

ORGANOMÉTALLIQUES ET ÉNOLATES *gem*-HALOGÉNÉS: FORMATION ET PROPRIÉTÉS DES ÉNOLATES HALOGÉNÉS DU TYPE MALONIQUE

JEAN VILLIERAS

Laboratoire de Synthèse Organique, équipe de recherche associée au C.N.R.S., Tour 44-45, 3^e Etage,
Quai St. Bernard, Paris V^e (France)

(Reçu le 22 juin 1971)

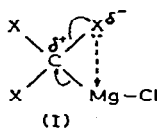
SUMMARY

The preparation of magnesium, zinc or lithium malonic or acetoacetic type enolates through halogen-metal interconversion or direct reaction of a metal on the appropriate halogenated compound is reported. The properties of these new reagents (electrophilicity, nucleophilicity and stability) are compared to those of *gem*-halogenated organometallics and unchelated enolates.

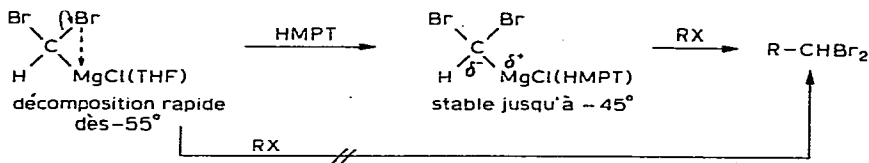
RÉSUMÉ

On étudie la préparation d'énolates *gem*-halogénés magnésiens, zinciques ou lithiens du type acétoacétique ou malonique par réaction d'échange halogène-métal ou action directe du métal sur le composé halogéné correspondant. Les propriétés chimiques de ces nouveaux réactifs (électrophilie, nucléophile et stabilité) sont comparées à celles des organométalliques et des énolates non chélatés *gem*-halogénés.

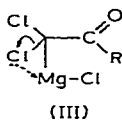
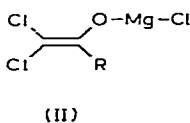
Les carbénoïdes magnésiens du type CX_3MgCl (I) présentent à la fois une réactivité électrophile (addition de CX_2 sur les doubles liaisons, insertion de CX_2 dans les liaisons C-Mg, instabilité dès -65°) et un caractère carbanionique (identique à celui des réactifs de Grignard classiques). Une structure de ces réactifs (I) été proposée où éventuellement une coordination interne entre un halogène et l'atome de magnésium serait responsable de la réactivité vis à vis des agents nucléophiles (oléfines, organomagnésiens).



Cette coordination intramoléculaire est très défavorisée dans les solvants très basiques (HMPT) qui exaltent par ailleurs les propriétés nucléophiles.



Nous avons développé récemment une étude sur les énolates halogénés magnésiens et lithiens^{2,3} du type $\text{M}-\text{CCl}_2-\text{A}$, d'où il ressort que ces espèces ne présentent pratiquement plus de caractère carbénoïdique (pas de réactivité électrophile) bien qu'étant d'excellents nucléophiles. Dans ces composés (II) la délocalisation de la charge anionique sur une structure énolique détruit la coordination intramoléculaire chlore-magnésium responsable de la réactivité carbénoïdique de (III).



a: $\text{R} = \text{COOR}'$ (ref. 2,3)
b: $\text{R} = \text{COR}'$ (ref. 2,4)

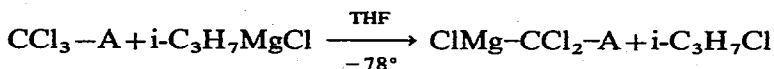
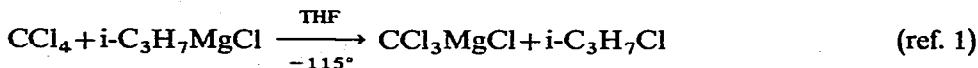
Cependant les solutions d'énolates (II) semblent s'altérer lentement à température ambiante tandis que les dérivés lithiens correspondants se décomposent rapidement^{2,3} dès -30° .

Dans le but de montrer l'influence de la délocalisation de charge sur les propriétés nucléophiles et sur la stabilité des énolates halogénés, nous proposons dans ce mémoire les résultats de nos travaux relatifs aux chloro énolates du type malonique et acétoacétique.

PRÉPARATION DES ÉNOLATES HALOGENÉS DU TYPE MALONIQUE ET ACÉTOACÉTIQUE

Enolates magnésiens

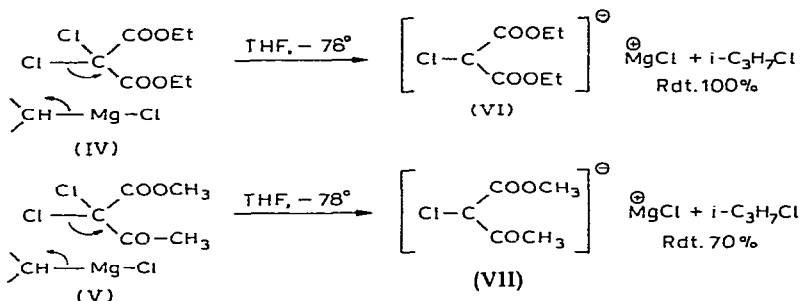
La réaction d'échange chlore-magnésium permet d'accéder dans de bonnes conditions aux magnésiens *gem*-halogénés (I). L'application de cette réaction à des composés trihalogénés α -fonctionnels constitue un excellent moyen d'accès aux énolates magnésiens dihalogénés.



$\text{A} = \text{COOR}$ (ref. 2,3), COR (ref. 2,4), $\text{CH} = \text{CHCOOR}$ (ref. 5)

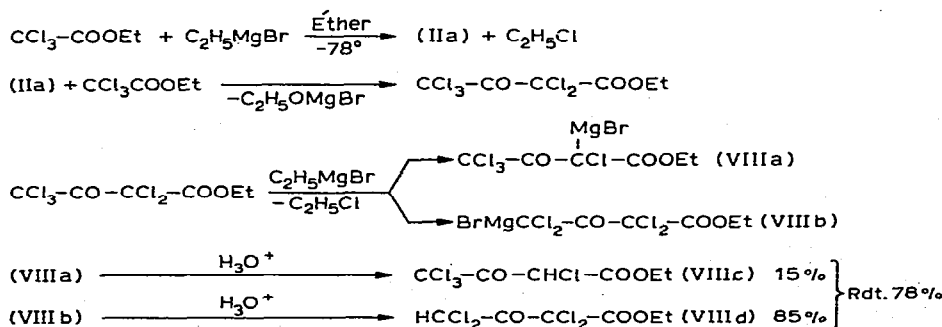
Par contre la même réaction n'est pas applicable aux dichloroesters avec lesquels on observe uniquement l'attaque du groupe carboxylate avec formation de dichlorocétone^{4,6}. Ce résultat est parfaitement en accord avec nos observations suivant lesquelles la réaction d'échange chlore-magnésium ne s'effectue dans de bonnes conditions que lorsque l'atome de carbone porteur de l'halogène à attaquer est substitué par quatre groupements électroattracteurs.

Par conséquent il était prévisible que l'action du chlorure d'isopropylmagnésium à -78° dans le THF sur les composés (IV) et (V) se traduit préférentiellement par une réaction d'échange chlore-magnésium. La réaction, très exothermique, conduit à la formation d'énolates magnésiens monochlorés, et on n'observe pas, dans ces conditions, de réactions parasites de condensation sur les fonctions carbonylées.

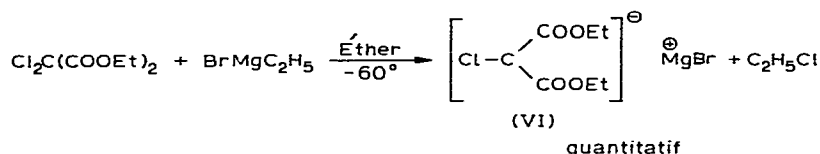


Des énolates magnésiens monohalogénés ont déjà été préparés soit par attaque de l'amalgame de magnésium sur les dichloroesters⁷, soit par action du diisopropylamide de magnésium sur un monochloroester⁸, soit par la réaction d'Ivanov⁹.

Les réactifs (VI) et (VII) peuvent aussi être obtenus par réaction d'échange chlore-magnésium dans des solvants moins basiques (éther, méthylal) et en particulier dans l'éther, solvant dans lequel l'énolate correspondant au trichloracétate d'éthyle ne peut être préparé. Dans ce dernier cas l'énolate (IIa) formé initialement est réactif vis à vis de la fonction ester (dans l'éther). Les composés (VIIIc) et (VIII d) sont alors formés après la suite de réactions :



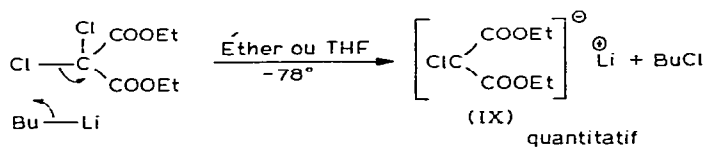
Dans ce cas la suite de réactions se termine lorsque les énolates magnésiens halogénés (VIIIa) et (VIIIb) sont formés à l'issue d'une seconde réaction d'échange halogène-magnésium. En particulier (VIIIa), très délocalisé, n'est plus réactif vis à vis de la fonction ester. Il en est de même pour les réactifs (VI) et (VII) qui peuvent être de ce fait préparés dans l'éther par action du bromure d'éthylmagnésium sur les composés (IV) et (V).



Comme dans le cas des esters trichloracétiques, l'action directe du magnésium sur le dichloromalonate d'éthyle ne permet pas de préparer l'énolate correspondant. La solution magnésienne devient brune dès que l'attaque du métal se produit, conduisant à la formation de polymères.

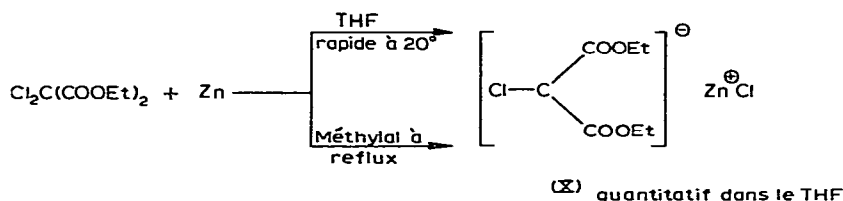
Enolates lithiens

L'action du n-butyllithium sur les composés à halogène positif permet d'obtenir des organolithiens *gem*-halogénés résultant d'une réaction d'échange halogène-lithium^{13,14}. L'application de cette réaction au dichloromalonate d'éthyle dans le THF ou dans l'éther permet d'accéder à l'énolate lithien correspondant.



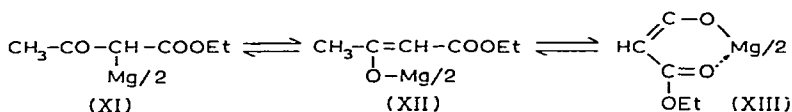
Enolates zinciques

La préparation de l'énolate zincique du dichloromalonate d'éthyle par action du zinc sur le composé halogéné dans le méthylal selon la technique décrite par Gaude-mar pour le dibromo malonate d'éthyle¹⁰ est possible et conduit à une solution de zincique de couleur verdâtre. Cependant cette réaction est très lente et très capricieuse. Par contre l'application de la méthode que nous avons décrite pour la préparation du réactif de Reformatsky du trichloracétate d'éthyle¹⁵ rend la synthèse de ce dérivé zincique facilement abordable.



STABILITÉ ET STRUCTURE DES ÉNOLATES HALOGÉNÉS DU TYPE MALONIQUE OU ACÉTO-ACÉTIQUE

Les énolates (VI) et (VII) sont parfaitement stables et peuvent être portés à haute température dans différents solvants (éther, méthylal, THF, THF/HMPT) pendant des heures sans subir de décomposition. Cette stabilité toute particulière est bien supérieure à celle des énolates (II)²⁻⁴. Il est probable que la délocalisation de charge sur une structure énolique est bloquée par chélation. De tels chélates ont été pressentis par différents auteurs⁹⁻¹¹. Markov et coll. ont mis en évidence un équilibre entre 3 formes (pour l'énolate magnésien de l'acétylacétate d'éthyle).

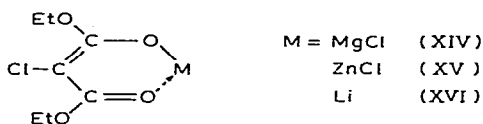


où les proportions relatives des structures (XI) et (XIII) dépendent du solvant et de la concentration¹². Gaudemar¹⁰ pense que le complexe de Réformatsky du dibromomalonate d'éthyle est constitué par un équilibre entre les formes C-métallées et un chélate avec une faible proportion d'énolate non chélaté.

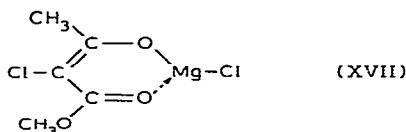
Dans notre cas, l'absence de décomposition même à reflux de THF nous a conduit à éliminer l'éventualité d'une forme C-métallée, étant donné que les réactifs de Grignard *gem*-monohalogénés sont instables dès -55° . D'autre part la faible réactivité nucléophile de ces organométalliques comparée à celle de (II) suppose une très importante stabilisation de la molécule que nous avons attribuée à une chélation.

Enfin les spectres infrarouge des réactifs (VI) et (VII) présentent une bande d'absorption intense à 1625 cm^{-1} . Les valeurs indiquées dans la littérature pour un chélate sont pour (XIII), 1640 cm^{-1} (ref. 11) et pour le complexe de Réformatsky du dibromomalonate d'éthyle, 1612 cm^{-1} (ref. 10).

Il paraît donc logique d'attribuer la structure (XIV) au réactif (VI). Pour les mêmes raisons nous avons attribué des structures chélatées aux réactifs lithiens et zinciques.



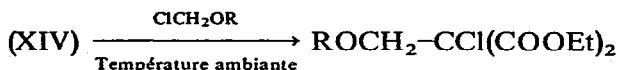
L'étude de la réactivité nucléophile de l'énolate (VII) nous a conduit à lui attribuer la structure (XVII), l'acylation se produisant sur l'oxygène cétonique. Cette structure est d'ailleurs analogue à celle proposée par Markov et coll. pour l'énolate magnésien de l'acétylacétate d'éthyle^{11,12}.



RÉACTIVITÉ NUCLÉOPHILE DES ÉNOLATES (XIV)–(XVII)

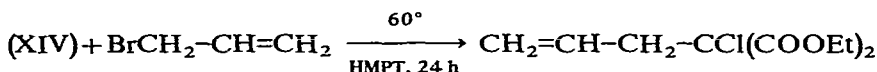
Alcoylation

La double stabilisation des réactifs (XIV) et (XVII) entraîne une diminution très sensible de leur réactivité nucléophile [comparée à celle de (II)]. Les réactions d'alcoylation se font avec difficulté. Seuls les éthers chlorométhyliques réagissent très rapidement avec (XIV) et (XVII) dans le THF.





Par contre l'alcoylation par le bromure d'allyle nécessite déjà l'emploi de HMPT qui exalte la nucléophilie de (XIV).

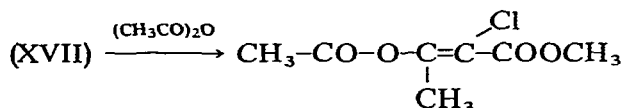
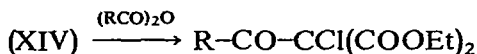


L'énolate lithien (XV), bien plus nucléophile, réagit avec le bromure d'allyle dans le THF à température ambiante.

L'énolate zincique n'est pas réactif vis à vis des agents alcoylants. Il faut noter enfin que (XIV) et (XVII) ne réagissent pas avec les iodures d'alcyles simples.

Acylation

Les réactions avec les anhydrides d'acide conduisent aux produits de C-acylation dans le cas du malonate et de O-acylation dans le cas de l'acétylacétate.

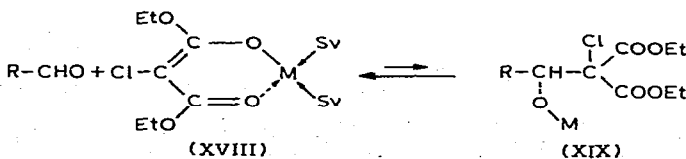


Aldolisation

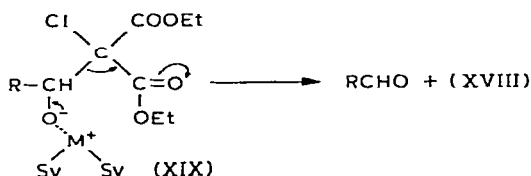
Comme l'a montré récemment Gaudemar¹⁶, les condensations des énolates magnésiens non halogénés du type malonique avec les composés carbonyles sont réversibles. Ainsi l'aldolisation entre le butanal et l'énolate magnésien du malonate d'éthyle peut être réalisée avec un rendement de 70% dans le méthylal, rendement qui s'abaisse à 32% après une addition ultérieure de THF.

Dans notre cas les énolates magnésiens (XIV) et (XVII) sont inactifs vis à vis des aldéhydes et des cétones quelle que soit la basicité du solvant réactionnel (éther, méthylal, THF, HMPT). Il en est d'ailleurs de même pour l'énolate lithien (XV) pourtant bien plus nucléophile.

Seul l'énolate zincique (XVI) dans le méthylal a pu être condensé avec succès sur l'isobutyraldéhyde avec un rendement de 40% (résultat parfaitement en accord avec celui de Gaudemar¹⁰). Il n'y a cependant pas trace d'aldolisation dans le THF. Si on admet que la réaction puisse être réversible, ces résultats sont parfaitement explicables :



D'une part, plus le solvant est basique, plus l'activité des organométalliques vis à vis des composés carbonylés décroît. D'autre part la solvataion du cation M dans (XIX) donne à la liaison O-M un caractère ionique favorable à la rétroaldolisation.



Pour les mêmes raisons un cation très électropositif tel que Li⁺ favorise la rétrocondensation. Il semble donc normal que la réaction de condensation avec les composés carbonylés ne puisse réalisée que lorsque M = Zn. Le méthylal, pourtant peu basique, est capable de détruire partiellement la forme chélatée du réactif zincique, lui conférant ainsi une plus grande réactivité. Le caractère ionique de la liaison O-Zn dans (XIX) étant par ailleurs très faible, la position de l'équilibre R-CHO + (XVIII) ⇌ (XIX) peut donc être déplacé dans ce cas en faveur du constituant (XIX).

Le Tableau 1 donne un aperçu des propriétés nucléophiles des énolates (XIV)-(XVII).

TABLEAU 1
RÉACTIVITÉ NUCLÉOPHILE DES ÉNOLATES (XIV)-(XVII)

Énolate	Réactif	Temp. (°C)	Conditions	Produit formé	Rdt (%)
(XIV)	H ₂ O	20	THF, ou éther ou méthylal	ClCH(COOEt) ₂	100
	ClCH ₂ O-i-C ₃ H ₇	20	4 h, THF	i-C ₃ H ₇ OCH ₂ CCl(COOEt) ₂	70
	BrCH ₂ CH=CH ₂	60	48 h, THF	Pas de réaction	
		60	24 h, THF/HMPT	CH ₂ =CHCH ₂ CCl(COOEt) ₂	70
	(CH ₃ CO) ₂ O	20	4 h, THF	CH ₃ COCCl(COOEt) ₂	80
	i-C ₃ H ₇ CHO		Pas de réaction quelles que soient les conditions		
	SO ₄ Me ₂		Pas de réaction quelles que soient les conditions		
	IC ₄ H ₉		Pas de réaction quelles que soient les conditions		
(XV)	H ₂ O	20	Éther ou THF	ClCH(COOEt) ₂	95
	BrCH ₂ CH=CH ₂	30	24 h, THF	CH ₂ =CHCH ₂ CCl(COOEt) ₂	64
	i-C ₃ H ₇ CHO		Pas de réaction quelles que soient les conditions		
(XVI)	H ₂ O		Méthylal	CClH(COOEt) ₂	65
			THF	CClH(COOEt) ₂	100
	i-C ₃ H ₇ CHO	20	Méthylal	i-C ₃ H ₇ CHOH-CCl(COOEt) ₂	40
		20	THF	i-C ₃ H ₇ CHOH-CCl(COOEt) ₂	0
(XVII)	H ₂ O	20	THF	CH ₃ COCHClCOOMe	70
	ClCH ₂ O-i-C ₃ H ₇	20	4 h, THF	CH ₃ CO-CCl-COOMe	40
	(CH ₃ CO) ₂ O	20	4 h, THF	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{O-i-C}_3\text{H}_7 \\ \\ \text{Cl} \\ \\ \text{C-COOMe} \\ // \\ \text{CH}_3 \end{array}$	52

CONCLUSIONS

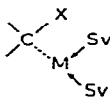
Nous venons de décrire une nouvelle série d'organométalliques "*gem*-halogénés". La structure même de ces composés (énolate chélaté) qui élimine toute possibilité d'interaction géminée halogène-métal du type



leur confère une très importante stabilité thermique ainsi qu'une réactivité électrophile inexistante. Cependant cette stabilisation entraîne parallèlement une nette diminution du pouvoir nucléophile telle que seules les alcoylations avec les composés halogénés très électrophiles (éthers chlorométhylés et halogénures allyliques) et les acylations sont réalisables. La condensation réversible avec les composés carbonyles n'est favorable à la formation de l'aldoolate que dans le cas des réactifs zinciques dans le méthylal.

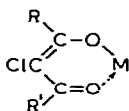
Ainsi le caractère électrophile des réactifs carbénoïdes qui se manifeste le plus souvent par une α -élimination (instabilité thermique) provoquée par une interaction géminée halogène-métal peut être réduit ou supprimé :

- (1) Soit par l'emploi de solvants basiques qui augmentent la proportion des espèces nucléophiles :



Les organométalliques *gem*-halogénés se décomposent alors à des températures plus élevées et plus lentement. D'autre part leurs propriétés nucléophiles se trouvent exaltées^{1,11,14}.

- (2) Soit par formation d'énolates $X_2C=C(R)OM$. Cette stabilisation plus importante par suppression de la majeure partie des interactions géminées n'est pas accompagnée d'altération des propriétés nucléophiles^{2-4,15}.
- (3) Soit par fixation de la forme énolate par chélation, sur un modèle du type malonique :



Cette stabilisation, bien sûr plus efficace, entraîne simultanément une réduction de la réactivité nucléophile (Ce mémoire).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les spectres RMN (60 Mc) et IR des composés étudiés ont été enregistrés respectivement sur des appareils Perkin-Elmer R 12 et IR 457.

Action de $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgCl}$ sur $\text{CCl}_2(\text{COOEt})_2$ à -78° dans le THF, (XIV)

À une solution de 50 mmoles de chlorure d'isopropylmagnésium dans 100 cc de THF refroidie à -78° , on additionne lentement 50 mmoles de dichloromalonate d'éthyle dilué dans 30 cc de THF (1 h). On note une forte réaction exothermique. Une heure après la fin de l'addition on hydrolyse par une solution d'acide chlorhydrique 2 N. Après extraction à l'éther, séchage des phases organiques sur MgSO_4 , on récupère par distillation 9.2 g de monochloromalonate d'éthyle, Éb. $58\text{--}59^\circ/0.5$ mm, n_{D}^{23} 1.4320, rdt. 95%. RMN (CCl_4): CHCl δ 4.78 ppm. IR : ν 1742 cm^{-1} .

Action de $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgCl}$ sur $\text{CH}_3\text{COCCl}_2\text{COOCH}_3$ à -78° dans le THF, (XVII)

Même mode opératoire que précédemment. On condense à 20° avec 50 mmoles d'isopropoxychlorométhane dilué dans 30 cc de THF. On laisse réagir pendant 4 h à température ambiante. On hydrolyse avec une solution d'acide chlorhydrique 2 N et on extrait à l'éther. Les fractions organiques sont séchées sur sulfate de magnésium. On récupère par distillation 4.5 g d'isopropoxyméthyl-2 chloro-2 oxo-3 butanoate de méthyle. Éb. $63\text{--}64^\circ/0.3$ mm, n_{D}^{22} 1.4423, rdt. 40%. (Trouvé : C, 48.4 ; H, 6.85 ; Cl, 15.8. $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{ClO}_4$ calc. : C, 48.5 ; H, 6.75 ; Cl, 15.95%.) IR : ν 1745, 1725, 1435, 1380, 1370, 1355, 1250, 1125, 1085 cm^{-1} . RMN : (CCl_4) (CH_3)₂CHOCH₂CCl(COCH₃) (COOCH₃) : CH₂ δ 3.95 ppm (légère inéquivalence), COCH₃ δ 2.32 ppm, COOCH₃ δ 3.80 ppm.

Action de l'anhydride acétique sur (XIV)

À 0.1 mole de (XIV) obtenu comme décrit précédemment, on ajoute à 0° 0.1 mole d'anhydride acétique dilué par 30 cc de THF. On laisse réagir 4 h à température ambiante et on hydrolyse avec une solution d'acide chlorhydrique 2 N. Après traitement on obtient par distillation 18.9 g d'acétyl-2, chloro-2, malonate d'éthyle, Éb. $83^\circ/0.5$ mm. (Trouvé : C, 45.7 ; H, 5.45 ; Cl, 15.1. $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{ClO}_5$ calc. : C, 45.7, H, 5.5, Cl, 15.0%.) RMN (CCl_4) : CH₃CO δ 2.04 ppm.

Action de l'isopropoxychlorométhane sur (XIV)

Même mode opératoire que précédemment. On obtient 18.4 g d'isopropoxyméthyl-2 chloro-2 malonate d'éthyle, Éb. $78^\circ/0.3$ mm, n_{D}^{22} 1.4334. Rdt. 69%. (Trouvé : C, 49.2 ; H, 7.05 ; Cl, 13.5. $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{ClO}_5$ calc. : C, 49.5 ; H, 7.15 ; Cl, 13.3%.) IR : ν 1770, 1740, 1250, 1092 cm^{-1} . RMN (CCl_4) : OCH₂CCl δ 3.90 ppm.

Action du bromure d'allyle sur (XIV) en présence de HMPT

Après avoir additionné 40 cc de HMPT à la solution de (XIV) on ajoute à température ambiante 0.1 mole de bromure d'allyle et on porte la solution à 60° pendant 24 h. On hydrolyse ensuite avec une solution d'acide chlorhydrique 2 N et extrait au benzène. Les phases organiques rassemblées sont ensuite lavées avec une solution d'acide chlorhydrique 2 N, puis séchées sur sulfate de magnésium. La distillation fournit 16.4 g d'éthoxycarbonyl-2 chloro-2 pentèn-4-oate d'éthyle. Éb. $85\text{--}86^\circ/1$ mm, n_{D}^{22} 1.4440. Rdt. 70%. (Trouvé : C, 51.35 ; H, 6.25 ; Cl, 15.20. $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ClO}_4$ calc. : C, 51.25 ; H, 6.4 ; Cl, 15.15%.) IR : ν 3085, 1746, 1642, 1370, 1240, 1025, 930, 860 cm^{-1} . RMN (CCl_4) : CH₂CCl δ 2.93 ppm, partie allyle du spectre compatible avec la structure proposée.

Action de l'anhydride acétique sur (XVII)

À 0.05 mole de (XVII), on additionne 0.05 mole d'anhydride acétique dilué par 30 cc de THF à 0°. On laisse réagir 4 h à température ambiante. Après traitement on isole par distillation 5.1 g d'acétoxy-3 chloro-2 butèn-2-oate de méthyle, Éb. 55°/0.2 mm. Rdt. 52%. (Trouvé: C, 43.4; H, 4.85; Cl, 18.25. C₇H₉ClO₄ calc.: C, 43.7; H, 4.7; Cl, 18.45%). IR: ν 1765, 1724, 1630, 1435, 1370, 1272, 1170, 1065, 790, 762 cm⁻¹. RMN (CCl₄) CH₃COOC(CH₃)=CClCOOCH₃, 2 isomères en quantités égales: CH₃CO δ 3.79 ppm, CH₃CC δ 2.03 et 2.19 ppm, CH₃O δ 2.35 et 2.33 ppm.

Énolate lithien du dichloromalonate d'éthyle (XV)

À 48 mmoles de dichloromalonate d'éthyle (11 g) dans 60 cc de THF refroidit à -78°, on ajoute lentement 52 mmoles de n-butyllithium dans 60 cc d'éther. On laisse agiter 2 h. L'examen du produit en CPG après hydrolyse montre que la réaction est quantitative. On additionne alors 50 mmoles de bromure d'allyle dans 20 cc de THF et on laisse la solution à 30° pendant 24 h. L'hydrolyse par une solution d'acide chlorhydrique 2 N est suivie d'extraction à l'éther et séchage sur sulfate de magnésium. Par distillation on obtient 7.2 g d'éthoxycarbonyl-2 chloro-2 pentèn-4-oate d'éthyle. Rdt. 64%.

Énolate zincique du dichloromalonate d'éthyle dans le THF, (XVI)

À 0.05 atome-gramme de zinc en plaques recouvert de 30 cc de THF, on ajoute lentement une solution de 50 mmoles de dichloromalonate d'éthyle dans 70 cc de THF. La réaction démarre instantanément. On laisse la réaction se poursuivre vers 30° en refroidissant. On obtient une solution gris sombre qui, après hydrolyse et traitement fournit 9.5 g de monochloromalonate d'éthyle. Le rendement est pratiquement quantitatif.

Énolate zincique du dichloromalonate d'éthyle dans le méthylal; condensation avec l'isobutyraldéhyde

La préparation de cet énolate est inspiré de la technique publiée par Gaudemar¹⁰ pour le dibromomalonate d'éthyle. Elle est d'ailleurs identique à celle proposée plus haut dans le THF. Il faut cependant noter que la réaction est bien plus paresseuse que dans le THF, le démarrage nécessitant parfois plusieurs heures de chauffage consécutives. On condense ensuite avec 50 mmoles d'isobutyraldéhyde à température ambiante. Après un temps de contact des réactifs de 4 h à température ambiante, on hydrolyse avec une solution d'acide chlorhydrique 2 N, extrait à l'éther et sèche les phases organiques sur sulfate de magnésium. Le β -hydroxy α -chloro diester a été caractérisé par RMN et IR sur la fraction brute obtenue après évaporation totale des solvants. Rdt. 40%. IR: ν 3530, 1765, 1740, 1390, 1368, 1300, 1245, 1023 cm⁻¹. RMN (CCl₄) (CH₃)₂CH-CH(OH)-: CH₃ δ 0.96 ppm, CHO δ 3.41 ppm.

Action du bromure d'éthylmagnésium sur le trichloracétate d'éthyle

À 0.2 mole de bromure d'éthyle magnésium dans 200 cc d'éther, on ajoute rapidement à -60° 0.1 mole de trichloracétate d'éthyle. On laisse réagir pendant 2 h après la fin de l'addition entre -55° et -60°. On hydrolyse ensuite par une solution d'acide chlorhydrique 2 N. On extrait à l'éther et sèche les phases organiques sur sulfate de magnésium. Par distillation on isole 21 g de mélange de tétrachloro-2,2,4,4 acéto-

acétate d'éthyle (85%) et tétrachloro-2,4,4,4 acétoacétate d'éthyle (15%). Éb. 130°/17 mm. Rdt. 78%. (Trouvé: C, 27.25; H, 2.2; Cl, 52.75. C₆H₆Cl₄O₃ calc.: C, 26.9; H, 2.25; Cl, 52.9%). Le composé (VIIIId) présente les caractéristiques suivantes: Éb. 130°/17 mm, n_D^{22} 1.4796. IR: ν 1771, 1745, 1300, 1265, 1180, 1070, 1018, 872, 825, 655 cm⁻¹. RMN (CCl₄): CHCl₂ δ 5.66 ppm.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. VILLIERAS, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1967) 1520.
- 2 J. VILLIERAS ET H. NORMANT, *C.R. Acad. Sci.*, 264 (1967) 593.
- 3 J. VILLIERAS ET B. CASTRO, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 246.
- 4 J. VILLIERAS ET B. CASTRO, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1970) 1189.
- 5 B. CASTRO ET J. VILLIERAS, *C.R. Acad. Sci., Ser. C*, 266 (1968) 146.
- 6 M. R. NOURI-BIMORGH, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1965) 3178.
- 7 G. DARZENS ET G. LEVY, *C.R. Acad. Sci.*, 24 (1937) 272.
- 8 J. MUNCH-PETERSEN, *Acta Chem. Scand.*, 7 (1953) 1350.
- 9 B. BLAGOEV, M. MONCHEV, D. IVANOV ET V. I. LIEV, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 1997.
- 10 M. GAUDEMAR, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 3113.
- 11 P. MARKOV, C. IVANOV ET M. ARNAUDOV, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 2987.
- 12 B. JORDANOV, C. IVANOV, M. ARNAUDOV ET P. MARKOV, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 1518.
- 13 G. KÖBRICH ET COLL., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 6 (1967) 41; G. KÖBRICH, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 2712.
- 14 D. F. HOEG, D. I. LUSK ET A. I. CRUMBLISS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 4147.
- 15 J. VILLIERAS, B. CASTRO ET N. FERRACUTTI, *C.R. Acad. Sci., Ser. C*, 267 (1968) 915; B. CASTRO, J. VILLIERAS ET N. FERRACUTTI, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 3521.
- 16 F. GAUDEMAR-BARDONE ET M. GAUDEMAR, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 3065.

J. Organometal. Chem., 34 (1972)