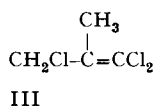
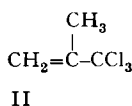
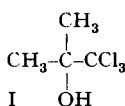


### 233. La déshydratation du trichlorométhyl-2-butanol-2

par A. F. Thomas, E. Palluy, B. Willhalm und M. Stoll

(24 VII 63)

La chlorétone (trichlorométhyl-2-propanol-2, I) donne, par déshydratation au moyen de chlorure de thionyle, le trichlorométhyl-2-propène-1 (II)<sup>1)</sup>. D'autres agents de déshydratation livrent des mélanges de II et de son produit de réarrangement allylique, le trichloro-1,1,3-méthyl-2-propène-1 (III)<sup>2) 3)</sup>. Le présent travail nous a été suggéré par une remarque de JACOB qui, au cours de ses recherches sur le trichlorométhyl-2-propanol-2, supposait qu'un traitement semblable des homologues supérieurs ne donnait pas de résultats analogues<sup>2)</sup>.



Dans ce mémoire, nous décrivons la déshydratation par le chlorure de thionyle du trichlorométhyl-2-butanol-2 (IV), obtenu en condensant la butanone-2 avec le chloroforme en présence de méthylate de sodium dans le méthylal<sup>4) 5)</sup>. Cette réaction livre entre autres une faible quantité de méthyl-2-méthoxy-2-butyrate de méthyle (V)<sup>6)</sup>, et à notre connaissance, ce produit secondaire n'a pas été décrit. Nous avons eu quelque peine à le purifier complètement pour une raison qui ne nous apparut que par la suite, et qui est exposée plus loin. Le spectre RMN. a clairement indiqué la présence d'un groupe C(quaternaire)-méthyle (1,30 ppm.<sup>7)</sup>), de deux O-méthyles (3,19 et 3,67 ppm.) et de signaux typiques du groupe éthyle, et les spectres IR. et de masse concordent également avec la structure donnée (voir partie expérimentale).

Cette déshydratation de IV par le chlorure de thionyle livre généralement trois produits chlorés dans des proportions variables selon les conditions expérimentales. Ces trois produits, une fois séparés par chromatographie gaz-liquide, ont été identifiés respectivement au trichlorométhyl-2-butène-1 (VII), au trichlorométhyl-2-butène-2 (VIII) et au dichloro-1,1-chlorométhyl-2-butène-1 (IX). Les raisons qui nous ont guidés dans l'attribution de ces structures seront exposées dans la communication suivante.

Le tableau ci-dessous indique les proportions des produits VII, VIII et IX obtenues dans diverses conditions à partir de IV ou de son acétate (VI), et met en lumière certaines propriétés de ces substances. Ainsi, par exemple, la stabilité de IV à la pyrolyse peut s'expliquer par la difficulté de formation d'un ion carbonium à

<sup>1)</sup> S. M. McELVAIN & C. L. STEVENS, J. Amer. chem. Soc. 69, 2667 (1947).

<sup>2)</sup> R. JACOB, Bull. Soc. Chim. France [5] 7, 581 (1940).

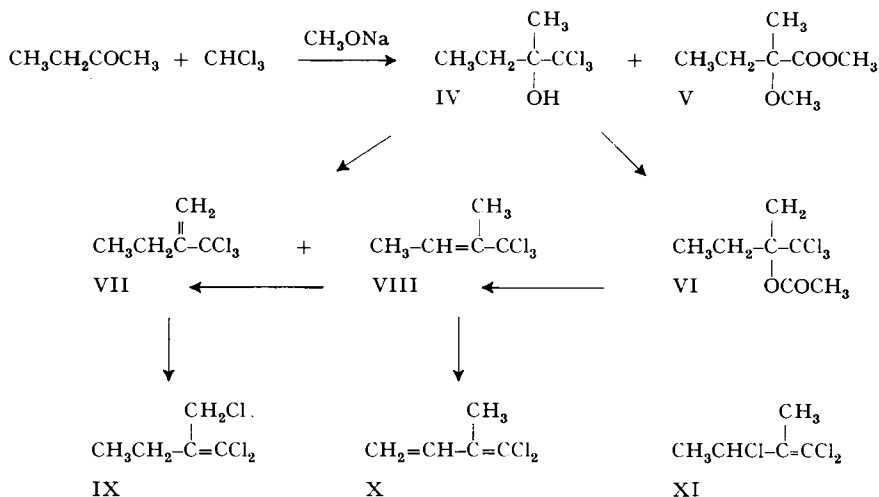
<sup>3)</sup> C. C. PRICE & H. D. MARSHALL, J. org. Chemistry 8, 532 (1943).

<sup>4)</sup> C. WEIZMANN, E. BERGMANN & M. SULZBACHER, J. Amer. chem. Soc. 70, 1189 (1948).

<sup>5)</sup> R. LOMBARD & R. BOESCH, Bull. Soc. chim. France 1953, 733.

<sup>6)</sup> Voir R. LOMBARD & R. BOESCH, Bull. Soc. chim. France 1953, C. 23.

<sup>7)</sup> En ppm., voir partie expérimentale.



proximité d'un groupe trichlorométhyle fortement nucléophile. Il est logique de conclure qu'il existe un équilibre entre les deux produits de déshydratation directe VII et VIII, mais on constate que, sous l'influence de protons ou de la chaleur, le premier, VII, subit un réarrangement facile en IX. En effet, la déshydratation de IV dans des conditions ménagées (chlorure de thionyle dans la pyridine) donne, outre le sulfite de IV, un mélange qui ne contient que des traces de IX.

La stabilité thermique variable des trois composés VII, VIII et IX complique quelque peu la situation.

*Déshydratation du trichlorométhyl-2-butanol-2 (IV)*

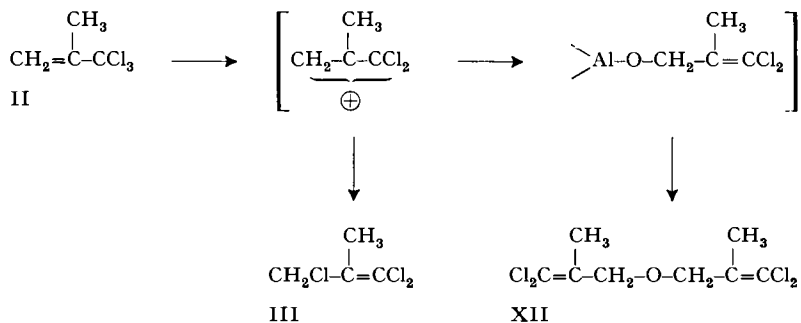
Conditions	Proportion (%) de produit déshydraté (VII + VIII + IX : 100%)			Autres produits
	VII	VIII	IX	
SOCl <sub>2</sub> à reflux	73	14	13	
SOCl <sub>2</sub> , reflux, forte agitation	57	38	4	
SOCl <sub>2</sub> , pyridine	62	37	1	50% sulfite de IV
Pyrolyse (400°)	6	0	94	80% inchangé
Pyrolyse de l'acétate VI	15	0	85	

Distillé sous pression ordinaire, le trichlorométhyl-2-butène-1 (VII) subit de nouveau un réarrangement presque complet en IX, ce dernier étant stable à la distillation. Le trichlorométhyl-2-butène-2 (VIII) donne un mélange de 10% de IX et de 40% de dichloro-1,1-méthyl-2-butadiène-1,3 (X), composé qui noircit et se polymérise en peu de temps et dont la structure découle du spectre IR, qui montre des bandes correspondant respectivement aux groupes  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  et  $\text{C}=\text{CCl}_2$ <sup>8)</sup> (voir partie expérimentale), et de l'absorption UV, à 247 m $\mu$  ( $\epsilon = 13100$ ) (voir aussi la communication

<sup>8)</sup> D. G. KUNDINGER & H. PLEDGER, J. Amer. chem. Soc. 78, 6098 (1956).

suivante pour le spectre RMN.). La pyrolyse de VIII à 400° favorise la formation de IX plutôt que celle de X, tandis que la distillation sur oxyde d'aluminium conduit au contraire à une plus forte proportion de X. Finalement, la pyrolyse du trichlorométhyl-2-butanol-2 (IV) ou de son acétate VI engendre aussi une faible quantité du diène X (voir tableau). Or, ce dernier possède sur nos colonnes de chromatographie gaz-liquide exactement le même temps de rétention que le méthyl-2-méthoxy-2-butyrate de méthyle (V), ce qui explique nos difficultés dans la purification de ce dernier par ce genre de chromatographie. Il est possible que le composé IV se décompose en très faible partie durant la distillation (peut-être sous l'influence de la lumière), et qu'il en résulte une tendance au noircissement, puisque, une fois purifié au moyen de la chromatographie gaz-liquide, il forme des cristaux incolores qui paraissent plus stables.

Nous n'avons jamais pu déceler l'existence du produit de réarrangement allylique «normal» de VIII (le trichloro-1,1,3-méthyl-2-butène-1 (XI)), ce qui nous a poussés à rechercher les conditions qui pourraient provoquer ce réarrangement. Le réarrangement de l'homologue inférieur, le trichlorométhyl-2-propène-1 (II) a lieu dans des conditions très variables<sup>2) 3) 9)</sup>. Son passage sur une colonne d'oxyde d'aluminium «acide» à la température ambiante provoque la transformation avec un bon rendement. Notons ici que l'utilisation d'oxyde d'aluminium «neutre» commercial a pour résultat non seulement d'effectuer le réarrangement allylique mais encore, fait intéressant, de former l'éther allylique. Cet éther XII, déjà signalé par KIRRMANN & JACOB<sup>10)</sup>, dérive de l'ion intermédiaire de réarrangement, probablement selon le schéma ci-après:

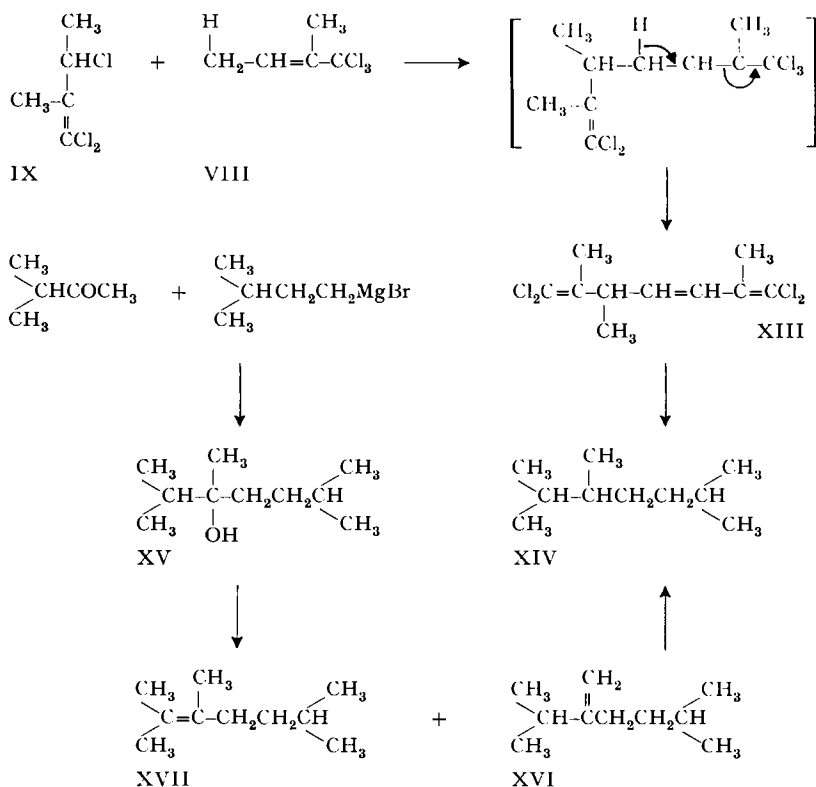


La structure de XII ressort de sa formule moléculaire et de son spectre RMN., ce dernier ne possédant que deux signaux, à 1,93 et 4,07 ppm., dont le rapport des intensités est de 3 à 2.

Le passage de VIII, homologue supérieur de II, sur oxyde d'aluminium acide provoque la formation partielle de IX. Le trichlorométhyle-2-butène-2 (VIII) reste inchangé après un contact de trois heures à 100° avec le pentachlorure de phosphore, traitement suffisant pour transformer complètement l'isomère VII et l'homologue II<sup>3)</sup> en leurs produits de réarrangement allylique (resp. IX et III).

<sup>9)</sup> D. G. KUNDINGER & H. N. HANEY, J. Amer. chem. Soc. 76, 615 (1954).

<sup>10)</sup> A. KIRRMANN & R. JACOB, Bull. Soc. chim. France [5] 7, 586 (1940).



Par contre, le passage du trichlorométhyl-2-butène-2 (VIII) sur l'oxyde d'aluminium « neutre » donne, à côté du dichloro-1, 1-chlorométhyl-2-butène-2 (IX), une substance plus lourde,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Cl}_4$ , qui se laisse purifier par distillation. Son spectre UV. possède un maximum à  $254 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 27000$ ) correspondant à un diène de type X avec un substituant supplémentaire ( $+7 \text{ m}\mu$ ), et le spectre IR. montre deux bandes caractéristiques de ce type de structure à  $6,19$  et  $6,35 \mu$ . A la réduction catalytique, ce corps absorbe rapidement sept  $\text{H}_2$  en fournissant un unique hydrocarbure, le triméthyl-2,3,6-heptane (XIV), identique à celui préparé à partir du triméthyl-2,3,6-heptanol-3 (XV) (alcool non encore décrit à notre connaissance). Il est possible de déshydrater ce dernier pour obtenir principalement l'isopropyl-2-méthyl-5-hexène-1 (XVI)<sup>11</sup> en même temps qu'une faible proportion de triméthyl-2,3,6-heptène-2 (XVII)<sup>12</sup>, et l'hydrogénation<sup>12</sup> de ce mélange d'oléfines donne le triméthyl-2,3,6-heptane<sup>13</sup> (XIV), identique par ses spectres IR. et de masse à l'hydrocarbure obtenu à partir du produit  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Cl}_4$ . Vu la similitude qui existe parfois entre les spectres IR.

<sup>11</sup>) J. VON BRAUN & G. MANZ, Ber. deutsch. chem. Ges. 67, 1696 (1934).

<sup>12</sup>) R. YA. LEVINA, A. A. FAJNZILBERG & R. V. ITENBERG, Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R. 75, 39 (1950).

<sup>13</sup>) M. P. DOSS, Physical Constants of the Principal Hydrocarbons, 4th ed., New York, Texas Co. 1943; M. R. FENSKE, W. G. BRAUN, R. V. WIEGAND, D. QUIGGLE, R. H. MCCORMICK & D. H. RANK, Analyt. Chemistry 19, 707 (1947).

d'hydrocarbures différents, nous avons examiné aussi le spectre du diméthyl-2,6-octane (préparé par hydrogénation du myrcène<sup>14</sup>), puisque celui-ci possède un squelette déjà rencontré dans les produits de dimérisation *in vitro* d'isoprène<sup>15</sup>), et avons constaté qu'il est tout autre que celui du triméthyl-2,3,6-heptane (XIV). Nous pouvons dès lors attribuer à la substance C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>4</sub> la structure d'un tétrachloro-1,1,7,7-triméthyl-2,5,6-heptatriène-1,3,6 (XIII), qui est également en accord avec le spectre RMN. (fig. 1), et dans laquelle nous précisons la configuration *trans* pour le groupe CH=CH. La formation de XIII démontre de nouveau la réactivité du composé IX, puisque cette substance ne peut se produire que par réaction entre ce dernier et le

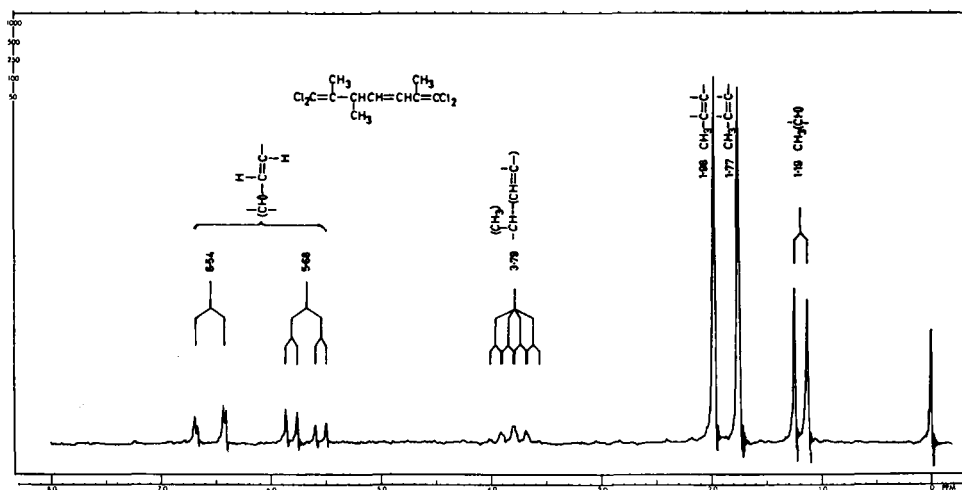


Fig. 1. Spectre de RMN. du tétrachloro-1,1,7,7-triméthyl-2,5,6-heptatriène-1,3,6 (XIII)

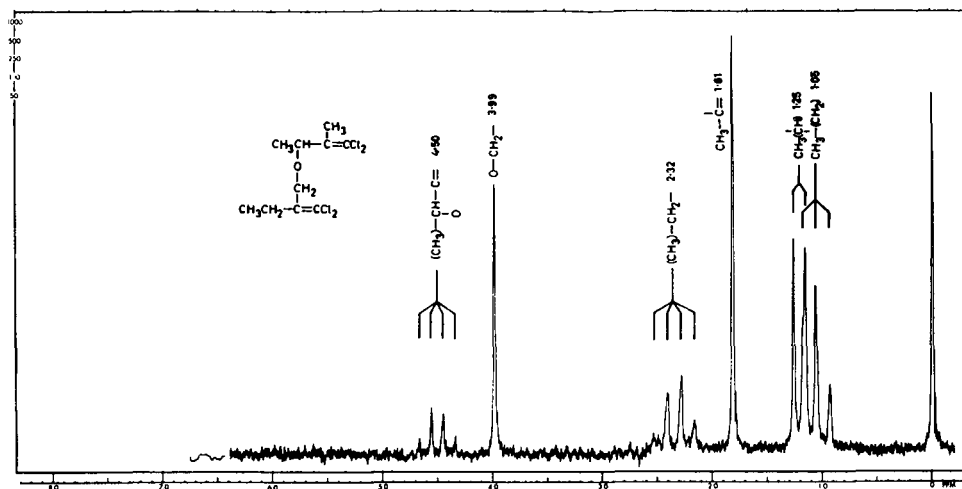


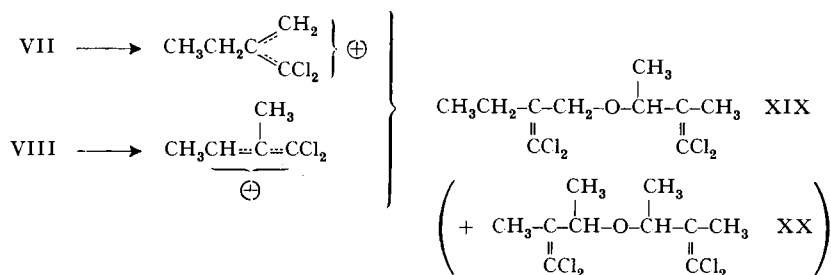
Fig. 2. Spectre de RMN. de l'éther asymétrique XIX.

<sup>14</sup> J. PLÍVA & F. ŠORM, Collect. Trav. chim. Tschécoslov. 14, 276 (1949).

<sup>15</sup> G. WILKE, Angew. Chem. 75, 10 (1963); H.-J. KAMINSKY, Diss. Tech. Hochschule, Aachen 1962.

produit de départ VIII, suivie d'un réarrangement allylique couplé avec perte de HCl, selon le schéma ci-dessus.

Avec des solvants plus polaires que celui utilisé pour les substances VIII et XIII, nous avons réussi à éluer de la colonne d'oxyde d'aluminium «neutre» un mélange qui consiste en des produits légers en faible quantité (qui ne furent pas examinés, mais qui pourraient être des alcools formés par la substitution d'un hydroxyle au chlore pendant les réarrangements allyliques (VII  $\rightarrow$  IX, VIII  $\rightarrow$  XI), et de substances plus lourdes. Cette dernière fraction, examinée par chromatographie gaz-liquide, se compose principalement d'un éther dont le spectre de masse correspond à la formule  $C_{10}H_{14}OCl_4$ . Nous fûmes quelque peu étonnés de constater, à l'examen du spectre RMN (fig. 2), qu'il s'agissait de l'éther asymétrique XIX formé d'ions venant respectivement de VII et de VIII. Des infimes quantités d'autres produits contenus dans le mélange, nous avons pu isoler des traces d'une substance à laquelle nous attribuons la structure XX, justifiée par la similitude de ses spectres IR. et de masse à ceux de XIX, et par le fait que son temps de rétention plus court sur des colonnes de silicone indique une chaîne plus ramifiée.



Il nous semble donc opportun de terminer en affirmant que, si la déshydratation du trichloro-2-butanol-2 se déroule selon la marche attendue, il faut souligner les complications nombreuses qui tendent à fausser les apparences de la réaction, et qui sont dues principalement à l'instabilité du trichloro-1,1,3-méthyl-2-butène-1 (XI), qui rappelle celle des substances de type  $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}-\underset{\text{X}}{\text{CH}}-\text{R}$  (où X = halogène, OH, etc.)<sup>16)</sup>.

X

### Partie expérimentale

Les F. sont corrigés. La mention «chromatographie gaz-liquide», sans autre spécification, indique que l'opération a été effectuée avec des appareils (de type 58C) de notre propre construction dans des colonnes de verre de 4,66 m de long, avec une phase stationnaire d'huile de silicone (MAY & BAKER), 40% sur Chromosorb W, température 225°, et avec gaz porteur hélium à un débit de 20 ml/min. Les temps de rétention (TR) sont rapportés à celui du benzène pris comme unité.

Les spectres de masse ont été mesurés avec un appareil ATLAS (type CH<sub>4</sub>); les intensités des fragments sont exprimées en centièmes de celle du plus important («pic de base»).

Les spectres de RMN ont été mesurés avec un appareil VARIAN (type A-60), en solution dans le tétrachlorure de carbone, avec le tétraméthylsilane comme référence interne.

Les spectres UV. ont été mesurés avec un appareil OPTICA CF4 NI en solution cyclohexanique.

<sup>16)</sup> L. I. ZAKHARIN, *Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R. Otdel. Khim. Nauk.* 1956, 313 [*Chem. Abstr.* 50, 15492 (1956)]; A. N. NESMEYANOV, R. KH. FRIEDLINA, L. I. ZAKHARIN & A. B. BELYAVSKIY, *Ž. obšč. Chim.* S.S.S.R. 26, 1070 (1956).



*C. Par pyrolyse.* Des pyrolyses sont effectuées par passage lent sur hélices de verre chauffées à 400° sur une distance de 40 cm, dans un courant d'azote sec de 25 ml/min. Les produits sont distillés sous 10 Torr. Rendements voir partie théorique.

*Dichloro-1,1-méthyl-2-butadiène-1,3 (X).* On distille 0,25 g de trichlorométhyl-2-butène-2 (VIII) à pression ordinaire (730 mm) à travers une colonne de 3 cm de longueur remplie de grains d'oxyde d'aluminium (séchés à 500°). La première fraction (0,1 g) passe à 128–135°. Le dichloro-1,1-méthyl-2-butadiène-1,3 est purifié par chromatographie gaz-liquide et soumis immédiatement à l'analyse. TR 1,43;  $n_D^{22}$  1,5134. Spectre IR. (liq.): 3,22, 6,19 (C=CCl<sub>2</sub>) 8, 6,25 (épaule) et «over-tone» à 5,47 (C=CH<sub>2</sub>)<sup>9</sup>, 6,36, 6,94, 7,07, 7,20, 9,39, 10,16, 10,9–11,15  $\mu$ .

$C_5H_6Cl_2$  Calc. C 43,82 H 4,22% Tr. C 44,21 H 4,55%

*Dichloro-1,1-chlorométhyl-2-propène-1 (III).* Le trichlorométhyl-2-propène-2 (II) TR 1,31, obtenu par déshydratation de la «chlorétone» (I) avec le chlorure de thionyle<sup>1</sup>, est chromatographié sur oxyde d'aluminium acide, avec élution à l'hexane. Rdt 70%. TR 1,60;  $n_D^{24}$  = 1,4970;  $d_4^{23}$  = 1,336. Spectre IR. identique à celui déjà décrit<sup>8</sup>).

*Ether di-(méthyl-2-dichloro-3,3-allylique (XII))<sup>10</sup>.* On chromatographie le trichlorométhyl-2-propène-2 (II) (2 g) sur oxyde d'aluminium neutre. Après élution du produit précédent (0,46 g) avec l'hexane, 1,0 g de diéther est obtenu à l'aide de l'éther diéthylique. Distillé et purifié par chromatographie gaz-liquide, le produit possède les constantes déjà décrites<sup>10</sup>. TR 8,57; Eb. 73°/0,05 Torr;  $n_D^{23}$  = 1,5093;  $d_4^{24}$  = 1,332. Spectre IR.: 6,15, 9,1–9,5, 11,1–11,3  $\mu$ . Spectre de masse: sans pic moléculaire, *m/e* 123 (100%), 125 (65%), 87 (52%), 75 (40%); 89, 39, 51 (30 à 40%); autres pics notables à 27 (12%), 61 (5%), 111 (10%), 124 (12%), 138 (7%), 139 (6%) et 227 (7%)–229–231 (caractéristique de 3Cl).

$C_8H_{10}OCl_4$  Calc. C 36,38 H 3,79% Tr. C 36,90 H 3,88%

*Le dichloro-1,1-chlorométhyl-2-butène-1 (IX),* obtenu à partir du trichlorométhyl-2-butène-1 (VII) (70% de rdt) ou du trichlorométhyl-2-butène-2 (VIII) (40% de rdt) sur oxyde d'aluminium acide, est identique au produit décrit plus haut.

*Tétrachloro-1,1,7,7-triméthyl-2,5,6-heptatriène-1,3,6 (XIII).* On chromatographie 3 g de trichlorométhyl-2-butène-2 sur oxyde d'aluminium neutre. Par élution à l'éther de pétrole (Eb. 30–50°) on obtient 1,2 g d'un mélange de VIII et de XIII, que l'on peut séparer par distillation. Le dichloro-1,1-chlorométhyl-2-butène-1 (210 mg) passe à 50–55°/11 Torr, suivi du triméthylheptatriène chloré (530 mg), passant à 120–130°/0,2 Torr (temp. du bain). TR 13,6;  $n_D^{24}$  = 1,5480;  $d_4^{25}$  = 1,272. Spectre IR.: 6,20, 6,35, 6,91, 7,27, 11,0–11,3  $\mu$ . Spectre de masse: pic moléculaire *m/e* 272–274 (18%)–276 (caractéristique de 4Cl), *m/e* 128 (100%), 63 et 237–239 (56%); 39, 51, 65, 77, 97, 130 (40 à 50%); 75, 87, 91, 93, 99, 201 (30 à 40%); 27, 36, 41, 115, 127, 129, 165, 167, 202, 203 (20 à 30%).

$C_{10}H_{12}Cl_4$  Calc. C 43,82 H 4,41 Cl 51,76% Tr. C 44,07 H 4,39 Cl 51,60%

*Dichloro-1,1-méthyl-2-(éthyl-2-dichloro-3,3-allyloxy)-3-butène-1 (XIX).* On chromatographie 2 g d'un mélange des trichlorométhyl-2-butènes-1 et -2 (contenant respectivement 40 et 60% de chaque isomère) sur oxyde d'aluminium neutre. A l'aide d'hexane, 0,37 g des produits IX et XIII que nous venons de décrire est élué, puis 0,11 g de liquide l'est à l'aide d'éther. Le composé principal de ce dernier mélange, séparé par chromatographie gaz-liquide, est représenté par la formule XIX. TR 10,6. Spectre IR.: très semblable à celui de XII; 6,18, 9,2–9,4, 11,2–11,3  $\mu$ . Spectre de masse: pic moléculaire 290–292–294 (moins de 1%), *m/e* 137 (100%), 139 (67%), 65 (39%), 43 (20%), 39 (13%), 138 (10%), 101 (10%), 75 (9%), 27 et 103 (8%), 51 et 109–111 (6%); autres pics notables à 123–125, 153–155, 255–257 et 275–277–279.

On isole également des traces d'une substance avec TR 8,3, mais un spectre de masse semblable: pic moléculaire 290–292–294 (moins de 1%), *m/e* 137 (100%), 139 (66%), 65 (27%), 43 (15%), 138 (13%), 39 (11%), 101 (11%), 57 (7%), 27, 75 et 103 (6%), 83 (5%); autres pics notables à 109–111, 123–125, 151, 153–155, 255–257, 275–277–279. Il s'agit vraisemblablement de l'éther di-(diméthyl-1,2-dichloro-3,3-allylique) (XX). A l'aide de chloroforme on peut ensuite éluer encore du dichloro-1,1-chlorométhyl-2-butène-1.

*Triméthyl-2,3,6-heptane (XIV)<sup>13</sup>.* On ajoute 42,0 mg de tétrachloro-1,1,7,7-triméthyl-2,5,6-heptatriène-1,3,6 à une suspension de 10 mg de palladium sur charbon actif (10% Pd) dans 8 ml d'alcool fin. Au bout de 30 min., 22,2 ml de H<sub>2</sub> (à 0° et 760 Torr) sont absorbés; calculé



pour 7 mol.: 24,1 ml. On filtre, lave le résidu au pentane puis ajoute au filtrat 50 ml d'eau. On sépare la couche pentanique et lave la couche aqueuse au pentane. Les couches pentaniques réunies sont lavées à l'eau, séchées et concentrées avec une colonne WIDMER. Le résidu pèse 12 mg (55%) et est purifié par chromatographie gaz-liquide. TR 1,52. Spectre IR.: 3,4–3,5, 6,82, 7,23, 7,27 (épaule), 7,32, 8,55, 8,87, 9,85, 10,91  $\mu$ . Spectre de masse: pic moléculaire 142 (en dessous de 1%), *m/e* 57 (100%), 43 (54%), 41 (20%), 56 et 71 (18%), 70 (15%), 29, 55 et 98 (9%), 99 (8%), 70 (6%), 85 (3%) et 113 (en dessous de 1%).

*Diméthyl-2,6-octane*. Préparé par la méthode de ŠORM & PLÍVA<sup>14</sup>) à partir du myrcène. Spectre IR.: 3,4–3,5, 6,85, 7,26, 7,33, 8,61, 8,65–8,75 (épaule), 10,35, 13,04, 13,70  $\mu$ . Spectre de masse: pic moléculaire 142 (2%), *m/e* 57 (100%), 43 (61%), 71 (58%), 56 (32%), 41 (30%), 29 (19%), 113 (17%), 85 et 55 (9%), 112 (8%), autres pics à 97, 98, 99 et 127 (en dessous de 1%).

*Triméthyl-2,3,6-heptanol-3* (XV). On prépare le magnésien à partir de 15,8 g de magnésium et de 100 g de bromure de méthyl-3-butyle dans 200 ml d'éther absolu. On ajoute goutte à goutte 60 g de méthyl-3-butanone-2, tout en maintenant la solution en dessous de 10°. Puis on chauffe 30 min à reflux et on ajoute 200 ml d'eau glacée. On neutralise à l'acide sulfurique dilué, sèche, concentre et distille le triméthylheptanol, Eb. 73°/8 Torr. TR 2,29;  $n_D^{20} = 1,4377$ ;  $d_4^{20} = 0,8398$ . Spectre IR.: 2,88, 5,94, 6,18, 6,82, 7,24, 7,33, 11,02  $\mu$ . Spectre de masse: sans pic moléculaire, *m/e* 87 (100%), 55 (52%), 69 (49%), 43 (48%), 97 (40%), 115 (36%), 41 (34%), 45 et 57 (18%), 27, 29 et 111 (12%) et à 143 (4%) et 140 (2%).

$C_{10}H_{22}O$  Calc. C 75,88 H 14,01% Tr. C 75,70 H 14,09%

*Isopropyl-2-méthyl-5-hexène-1* (XVI) et *triméthyl-2,3,6-heptène-2* (XVII). On distille 5 g de triméthyl-2,3,6-heptanol-3 (XV) à pression ordinaire (730 Torr) à travers une colonne de 35 cm de longueur, maintenue à 150° et remplie de grains d'oxyde d'aluminium préalablement séchés. Une partie du distillat (2,5 g) est purifiée par chromatographie gaz-liquide. La majeure partie (90%) consiste en isopropyl-2-méthyl-5-hexène-1 (XVI)<sup>11</sup>), reconnaissable par son spectre IR. TR 1,50;  $n_D^{20} = 1,4238$ ;  $d_4^{20} = 0,7486$ . Spectre IR.: 6,09, 6,84, 7,25, 7,34, 11,30  $\mu$ . Spectre de masse: pic moléculaire 140 (18%), *m/e* 55 (100%), 69 (67%), 97 (49%), 41 (40%), 84 (26%), 43 (21%), 70 (19%), 83 (18%).

$C_{10}H_{20}$  Calc. C 85,63 H 14,37% Tr. C 85,90 H 14,29%

Le reste est le triméthyl-2,3,6-heptène-2 (XVII)<sup>12</sup>), TR 1,70. Spectre IR.: 6,84, 7,23, 7,28, 8,07, 8,55–8,7  $\mu$ . Spectre de masse: pic moléculaire 140 (31%), *m/e* 55 (100%), 83 (76%), 69 (65%), 84 (54%), 41 (52%), 43 (29%), 70 et 97 (20%).

L'hydrogénation du mélange (sans autre purification) dans l'alcool en présence de palladium sur charbon actif (10% Pd) donne le triméthyl-2,3,6-heptane, identique à celui déjà décrit en TR, spectre IR. et spectre de masse.  $n_D^{23} = 1,4310$ .

#### SUMMARY

The dehydration products of 2-trichloromethyl-2-butanol are the 2-trichloromethyl-1- and -2-butenes. The first of these easily rearranges to 1,1-dichloro-2-chloromethyl-1-butene, but the allyl rearrangement product from the other is highly reactive, and gives further transformation products under the conditions used for the rearrangement.

FIRMENICH & CIE  
Laboratoires de Recherches, Genève