

Composé	Origine	M.M.	d	Quantité	Moles	Eq
	Aldrich 98%	82,10	0,98	0,134 g	$1,60 \cdot 10^{-3}$	1
	Synthétisé	156	/	0,250 g	$1,60 \cdot 10^{-3}$	1
Et_2AlI	Aldrich	212,01	1,598	0,32 ml dans 1,5 ml de CH_2Cl_2	$2,41 \cdot 10^{-3}$	1,5
CH_2Cl_2	Fluka p.a., Distillé CaH_2	84,93	1,325	15 ml	/	/
$T^\circ : 0^\circ C$	t. : 1,5 h					

Mode opératoire :

Le matériel utilisé est constitué d'un ballon bicol, surmonté d'un septum et d'une colonne de vigreux fermée par un ballon d'argon. La cyclopenténone **124** (0,134 g ; $1,60 \cdot 10^{-3}$ moles) et l'aldéhyde Ethyl (E)-6-oxo-2-hexenoate **560** (0,250 g ; $1,60 \cdot 10^{-3}$ moles) sont mélangés dans 15 ml de dichlorométhane p.a. fraîchement distillé. Le tout est placé dans un bain de glace à $0^\circ C$, avant d'ajouter en goutte à goutte rapide la solution de Et_2AlI . Cette addition provoque une variation de la coloration de l'incolore au jaune foncé. La solution reste sous agitation rapide pendant 1,5 h à $0^\circ C$ avant d'effectuer le traitement.

Un volume de 30 ml de dichlorométhane préalablement refroidi à $0^\circ C$ est ajouté par petites portions avant d'ajouter en goutte à goutte très lent 10 ml d'une solution de HCl (1 M) également refroidie à $0^\circ C$. L'addition de la solution de HCl (1 M) donne à la solution un aspect floconneux blanc jaunâtre. Les phases sont séparées et la phase organique est lavée deux fois par 10 ml d'une solution de HCl (1 M) et une fois avec 30 ml d'une solution saturée en NaCl. Chaque phase aqueuse est extraite trois fois avec 60 ml de dichlorométhane avant le lavage suivant. La phase organique est alors séchée sur Na_2SO_4 . Le solvant est évaporé à pression réduite, impérativement dans un bain à $25^\circ C$!

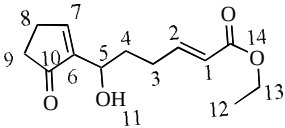
Après purification par chromatographie sur silice flash, 0,187 g d'Ethyl (E)-6-hydroxy-6-(5-oxo-1-cyclopenten-1-yl)-2-hexenoate **593** sont isolés soit un rendement de 49 %.

Purification : Chromatographie à pression moyenne sur silice flash

Solvant : AE/EP 1/2

Rf : 0,05 dans AE/EP $\frac{1}{2}$

Analyses spectroscopiques :

Analyse RMN ¹ H (300MHz, CDCl ₃)					
1H	δ(ppm)	mult.	Intégr.	J(Hz)	Structure
1	5,85	dt	1H	J ¹⁻² =15,6 ; J ¹⁻³ =1,6	 593
2	6,98	dt	1H	J ²⁻¹ =15,7 ; J ²⁻³ =6,9	
3	2,35	m	2H	/	
4	1,84	td	2H	J ⁴⁻³ =7,5 ; J ⁴⁻⁵ =6,3	
5	4,47	td	1H	J ⁵⁻⁴ =6,4 ; J ⁵⁻⁷ =1,3	
7	7,47	td	1H	J ⁷⁻⁸ =2,7 ; J ⁷⁻⁵ =1,2	
8	2,64	m	2H	/	
9	2,47	m	2H	/	
11	2,95	s	1H	/	
12	1,29	t	3H	J ¹²⁻¹³ =7,1	
13	4,18	q	2H	J ¹³⁻¹² =7,1	

L'attribution des signaux du spectre RMN¹H fut déterminée par spectre COSY.

Analyse RMN ¹³ C (75MHz)		Analyse IR	
¹³ C	δ(ppm)	Liaisons	cm ⁻¹
1	121,8	st O-H	3459
2	148,1	st CH oléph. et aliph.	2981,2924
3	28,0	st C=O conj.	1715, 1699
4	33,9	st C=C conj.	1652
5	67,0		
6	147,3		
7	158,1		
8	26,6	Analyse élémentaire	
9	35,2	% calculé	% mesuré et Δ
10	209,9		
12	14,2	C : 65,53	C : 65,09 Δ = 0,44
13	60,2	H : 7,61	H : 7,65 Δ = 0,04
14	166,5		

L'attribution des signaux du spectre RMN¹³C fut déterminée par spectre HETCOR.

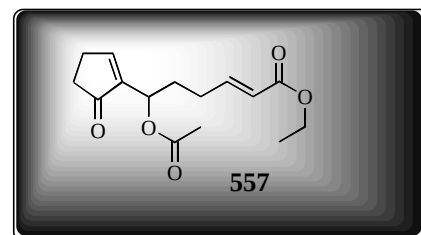
Masse (EI) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)	
Identification	%, masse
MM	<5 %, 238
MM -H ₂ O	18 %, 220
MM - OCH ₂ CH ₃	5 %, 193
MM -H ₂ O-OCH ₂ CH ₃	55 %, 175
C ₅ H ₅ OCHOH	100 %, 111

Ethyl (E)-6-(acetyloxy)-6-(5-oxo-1-cyclopenten-1-yl)-2-hexenoate

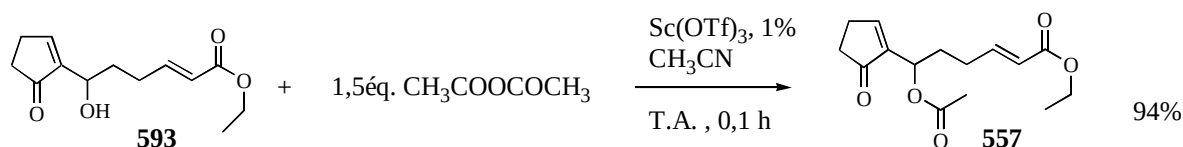
Formule brute : $C_{15}H_{20}O_5$

M.M. = 280,32

Aspect physique : huile jaunâtre



Réaction :



Données numériques :

Composé	Origine	M.M.	d	Quantité	Moles	Eq
	Synthétisé	238,28	/	0,625 g	$2,62 \cdot 10^{-3}$	1
$CH_3COOCOCH_3$	Acros 98%	102,09	1,087	0,402 g, 0,370 ml	$3,94 \cdot 10^{-3}$	1,5
$Sc(OTf)_3$	Aldrich 99% 0,0203 M/ CH_3CN	492,16	/	1,312 ml	$2,62 \cdot 10^{-5}$	0,01
CH_3CN	Fluka p.a. Distillé CaH_2	41,05	0,786	20 ml	/	/
T° : T.A.	t. : 0,1h					

Mode opératoire :

Le matériel utilisé est constitué d'un ballon monocol de 50 ml séché à la flamme et placé sous atmosphère d'argon. Le réactif Ethyl(E)-6-hydroxy-6-(5-oxo-1-cyclopenten-1-yl)-2-hexenoate **593** (0,625 g ; $2,62 \cdot 10^{-3}$ moles) y est placé en mélange avec l'anhydride acétique (0,370 ml ; $3,94 \cdot 10^{-3}$ moles) dans 20 ml d'acétonitrile sous agitation vigoureuse à température ambiante. La solution de triflate de scandium (1,312 ml d'une solution 0,0203M dans CH_3CN) est additionnée en une fois sous forte agitation à température ambiante. L'agitation est maintenue durant 5 minutes. La fin de la réaction est facilement déterminée par chromatographie sur couche mince avant d'effectuer le traitement. (Pour AE/EP 1/2, le réactif possède un $R_f=0,12$ et le produit possède un $R_f=0,35$)

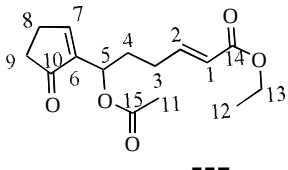
Le mélange réactionnel est dilué par 100 ml de diéthyléther et lavé 3 fois par 35 ml d'une solution aqueuse saturée en bicarbonate de sodium. La phase aqueuse est extraite trois fois par 75 ml de diéthyléther. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium. Le solvant est distillé sous pression réduite.

Après purification, 0,687 g de produit Ethyl (E)-6-(acetyloxy)-6-(5-oxo-1-cyclopenten-1-yl)-2-hexenoate **557** sont isolés, soit 94% de rendement.

Purification :

Chromatographie à pression moyenne sur silice flash
Solvant à gradient d'élution : AE/EP1/8 1/6, 1/4, 1/2
 R_f : 0,19 dans AE/EP 1/2

Analyses spectroscopiques :

Analyse RMN ¹ H (300MHz, CDCl ₃)					
1H	δ(ppm)	mult.	Intégr.	J(Hz)	Structure
1	5,81	dm	1H	J ¹⁻² =15,7	
2	6,92	dt	1H	J ²⁻¹ =15,7 J ²⁻³ =6,9	
3	2,24	dt	2H	J ³⁻⁴ =7,4 J ³⁻² =7,2	
4	1,86 à 2,05	m	2H	/	
5	5,56	tm	1H	J ⁵⁻⁴ =5,1	
7	7,46	m	1H	/	
8	2,58 à 2,63	m	2H	/	
9	2,44 à 2,46	m	2H	/	
11	2,09	s	1H	/	
12	1,28	t	3H	J ¹²⁻¹³ =7,1	
13	4,17	q	2H	J ¹³⁻¹² =7,1	

L'attribution des signaux du spectre RMN¹H fut déterminée par spectre COSY.

Analyse RMN ¹³ C (75MHz)		Analyse IR	
¹³ C	δ(ppm)	Liaisons	cm ⁻¹
1	121,7	st CH oléph. et aliph.	2933
2	147,4	st C=O	1744,1706
3	27,8	st C=C conj.et st C=O conj.	1654
4	31,2		
5	68,8		
6	144,6		
7	158,8		
8	26,4		
9	35,0		
10	206,8		
11	20,8		
12	14,1		
13	60,0	Analyse élémentaire	
14	166,2	% calculé	% mesuré et Δ
15	169,7	C : 64,27 H : 7,19	C : 64,00 Δ = 0,27 H : 7,19 Δ = 0,00

L'attribution des signaux du spectre RMN¹³C fut déterminée par spectre HETCOR.

Masse (EI) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)	
Identification	%, masse
MM	< 5%, 280
MM - CH ₃ CO	15 %, 237
MM - CH ₃ COO	20 %, 221
MM - CH ₃ COOH	30 %, 220
MM -CH ₃ CH ₂ OH - CH ₃ COOH	100 %, 174
MM -CH ₃ CH ₂ OCOH - CH ₃ COOH	45 %, 146
CH ₃ CO	45 %, 43

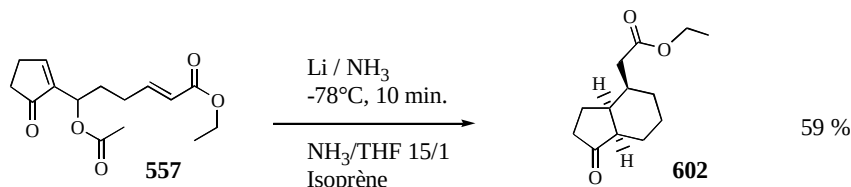
Ethyl 2-(1-oxooctahydro-1*H*-inden-4-yl)acetate

Formule brute : $C_{13}H_{20}O_3$

M.M. = 224,141

Aspect physique : huile incolore

Réaction :



Données numériques :

Composé	Origine	M.M.	d	Quantité	Moles	Eq
	synthétisé	280,32	/	0,110 g	$3,93 \cdot 10^{-4}$	1
Li	Aldrich 99,9%, fil 3,2 mm de diamètre, 0,01% de Na	6,94	/	0,160	$23,05 \cdot 10^{-3}$	60
NH_3		17,03	/	150 ml	/	/
Isoprène	Janssen 99,9%	68,12	0,681	5 ml	$49,98 \cdot 10^{-3}$	130
THF	Fluka, P.A., séché sur Na	72,11	0,889	10 ml	/	/
$T^\circ : -78^\circ C$	t. : 10 min.					

Mode opératoire :

Le matériel utilisé est constitué d'un ballon tricol de 500 ml surmonté d'un condensateur à carboglace fermé d'un tube dessiccant au KOH suivi d'un dessiccateur au $CaCl_2$, d'un robinet et d'un septum. Chaque emboîtement est protégé par du papier parafilm. L'agitation est assurée manuellement (aucune puce magnétique n'est introduite). L'ensemble du matériel est séché au four et à la flamme. Le Lithium (0,160 g ; $23,05 \cdot 10^{-3}$ moles) est rincé au THF, pesé dans l'huile et rincé de nouveau au THF juste avant son introduction dans le ballon réactionnel placé sous atmosphère d'argon. Les 150 ml de NH_3 sont condensés, par l'intermédiaire d'un tube au KOH, sur le Lithium à $-78^\circ C$ (bain : acétone / carboglace). L'Ethyl (E)-6-(acétyloxy)-6-(5-oxo-1-cyclopenten-1-yl)-2-hexenoate **557** (0,110 g ; $3,93 \cdot 10^{-4}$ moles) dissous dans 10 ml de THF sec est additionné en goutte à goutte rapide au mélange Li / NH_3 à $-78^\circ C$. La solution reste bien bleue à la fin de l'addition. L'agitation est maintenue 10 minutes maximum, à $-78^\circ C$, (La coloration bleue intense ne doit pas varier. Toute modification de couleur doit être immédiatement suivie de l'addition de l'isoprène) avant d'ajouter les 5 ml d'isoprène suivi du traitement.

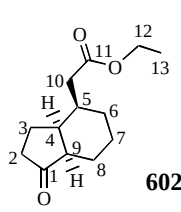
L'addition de l'isoprène provoque une décoloration de la solution qui passe du bleu au blanc. Elle est immédiatement suivie par l'addition de 5ml d'une solution aqueuse saturée en NH_4Cl et 20 ml de diéthyléther. Le bain de carboglace est supprimé et le NH_3 s'évapore doucement. La solution est alors de coloration rosée. Après évaporation complète de l'ammoniac, 120 ml d'éther sont ajoutés ainsi que 20 ml d'une solution aqueuse saturée en NH_4Cl . Les phases sont séparées et la phase aqueuse est extraite trois fois avec 100 ml d'éther. L'ensemble des phases organiques rassemblées sont séchées sur Na_2SO_4 avant d'éliminer le solvant sous pression réduite.

Après purification, 0,052 g de produit Ethyl 2-(1-oxooctahydro-1*H*-inden-4-yl)acetate **602** sont isolés soit un rendement de 59% sous la forme d'un seul isomère de jonction de cycle *cis*.

Purification : Chromatographie à pression moyenne sur silice flash

Solvant à gradient d'éluion : AE/EP 1/10 1/8 1/6 1/4 1/2
 Rf : 0,27 dans AE/EP 1/4

Analyses spectroscopiques :

Analyse RMN ¹ H (500MHz, CDCl ₃ et C ₆ D ₆ CO)				
1H	δ(ppm)	mult.	J(Hz)	Structure
2	2,15 - 2,42	m	/	
3	1,84	m	/	
4	2,36	m	J ⁴⁻⁵ =6,0 ; J ^{4-3a} =6,0 ; J ^{4-3b} =6,0 ; J ⁴⁻⁹ = 6,0 (dddd=tt)	
5	2,23	m	/	
6ax.-6eq.	1,16 - 1,57	m	J ^{6a-6e} = 12,0 ; J ^{6a-7} = 3,2 ; J ^{6a-5} = 12,0 - /	
7ax.-7eq.	1,32 - 1,80	m	J ^{7a-7e} = 13,0 ; J ^{7a-6a} =13,0 ; J ^{7a-8a} =13,0 ; J ^{7a-6e} = 3,2 ; J ^{7a-8e} = 3,2 - /	
8ax.-8eq.	1,14 - 1,65	m	J ^{8a-8e} = 13,0 ; J ^{8a-7e} = 3,2 - /	
9	2,23	m	J ⁹⁻⁴ = 6,0 ; J ^{9-8e} = 6,0 ; J ^{9-8a} = 13,0	
10	2,27	m	/	
12	4,15	q	J ¹²⁻¹³ = 7,1	
13	1,27	t	J ¹³⁻¹² = 7,1	

L'attribution des signaux du spectre RMN¹H fut déterminée par découplages sélectifs.

Analyse RMN ¹³ C (75 MHz)		Analyse IR		
¹³ C	δ(ppm)	Liaisons	cm ⁻¹	
1	220,2	st CH aliph.	2858, 2931	
2	36,9	st C=O	1734	
3	19,5			
4	39,4			
5	33,5			
6	26,7			
7	24,6	Analyse élémentaire		
8	22,5	% calculé	% mesuré et Δ	
9	49,0	C : 69,61	C : 68,97 Δ= 0,64	
10	38,9	H : 8,99	H : 9,20 Δ = 0,21	
11	172,6	Masse Haute Résolution		
12	60,3	Masse calculée	Masse réelle	Δ
13	14,2	224,141245	224,140528	3,2 ppm

Masse (EI) (Masse paire = radical cation et Masse impaire = cation)	
Identification	%, masse
MM	15%, 224
MM - H ₂ O	100%, 206
MM - OCH ₂ CH ₃	35%, 179
MM - CH ₂ COOCH ₂ CH ₃	60%, 137
MM - CH ₃ COOCH ₂ CH ₃	100%, 136

G.C.	
Condition d'éluion	Temps de rétention (min.)
180°C / 2' // 10° / 1' - 290°	8,69

