

ORGANOMETALLIQUES PORTANT UNE FONCTION ELIMINABLE EN β II*. COMPETITION EN α ET β ELIMINATIONS A PARTIR DE β ALKOXY ET SILYLOXY α,α -DICHLOROCARBENOIDES

JEAN VILLIERAS*, CATHY BACQUET** et JEAN F. NORMANT**

Laboratoires de Synthèse Organique et de Chimie des Organoéléments**,
 Université Pierre et Marie Curie, Tour 44, 4 Place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05 (France)*

(Reçu le 15 mars 1975)

Summary

β -Alkoxy and -silyloxy α,α -dichlorocarbénoids, stable at low temperature (-100°C), undergo a rapid decomposition upon warming, either by α -elimination of ClLi or β -elimination of ROLi . β -Elimination is generally observed, and leads to the formation of a dichloroalkene which reacts with excess of butyllithium (or lithium dialkylamide) to give the corresponding mono-substituted alkyne (or chloroalkyne) with good yields. α -Elimination is followed by the migration of a group from the alcoholic carbon to the carbénoid center; alkyl (or trimethylsilyl) α -chlorovinyl ethers are thus formed. The silyl derivatives are further cleaved by an excess of the metalating agent, to alkali α -chloroenolates of aldehydes or ketones. α -Elimination of LiCl is always observed when steric hindrance prevents any *syn* or *anti* conformation for the two groups (RO-Li) involved in a β -elimination. Thus, when the bulky trimethylsilyloxy group leads to α -elimination, its replacement by a methoxy group affords the products of β -elimination.

Résumé

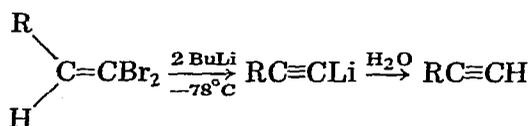
Les β -alkoxy (ou silyloxy) α,α -dichlorocarbénoides sont stables à basse température (-100°C). Par réchauffement, ils peuvent se décomposer suivant deux voies: α -élimination de LiCl ou β -élimination de ROLi . La β -élimination est généralement observée et mène à une dichloro-1,1 oléfine, qui réagit sur un excès de butyllithium (ou d'amidure de lithium) et fournit finalement un composé acétylénique monosubstitué (ou le chloro-1 acétylénique correspondant) avec des rendements convenables. L' α -élimination de chlorure de lithium est suivie de la migration d'un groupement porté par le carbone en α vers le centre carbénoidique. On accède alors à un éther de vinyle et d'alkyle ou de vinyle et de

* Pour la partie I voir réf. 27.

triméthylsilyle α -chloré. Ce dernier libère l'énolate de l'aldéhyde ou de la cétone α -chlorée correspondant par coupure de la liaison Si—O par l'agent métallant. L' α -élimination subie par certains β -silyloxy α,α -dichlorocarbénoides est due à une stabilisation de ceux-ci vis à vis de la β -élimination, causée par l'encombrement stérique qui gêne la mise en position favorable (*syn* ou *anti*) des groupements à éliminer (Li—OR). Le remplacement du groupe encombrant triméthylsilyloxy par un groupement méthoxy peu volumineux permet ainsi de passer d'une α - à une β -élimination.

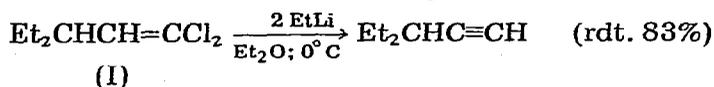
Introduction

Une synthèse des composés acétyléniques décrite par Corey et Fuchs [1] consiste à faire agir du butyllithium sur une dibromoléfine dans le THF à -78°C .



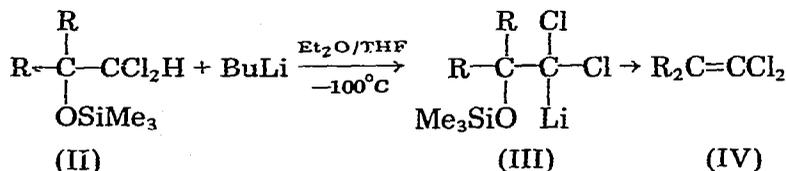
La dibromoléfine est obtenue par addition d'un aldéhyde sur un réactif préparé par interaction du zinc sur le tétrabromure de carbone en présence de triphénylphosphine dans le chlorure de méthylène. Cependant nous avons constaté que cette réaction ne peut être effectuée que sur de petites quantités de produits.

Pour palier à cet inconvénient, nous avons essayé de réaliser la préparation des hydrocarbures acétyléniques à partir des dichloroléfines. Ainsi le dichloro-1,1 éthyl-3 pentène-1 traité par 2 équivalents de butyllithium dans le THF à -70°C fournit l'éthyl-3 pentyne-1 inséparable du THF et du chlorure de butyle formé. Ce carbure acétylénique peut néanmoins être isolé aisément si la réaction est effectuée avec de l'éthyllithium dans l'éther à 0°C .



Pour cet essai, l'oléfine dichlorée a été synthétisée selon la méthode de Villieras et coll. [2]. Ce procédé présente l'inconvénient de fournir l'oléfine I avec un rendement maximum de 55% à partir de l'aldéhyde correspondant. Nous avons donc cherché un autre mode d'accès à I.

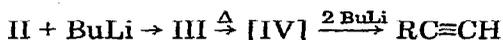
Seyferth et Mueller [3] ont obtenu une dichloroléfine par action du butyllithium sur un éther silylé II dans le mélange éther/THF à -100°C suivie d'un réchauffement.



(R = Me, rdt. = 82%)

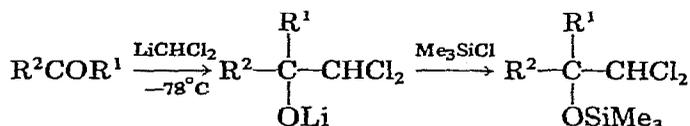
Les auteurs attribuent la β -élimination sur le carbénoïde III à une coordination oxygène—lithium préférentielle à la coordination halogène—lithium.

On pouvait alors envisager la synthèse des hydrocarbures acétyléniques en une étape à partir des composés du type II selon le schéma réactionnel suivant:

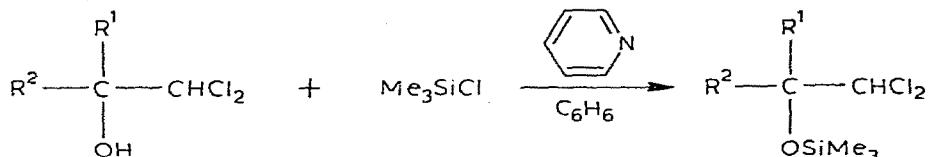


Le problème n'est plus alors la préparation des oléfines IV (que l'on n'isole pas) mais la synthèse des éthers II.

Une voie d'accès aux éthers silylés consiste à faire agir du triméthylchlorosilane sur un alcoolate lithien selon la méthode décrite par Köbrich et coll. [4].

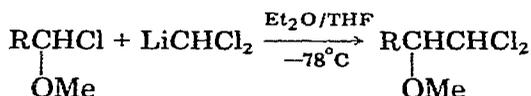


Par ailleurs, Seyferth et Mueller [3] ont préparé ces éthers par action du triméthylchlorosilane sur un alcool α -halogéné en présence de pyridine, dans le benzène.

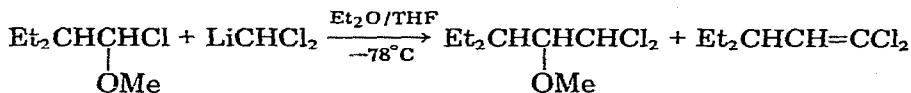


Ces deux méthodes fournissent des rendements satisfaisants en éther silylé.

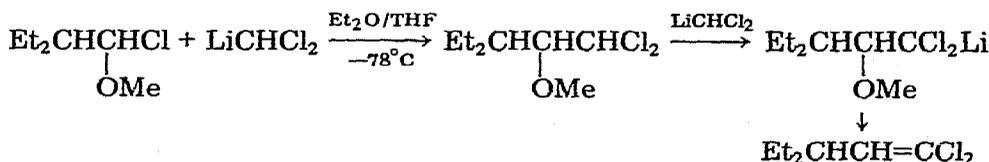
Une méthode simple de préparation d'éther consiste à condenser le dichlorométhyllithium sur un éther chlorométhyle.

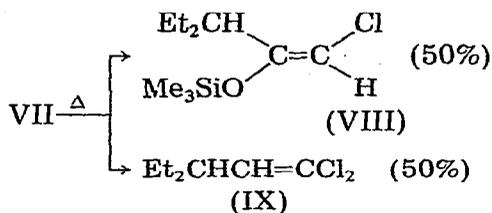


En fait dans le cas où $\text{R} = \text{Et}_2\text{CH}$ la réaction libère un mélange de deux produits: l'éther dichloré attendu et l'oléfine dichlorée.

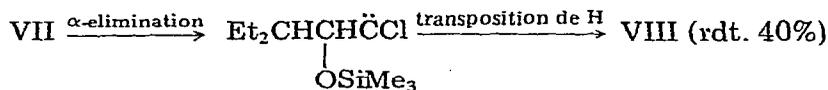


Il semble que le dichlorométhyllithium présent dans le milieu réactionnel métalle l'éther dichloré formé. On obtient ainsi le β -méthoxycarbénoïde qui se décompose en dichloroléfine par β -élimination.





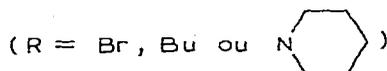
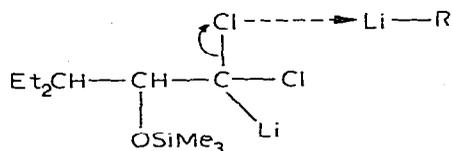
La formation de VIII s'explique par une α élimination de VII avec transposition de l'hydrogène porté par le carbone de la fonction éther.



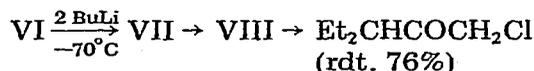
Il est remarquable qu'on n'observe que la transposition de l'hydrogène comparativement au cas des carbénoïdes β -alcoolates où il y a compétition entre la migration de l'hydrogène (80%) et du groupe alkyle (20%).

Il faut d'ailleurs noter que l'évolution de VII (mode d'élimination) varie suivant le traitement qu'on lui impose. En particulier un réchauffement brutal de -100°C à température ambiante (1 sec) fournit l'énoxysilane VIII en l'absence de dichloroléfine.

En présence de butyllithium ou de pipéridinure de lithium, VII ne semble évoluer que par α -élimination. Ce comportement curieux est vraisemblablement dû à un effet de sel (LiBr ou LiR) qui déstabiliserait le carbénoïde β -éther vis-à-vis de l' α -élimination.



Dans ces conditions, VIII formé en présence de butyllithium (ou de pipéridinure de lithium) en excès fournit énoïlate lithien de cétone α -chlorée qui correspond à la coupure de la liaison Si-O suivant un mécanisme bien connu [5]. Par hydrolyse on obtient uniquement la cétone α -chlorée.



De ces remarques on peut déduire que:

(1). Les observations publiées par Seyferth et Mueller (sur un exemple) ne sont pas généralisables et que la compétition entre α - et β -éliminations est possible au niveau des carbénoïdes β -éthers.

(2). La réaction dite "anormale" correspond à une α -élimination sur le carbénoïde β -éther VII.

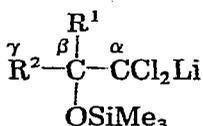
(3). La réaction anormale provient d'une stabilisation de VII vis-à-vis de la β -élimination conférant à VII la seule réactivité de carbénoïde.

II. Compétition entre α - et β -éliminations sur divers carbénoïdes β -éthers

Dans le but de déterminer les facteurs essentiels qui régissent cette compétition nous avons été amenés à étudier l'évolution de divers carbénoïdes β -éthers. Nous traiterons dans un premier temps le cas des éthers de triméthylsilyle [6].

Cas des éthers silylés

L'examen du Tableau 1 nous montre lorsque $R^2 = \text{alkyle}$ et $R^1 = \text{H}$ que l' α -élimination est seule observée quand l'éther comporte une ramification en γ .



Dans les autres cas, seule la β -élimination se produit et elle conduit à une dichloroléfine qui peut réagir dans le milieu réactionnel suivant: (a) un échange chlore-lithium avec α -élimination et transposition de type Fritsch-Buttenberg-Wiechell [7].

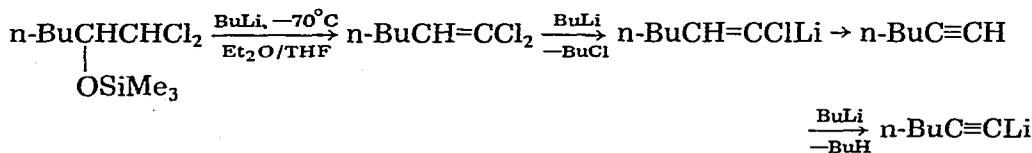
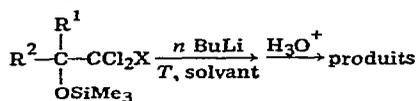


TABLEAU 1



Produit initial			n	Solvant	T (°C)	Produit formé	Rdt. (%)	Élimination
R ¹	R ²	X						
CH ₃	CH ₃	H ^a	1	Et ₂ O/THF	-100/0	(CH ₃) ₂ C=CCl ₂	82	β
H	(C ₂ H ₅) ₂ CH	Cl	1	Et ₂ O/THF	-110/-50	(C ₂ H ₅) ₂ CHC=CHCl	40	α
H	(C ₂ H ₅) ₂ CH	Cl	2	Et ₂ O/THF	-110/-50	(C ₂ H ₅) ₂ CHCOCH ₂ Cl	76	α
H	n-C ₄ H ₉	H	3	Et ₂ O	-110/-30	n-C ₄ H ₉ C≡CH	60	β
H	n-C ₄ H ₉	H	2, 5 ^b	Et ₂ O/THF	-110/-50	n-C ₄ H ₉ C≡CCl	61	β
H	c-C ₆ H ₁₁	Cl	3	Et ₂ O/THF	-110/-50	c-C ₆ H ₁₁ COCH ₂ Cl	60	α
H	(CH ₃) ₃ C	H	2	Et ₂ O/THF	-110/-50	(CH ₃) ₃ CCOCH ₂ Cl	82	α
H	-(CH ₂) ₅ -	H	1	Et ₂ O/THF	-100/-60	(CH ₂) ₅ C=CCl ₂	73	β

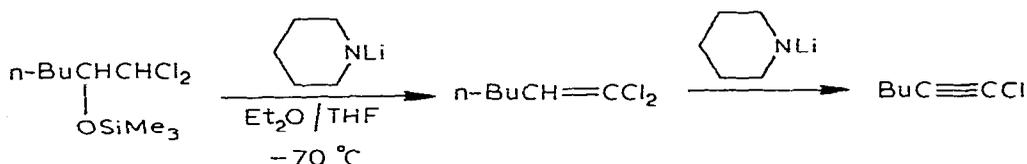
^a Voir réf. [1]. ^b Réaction effectuée avec le pipéridinure de lithium.

TABLEAU 2



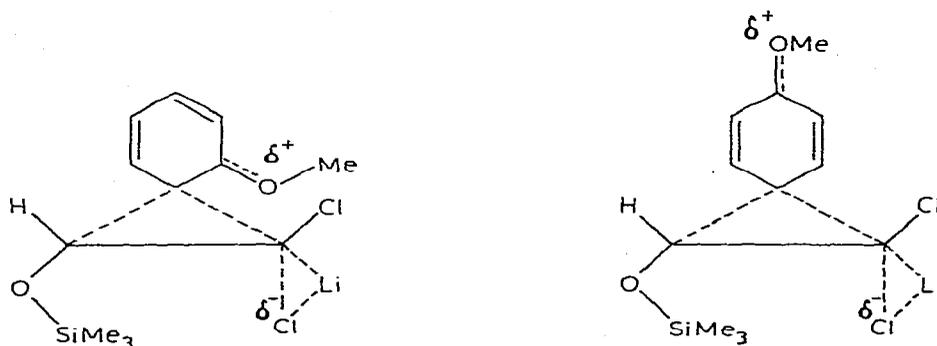
Produit initial			n	Solvant	T (°C)	Produit formé	Rdt. (%)	Élimination
R ¹	R ²	X						
H	Ph	H	1	Et ₂ O/THF	-110/-60	C ₆ H ₅ CH=CCl ₂	53	β
H	Ph	Cl	3	Et ₂ O/THF	-110/-60	C ₆ H ₅ C≡CH	45	β
Me	Ph	Cl	1	Et ₂ O/THF	-110/-80	C ₆ H ₅ C=CCl ₂	52	β
Me	Ph	Cl	2	Et ₂ O/THF	-110/-60	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{CCH}_3 \end{array}$	45	β
H	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	Cl	3	Et ₂ O	-110/-60	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄ C≡CH	75	β
H	<i>o</i> -MeOC ₆ H ₄	Cl	2	Et ₂ O	-110/-60	<i>o</i> -MeOC ₆ H ₄ CHClCHO	70	α
H	<i>o</i> -ClC ₆ H ₄	Cl	3	Et ₂ O/THF	-110/-60	<i>o</i> -ClC ₆ H ₄ C≡CH	74	β

(b) une élimination d'acide chlorhydrique en présence de pipéridinure de lithium.

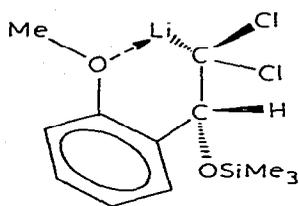


Dans le cas où un substituant est aromatique et R² = H la compétition semble nettement en faveur de la β-élimination (Tableau 2). Cependant on doit noter que la présence en *ortho* d'un groupe méthoxy induit une α-élimination avec migration du groupement aryle, comparativement au cas où le groupe méthoxy est placé en *para*. On peut donc en conclure que l'aptitude migratrice d'un groupement n'est pas le facteur déterminant de la compétition entre α- et β-élimination car la migration d'un groupement aryle, via un intermédiaire phénonium de même stabilité peut être envisagé dans le cas où R² = *ortho*-méthoxyphényle et *para*-méthoxyphényle, et cependant les α- et β-éliminations sont observées respectivement.

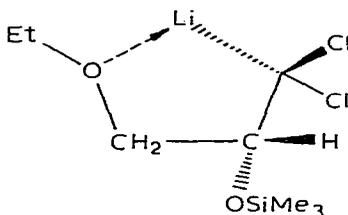
Une coordination oxygène-lithium dans le cas du composé *ortho*-méthoxy-



phényle permettrait d'expliquer le phénomène observé. Une étude des modèles moléculaires permet par ailleurs de constater que la conformation *syn* ou *anti* (Li, OSiMe₃) est alors très défavorisée.

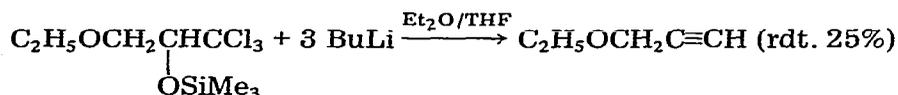


(IX)



(X)

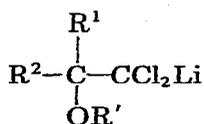
Une coordination oxygène—lithium comparable à celle qui est supposée dans IX est envisageable pour l'intermédiaire X. Cependant l'action de trois équivalents de butyllithium sur le trichloro-1,1,1 triméthylsiloxy-2 éthoxy-3 propane conduit à la formation de l'éther propargylique provenant d'une décomposition par β -élimination du β -alkoxy carbénoïde X.



Il en résulte que la coordination O → Li évoquée dans le cas d'un groupement *ortho*-méthoxyphényle semble insuffisante pour expliquer la différence de réactivité par rapport au groupement *para*-méthoxyphényle.

Discussion

Les observations précédentes relatives à l'évolution d'un carbénoïde



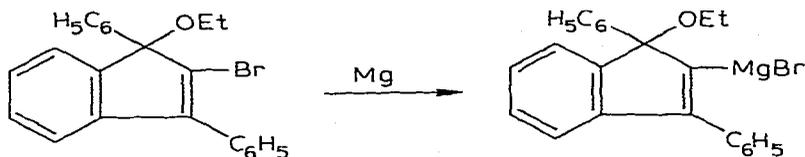
montrent que l'encombrement stérique joue un rôle prépondérant. En effet, lorsque R² = alkyle, c'est un substituant en γ qui détermine l'orientation de la décomposition. On peut de même envisager une gêne stérique défavorable à une β -élimination dans le cas où R² est le groupement *ortho*-méthoxyphényle.

Dans le cas où on observe une α -élimination, l'étude des modèles moléculaires montre que la molécule est très contrainte stériquement et que les groupes triméthylsiloxy et lithium ne peuvent se placer en conformation *anti* ou *syn* annulant ainsi toute possibilité de β -élimination.

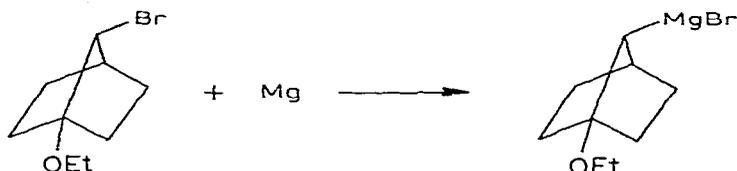
Des exemples d'organométalliques β -alkoxy stables ou évoluant suivant une réaction autre que la β -élimination ont été signalés dans la littérature. Il s'agit en général de cas où l'énergie d'activation de la β -élimination est trop élevée pour que celle-ci se produise.

Ficini et Depeyay [8] ont les premiers signalé l'existence d'un composé de

ce type: la β -élimination étant empêchée parce que l'énergie d'activation nécessaire à la formation d'un cycle allénique à 5 chaînons est trop élevée.

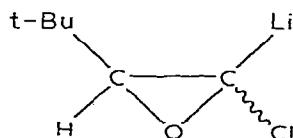


Blomberg et coll. [9] ont pu obtenir un magnésien bicyclique stable.



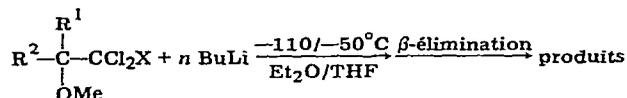
Dans ce cas c'est la configuration relative des groupes éthoxy et magnésyle qui interdit la β -élimination.

Pour les mêmes raisons nous pensons que l'époxyde lithié α -chloré (intermédiaire préparé par Molines, Normant et Wakselman) est stable vis-à-vis de la β -élimination et se comporte comme un carbénoïde [10].



En ce qui concerne les carbénoïdes β -éthers, il est possible de vérifier que la gêne stérique interdisant les conformations favorables à la β -élimination est seule responsable de l'évolution par α -élimination. En effet l'étude des modèles moléculaires montre que le remplacement du groupement triméthylsiloxy par un autre, moins volumineux, tel que le groupe méthoxy permet l'accès à de telles

TABLEAU 3



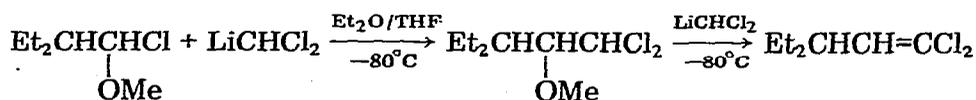
Produit initial			n	Produit formé	Rdt. (%)
R ¹	R ²	X			
H	(C ₂ H ₅) ₂ CH	Cl	1	(C ₂ H ₅) ₂ CHCH=CCl ₂	75
H	Cyclohexyl	Cl	1	CycloC ₆ H ₁₁ CH=CCl ₂	75
H	Cyclohexyl	Cl ^a	3	CycloC ₆ H ₁₁ C≡CCH ₂ OCH ₃	69
H	o-MeOC ₆ H ₄	Cl	1	o-MeOC ₆ H ₄ CH=CCl ₂	93
H	o-MeOC ₆ H ₄	Cl	3	o-MeOC ₆ H ₄ C≡CH	66
H	n-C ₄ H ₉	H	2, 2 ^b	n-C ₄ H ₉ C≡CCl	62

^a Condensation ultérieure avec CH₃OCH₂Cl. ^b Action du pipéridinure de lithium.

TABLEAU 4

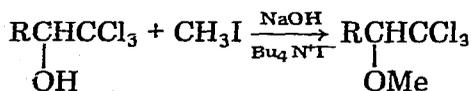
R ¹	R ²	Elimination éther silylé	Elimination éther méthoxylé
H	(C ₂ H ₅) ₂ CH	α	β
H	Cyclo-C ₆ H ₁₁	α	β
H	<i>o</i> -MeOC ₆ H ₄	α	β
H	<i>n</i> -Bu	β	β

conformations. On ne devrait alors observer dans ce cas que des β-éliminations. Nous avons d'ailleurs vu dans l'introduction que l'action d'un excès de dichlorométhyllithium sur un éther chlorométhylé mène à une dichlorooléfine via un β-méthoxy carbénoïde.



Cette seule réaction nous montre déjà qu'il est possible d'orienter la décomposition du β-alkoxycarbénoïde vers une β plutôt que vers une α-élimination en décompressant simplement la molécule.

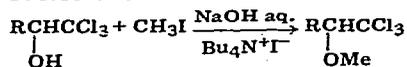
Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons été amenés à préparer des éthers méthyliques β,β,β-trichlorés par alkylation par l'iodure de méthyle des alcools trichlorés correspondants, dans le benzène en présence d'une solution de soude concentrée, l'iodure de tétrabutylammonium servant de catalyseur (voir Tableau 5).



Cette nouvelle synthèse d'éthers trichlorés très facile à mettre en oeuvre présente l'avantage d'être rapide et de fournir de bons rendements. Elle n'est

TABLEAU 5

SYNTHÈSE DES ÉTHERS DE MÉTHYLE



Alcool de départ	Ether méthylé	Rdt. (%)
		94
$\text{Et}_2\text{CHCHCl}_3$ $\begin{array}{c} \\ \text{OH} \end{array}$	$\text{Et}_2\text{CHCHCl}_3$ $\begin{array}{c} \\ \text{OMe} \end{array}$	79
$\text{Cyclo-C}_6\text{H}_{11}\text{CHCl}_3$ $\begin{array}{c} \\ \text{OH} \end{array}$	$\text{Cyclo-C}_6\text{H}_{11}\text{CHCl}_3$ $\begin{array}{c} \\ \text{OMe} \end{array}$	78

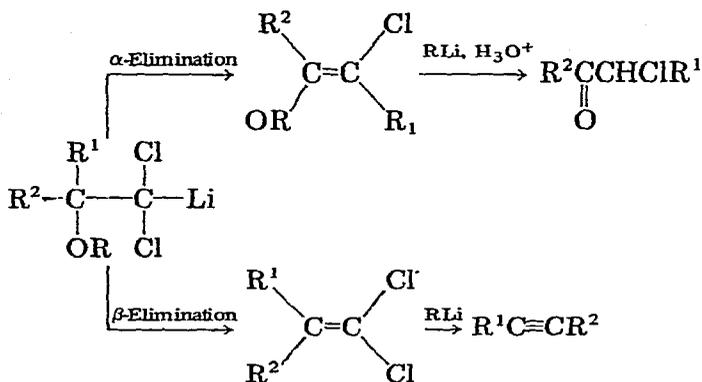
cependant pas applicable au cas des alcools dichlorés, la cyclisation en α -chloro-époxyde étant plus rapide que l'alkylation. Cette réaction s'inspire d'une ancienne publication de Jarousse [11], qui a décrit l'alkylation des alcools par le chlorure de benzyle en présence de triéthylamine dans la soude, et, bien sûr, des récents travaux de Makosza relatifs à l'alkylation dans les systèmes biphasés en présence de sel d'ammonium quaternaire [12].

Nous avons ainsi pu comparer la décomposition (par α -élimination) des β -siloxy carbénoïdes et celle des β -méthoxycarbénoïdes correspondants. Les Tableaux 3 et 4 résument nos résultats.

On constate dans tous les cas que les β -méthoxycarbénoïdes induisent alors une β -élimination. On a ainsi pu isoler les dichlorooléfines correspondantes avec d'excellents rendements, tandis que l'action d'un excès de butyllithium fournit en une étape le composé acétylénique correspondant (Tableau 3).

Conclusion

Les β -alkoxycarbénoïdes peuvent se décomposer thermiquement suivant deux mécanismes: α -élimination simultanée à une transposition d'un groupement porté le carbone voisin ou β -élimination.



L' α -élimination se produit préférentiellement lorsqu'il existe dans la molécule de fortes contraintes stériques telles que les conformations *syn* et *anti* des groupements Li et OR ne sont pas accessibles, ce qui suffit à ralentir la β -élimination et à stabiliser l'organométallique.

Nous avons montré que l'on pouvait orienter la décomposition du β -alkoxycarbénoïdes vers l' α - ou la β -élimination en jouant sur la grosseur du groupement alkoxy. Il est alors facile d'obtenir au choix, ou la cétone α -chlorée pure ou la dichlorooléfine et, par suite, l'acétylénique (vrai ou disubstituée selon que $\text{R}^2 = \text{H}$ ou alcoyle), avec de bons rendements.

Partie expérimentale

Les conditions générales des manipulations sont les mêmes que celles décrites dans le mémoire précédent [27]. Nous proposons dans une première partie les conditions expérimentales permettant d'accéder aux matières premières.

Préparation des éthers β,β,β -trichlorés

Synthèse des éthers silylés selon la méthode de Köbrich, Grosser et Werner [4].

Dichloro-1,1 triméthylsiloxyl-2 éthyl-3 pentane; mode opératoire général.

Dans un tétracol de 1000 ml on dilue 0.22 mol de chlorure de méthylène dans 170 ml d'éther et 135 ml de THF. On ajoute à -90°C 0.2 mol de butyllithium. Après 15 min d'agitation, on condense 0.2 mol d'éthylbutanal. On maintient l'agitation pendant 1 h puis on ajoute 0.4 mol de Me_3SiCl pur à -65°C . On laisse revenir le milieu réactionnel à température ambiante. L'agitation est maintenue 21 h puis on hydrolyse par 70 ml d'une solution saturée de chlorure d'ammonium. On extrait 3 fois par 70 ml d'éther, lave les phases organiques par 100 ml de solution saturée de NaCl. On sèche sur MgSO_4 puis chasse les solvants à l'évaporateur rotatif. On distille le résidu. Ce mode opératoire est général. Eb. = $78^{\circ}\text{C}/3\text{ mm}$, $n_{\text{D}}^{20} = 1.4539$, Rdt. 75%. (Trouvé: C, 46.97; H, 8.68; Cl, 27.41. $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{OSi}$ calc.: C, 46.69; H, 8.56; Cl, 27.62%.) IR: ν 2750, 1460, 1375, 1245 et 1180 cm^{-1} . RMN (CCl_4): δ 5.60, d, 1H (CHCl_2); 3.84, q, 1H (CHOSi); 0.20 ppm, s, 9H ($(\text{CH}_3)_3\text{Si}$).

Dichlorométhyl-1 triméthylsiloxyl-1 cyclohexane.

Condensation de la cyclohexanone sur le LiCHCl_2 puis addition de Me_3SiCl selon le mode opératoire général. Eb. $66^{\circ}\text{C}/0.3\text{ mm}$, $n_{\text{D}}^{20} 1.4761$, rdt. 86%. (Trouvé: C, 46.91; H, 7.74; Cl, 27.30. $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{OSi}$ calc.: C, 47.05; H, 7.84; Cl, 27.84%.) IR: ν 1250, 1175, 1150, 895 et 765 cm^{-1} . RMN (CCl_4): δ 5.50, s, 1H (CHCl_2); 0.20 ppm, s, 9H ($(\text{CH}_3)_3\text{Si}$).

Dichloro-2,2 triméthylsiloxyl-1 phényl-1 éthane

Condensation du benzaldéhyde sur LiCHCl_2 puis addition de Me_3SiCl selon le mode opératoire général. Eb. $72-73^{\circ}\text{C}/2\text{ mm}$, (litt. [4] $72^{\circ}\text{C}/0.15$), $n_{\text{D}}^{20} 1.500$, rdt. 88%. IR: ν 1490, 1210, 1190, 1100, 980 et 700 cm^{-1} . RMN (CCl_4): δ 5.54, d, 1H (CHCl_2), 4.48, d, 1H (CHOSi), 0.08 ppm, s, 9H ($(\text{CH}_3)_3\text{Si}$).

Trichloro-1,1,1 ortho-chlorophényl-2 triméthylsiloxyl-2 éthane

Condensation de l'ortho-chlorobenzaldéhyde sur LiCCl_3 puis addition de Me_3SiCl selon le mode opératoire général. Eb. $98-99^{\circ}\text{C}/0.5\text{ mm}$, rdt. 57%. (Trouvé: C, 43.31; H, 5.67; Cl, 46.43. $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{Cl}_4\text{OSi}$ calc.: C, 43.42; H, 5.76; Cl, 46.71%.) RMN (CCl_4): δ 5.64, s, 1H (CHOSi); 0.08 ppm, s, 9H ($(\text{CH}_3)_3\text{Si}$).

Dichloro-1,1 triméthylsiloxyl-2,2 phényl-2 propane

Condensation de l'acétophénone sur LiCHCl_2 puis addition de Me_3SiCl selon le mode opératoire général. Eb. $81^{\circ}\text{C}/0.1\text{ mm}$, $n_{\text{D}}^{20} 1.5049$, rdt. 69%. (Trouvé: C, 52.04; H, 6.12; Cl, 25.40. $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{OSi}$ calc.: C, 51.98; H, 6.02; Cl, 25.63%.) IR: ν 3030, 1445, 1250, 1075 et 740 cm^{-1} . RMN (CCl_4): δ 5.60, s, 1H (CHCl_2); 1.82, s, 3H (CH_3); 0.03 ppm, s, 9H ($(\text{CH}_3)_3\text{Si}$).

Trichloro-1,1,1 triméthylsiloxyl-2 phényl-2 propane

Condensation de l'acétophénone sur LiCCl_3 puis addition de Me_3SiCl selon le mode opératoire général. Eb. $92-96^{\circ}\text{C}/0.3\text{ mm}$, $n_{\text{D}}^{20} 1.5168$, rdt. 93%. (Trouvé:

C, 45.90; H, 5.42; Cl, 33.93. $C_{12}H_{17}Cl_3OSi$ calc.: C, 46.20; H, 5.40; Cl, 34.18%.) IR: ν 1250, 1225, 1075, 995 et 865 cm^{-1} . RMN (CCl_4): δ 2.10, s, 1H (CH_3); 0.20 ppm, s, 9H ($(CH_3)_3Si$).

Synthèse d'éthers silylés selon la méthode de Mueller et Seyferth [3].

Trichloro-1,1,1 triméthylsiloxy-2 hexane; mode opératoire général.

Dans un erlenmeyer de 200 ml placé sur un agitateur magnétique, on introduit une solution de 0.03 mol de trichloro-1,1,1 hexanol-2 et de 0.04 mol de pyridine (séchée sur potasse) diluée dans 100 ml de benzène (technique). On additionne en un goutte à goutte très rapide 0.05 mol de triméthylchlorosilane pur à 20°C au moyen d'une ampoule de Mariotte surmontée d'une garde à silicagel. On observe immédiatement un précipité blanc. L'agitation est maintenue pendant 18 h à température ambiante. Ensuite le milieu réactionnel est chauffé à reflux de benzène pendant 3 h. On filtre, lave le filtrat par 50 ml d'eau légèrement acidulée puis par 50 ml d'eau saturée de chlorure de sodium. On chasse les solvants à l'évaporateur rotatif et distille le résidu. Ce mode opératoire est général. Eb. 48°C/0.2 mm, n_D^{20} 1.4560, rdt. 74%. (Trouvé: C, 38.85; H, 6.94; Cl, 38.08. $C_9H_{19}Cl_3OSi$ calc.: C, 38.90; H, 6.85; Cl, 38.37%.) IR: ν 1250, 1145, 935, 835 et 750 cm^{-1} . RMN (CCl_4): δ 3.94, dd, 1H ($CHOSi$); 0.22 ppm, s, 9H ($(CH_3)_3Si$).

Dichloro-1,1 triméthylsiloxy-2 hexane

On silyle le dichloro-1,1 hexanol-2 selon le mode opératoire général. Eb. 110°C/12 mm, n_D^{20} 1.4438, rdt. 54%. (Trouvé: C, 44.24; H, 8.45; Cl, 29.06. $C_9H_{20}Cl_2OSi$ calc.: C, 44.44; H, 8.23; Cl, 29.21%.) IR: ν 2900, 1500, 1250 et 840 cm^{-1} . RMN (CCl_4): δ 5.50, m, 1H ($CHOSi$); 0.25 ppm, s, 9H ($(CH_3)_3Si$).

Trichloro-1,1,1 triméthylsiloxy-2 éthoxy-3 propane

On silyle le trichloro-1,1,1 éthoxy-3 propanol-2 selon le mode opératoire général. Eb. 56°C/0.6 mm, n_D^{25} 1.4450, rdt. 77%. (Trouvé: C, 34.83; H, 6.17; Cl, 37.85. $C_8H_{17}Cl_3O_2Si$ calc.: C, 34.62; H, 6.08; Cl, 38.12%.) IR: ν 2950, 1250, 1105, 970 et 850 cm^{-1} . RMN (CCl_4): δ 4.00, dd, 1H ($CHOSi$); 0.20 ppm, s, 9H ($(CH_3)_3Si$).

Trichloro-1,1,1 triméthoxysiloxy-2 éthyl-3 pentane

On silyle le trichloro-1,1,1 éthyl-3 pentanol-2 selon le mode opératoire général. Eb. 54-56°C/0.5 mm, n_D^{20} 1.4700, rdt. 81%. (Trouvé: C, 41.87; H, 7.35; Cl, 36.45. $C_{10}H_{21}Cl_3OSi$ calc.: C, 41.20; H, 7.20; Cl, 36.53%.) IR: ν 1250, 1150, 870, 840 et 750 cm^{-1} . RMN (CCl_4): δ 4.00, dd, 1H ($CHOSi$); 0.20 ppm, s, 9H ($(CH_3)_3Si$).

Trichloro-1,1,1 triméthylsiloxy-2 cyclohexyl-2 éthane

On silyle le trichlorométhylcyclohexylcarbinol selon le mode opératoire général. Eb. 72°C/0.2 mm, n_D^{20} 1.4824, rdt. 100%. (Trouvé: C, 43.15; H, 7.21; Cl, 35.15. $C_{11}H_{21}Cl_3OSi$ calc.: C, 43.55; H, 6.93; Cl, 35.10%.) IR: ν 2930, 1450, 1250, 1150 et 840 cm^{-1} . RMN (CCl_4): δ 3.80, d, 1H ($CHOSi$); 0.20 ppm, s, 9H ($(CH_3)_3Si$).

Dichloro-1,1 triméthylsiloxo-2 diméthyl-3,3 butane

La dichloropinacolone a été préparée selon la méthode de Hill et coll. [13] mais à 20°C, puis réduite par LiAlH₄ à -10°C dans l'éther. L'alcool obtenu est cristallisé. Il est silylé selon le mode opératoire général. Eb. 88°C/10 mm, n_D^{20} 1.4450, rdt. 84%. (Trouvé: C, 44.54; H, 8.27; Cl, 29.03. C₉H₂₀Cl₂OSi calc.: C, 44.44; H, 8.23; Cl, 29.21%.) IR: ν 2975, 1250, 1140, 900, 840 et 750 cm⁻¹. RMN (CCl₄): δ 5.92, d, 1H (CHCl₂); 3.68, d, 1H (CHOSi); 0.14 ppm, s, 9H ((CH₃)₃Si).

Trichloro-1,1,1 triméthylsiloxo-2 phényl-2 éthane

On silyle le trichlorométhylphénylcarbinol selon le mode opératoire général. Eb. 82-84°C/0.5 mm, n_D^{20} 1.4090, rdt. 86%. (Trouvé: C, 44.34; H, 5.17, Cl, 11.75. C₁₁H₁₅Cl₃OSi calc.: C, 44.36; H, 5.04; Cl, 11.93%.) IR: ν 3030, 3010, 1250, 1050 et 700 cm⁻¹. RMN (CCl₄): δ 4.90 ppm, s, 1H (CHOSi).

Trichloro-1,1,1 triméthylsiloxo-2 para-méthoxyphényl-2 éthane

On silyle le trichlorométhyl-*para*-méthoxyphénylcarbinol selon le mode opératoire général. Eb. 112°C/0.3 mm, rdt. 90%. (Trouvé: C, 43.85; H, 5.12; Cl, 32.73. C₁₂H₁₇Cl₃O₂Si calc.: C, 43.93; H, 5.19; Cl, 32.53%.) RMN (CCl₄): δ 4.90, s, 1H (CHOSi); 3.70 ppm, s, 3H (CH₃O).

Trichloro-1,1,1 triméthylsiloxo-2 ortho-méthoxyphényl-2 éthane

On silyle le trichlorométhyl-*ortho*-méthoxyphénylcarbinol selon le mode opératoire général. Eb. 120-125°C/0.5 mm, n_D^{20} 1.5145, rdt. 87%. (Trouvé: C, 43.72; H, 5.07; Cl, 32.65. C₁₂H₁₇Cl₃O₂Si calc.: C, 43.93; H, 5.19; Cl, 32.53%.) RMN (CCl₄): δ 4.92, s, 1H (CHOSi); 3.68 ppm, s, 3H (CH₃O).

*Préparation des éthers de méthyle**Dichloro-1,1 méthoxy-2 hexane*

On dilue 0.22 mol de chlorure de méthylène dans 170 ml d'éther et 135 ml de THF dans un tétracol. On ajoute à -90°C 0.2 mol de butyllithium. On maintient l'agitation pendant 15 min puis on condense 0.2 mol de chloro-1 méthoxy-1 pentane. Après 1 h d'agitation, on laisse revenir le milieu réactionnel à -55°C. On hydrolyse par 50 ml d'une solution 2 N d'acide chlorhydrique et on extrait 3 fois par 70 ml d'éther. Les phases étherées sont lavées par 70 ml de solution saturée de chlorure de sodium puis séchées sur sulfate de magnésium. On chasse les solvants à l'évaporateur rotatif et distille le résidu. Eb. 77-79°C/12 mm, n_D^{20} 1.4457. (Trouvé: C, 45.31; H, 7.43; Cl, 38.22. C₇H₁₄Cl₂O calc.: C, 45.40; H, 7.56; Cl, 38.37%.) IR: ν 2975, 2810, 1460, 1150 et 770 cm⁻¹. RMN (CCl₄): δ 5.70, d, 1H (CHCl₂); 3.45 ppm, s, 3H (CH₃O).

Trichloro-1,1,1 méthoxy-2 éthyl-3 pentane

Dans un erlen de 100 ml placé sur agitateur magnétique, on mélange 0.07 mol de trichloro-1,1,1 éthyl-3 pentanol-2, 25 ml de soude 12 N, 30 ml de benzène, 20 ml d'iodure de méthyle et 0.2 g d'iodure de tétrabutylammonium. L'agitation est maintenue pendant 1 h. On décante, extrait deux fois par 80 ml d'éther. Les phases étherées sont lavées à l'eau saturée de NaCl puis séchées sur

sulfate de magnésium. Les solvants sont chassés à l'évaporateur rotatif et le résidu est distillé. Eb. 51.5°C/0.35 mm, n_D^{20} 1.4697, rdt. 79%. (Trouvé: C, 40.77; H, 6.32; Cl, 45.43. $C_8H_{15}Cl_3O$ calc.: C, 41.11; H, 6.42; Cl, 45.61%.) IR: ν 2960, 2730, 1090 et 790 cm^{-1} . RMN (CCl_4): δ 3.64, s, 3H (CH_3O); 3.55 ppm, d, 1H (CHO).

Trichloro-1,1,1 méthoxy-2 cyclohexyl-2 éthane

On alcoyle le trichlorométhylcyclohexylcarbinol selon le procédé décrit ci-dessus. Eb. 72°C/0.4 mm, n_D^{20} 1.4938, rdt. 78%. (Trouvé: C, 43.87; H, 6.02; Cl, 43.52. $C_9H_{15}Cl_3O$ calc.: C, 44.04; H, 6.11; Cl, 43.31%.) IR: ν 2930, 1740, 1120, 790 et 760 cm^{-1} . RMN (CCl_4): δ 3.60, s, 3H (CH_3O); 3.42 ppm, d, 1H (CHO).

Trichloro-1,1,1 méthoxy-2 ortho-méthoxyphényl-2 éthane

On méthyle le trichlorométhyl-ortho-méthoxyphénylcarbinol selon le mode opératoire décrit ci-dessus. Eb. 104°C/0.2 mm, n_D^{20} 1.5457. (Trouvé: C, 44.12; H, 3.97; Cl, 39.24. $C_{10}H_{11}Cl_3O_2$ calc.: C, 44.52; H, 4.08; Cl, 39.51%.) IR: ν 2935, 2828, 2825, 1600, 1245, 1100 et 800 cm^{-1} . RMN (CCl_4): δ 5.28, s, 1H (CHO); 3.82, s, 3H ($PhOCH_3$); 3.36 ppm, s, 3H (OCH_3).

Ethyl-3 pentyne-1

On dilue 0.12 mol de dichloro-1,1 éthyl-3 pentène-1 dans 200 ml d'éther et on ajoute 0.12 mol de butyllithium entre 0 et 5°C. On maintient l'agitation 30 min après la fin de l'addition, la température du milieu réactionnel atteint alors 10°C. On hydrolyse par 100 ml d'acide sulfurique 2 N et on extrait 3 fois par 50 ml d'éther. Les phases organiques sont lavées par un mélange de 200 ml de solution saturée de chlorure de sodium et de 10 ml de solution saturée de bicarbonate de soude. On lave à nouveau par 200 ml de solution saturée de chlorure de sodium puis on sèche sur sulfate de magnésium. Les solvants sont distillés et le résidu est rectifié. Eb. 85°C/760 mm (litt. [14] 87-88), n_D^{20} 1.4095. IR: ν 3300, 2960, 2105 et 1280 cm^{-1} . RMN (CCl_4): δ 1.92 ppm, d, 1H ($\equiv CH$).

Dichloro-1,1 éthyl-3 pentène-1

Ce produit peut être préparé selon la méthode de Villieras et coll. [2]. On peut également l'obtenir par action du dichlorométhyllithium sur un éther chlorométhylé.

On dilue 0.11 mol de chlorure de méthylène dans 160 ml d'éther et 135 ml de THF. On ajoute à -90°C 0.10 mol de butyllithium. Après 15 min d'agitation, on laisse revenir la température du milieu réactionnel à -78°C et on condense 0.05 mol de chloro-1 méthoxy-1 éthyl-2 butane en solution dans 50 ml d'éther. On maintient l'agitation pendant 3 h et on hydrolyse par 50 ml de solution 2 N d'acide chlorhydrique à -55°C. On extrait 3 fois par 70 ml d'éther et on lave les phases organiques par 70 ml d'eau saturée de chlorure de sodium puis on sèche sur sulfate de magnésium. Les solvants sont distillés et le résidu est rectifié. Eb. 58°C/25 mm (litt. [2] 57-59/19), n_D^{20} 1.4510. IR: ν 2980, 1620, 1455 et 900 cm^{-1} . RMN (CCl_4): δ 5.60 ppm, d, 1H ($CH=CCl_2$).

Chloro-1 triméthylsiloxy-2 éthyl-3 pentène-1

On dilue 0.05 mol de trichloro-1,1,1 triméthylsiloxy-2 éthyl-3 pentane

dans un mélange de 100 ml d'éther et 70 ml de THF. On ajoute à -120°C 0.05 mol de butyllithium. On maintient l'agitation 1 h après la fin de l'addition. Les prises d'essais sont hydrolysées par une solution saturée de chlorure d'ammonium.

Une prise d'essai à -120°C montre par chromatographie en phase vapeur (CPV) la présence exclusive de dichloro-1,1 triméthylsiloxy-3 pentane.

Une prise d'essai à -100°C avec réchauffement brutal montre par CPV l'existence de chloro-1 triméthylsiloxy-2 éthyl-3 pentène-1 en l'absence de tout autre produit.

Le milieu réactionnel est réchauffé lentement jusqu'à -50°C . Une prise d'essai montre par CPV l'existence de deux produits: le dichloro-1,1 triméthylsiloxy-2 éthyl-3 pentane et le chloro-1 triméthylsiloxy-2 éthyl-3 pentène-1 en proportions molaires équivalentes. Rendement global: 80%. Eb. $81^{\circ}\text{C}/10\text{ mm}$. (Trouvé: C, 50.48; H, 9.57; Cl, 16.01. $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{ClOSi}$ calc.: C, 54.54; H, 9.50; Cl, 16.09%.) IR: ν 2960, 2875, 1635, 1250, 970 et 790 cm^{-1} . RMN (CCl_4): δ 5.12, s, 1H (ClCH=); 0.36 ppm, s, 9H ($(\text{CH}_3)_3\text{Si}$).

Chloro-1 éthyl-3 pentanone-2

On dilue 0.04 mol de dichloro-1,1 triméthylsiloxy-2 éthyl-3 pentane dans un mélange de 100 ml d'éther et de 70 ml de THF. On ajoute à -110°C 0.10 mol de pipéridinure de lithium et on maintient l'agitation pendant 2 h. On laisse la température du milieu réactionnel revenir lentement à -50°C . On hydrolyse par 50 ml d'une solution 2 N d'acide chlorhydrique et on extrait 3 fois par 50 ml d'éther. Les phases organiques sont lavées par 50 ml de solution saturée de chlorure de sodium et séchées sur sulfate de magnésium. On chasse les solvants à l'évaporateur rotatif et on distille le résidu. Eb. $72^{\circ}\text{C}/13\text{ mm}$, n_{D}^{25} 1.4430. (Trouvé: C, 56.68; H, 8.87; Cl, 23.42. $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{ClO}$ calc.: C, 56.60; H, 8.80; Cl, 23.90%.) IR: ν 2980, 2880, 1730, 1460, 770 et 750 cm^{-1} . RMN (CCl_4): δ 4.10 ppm, s, 2H (CH_2Cl).

Chloro-1 hexyne-1

Action de 0.10 mol de pipéridinure de lithium sur 0.04 mol de dichloro-1,1 triméthylsiloxy-2 hexane ou de dichloro-1,1 méthoxy-2 hexane selon le mode opératoire décrit ci-dessus. Les solvants sont distillés, le résidu rectifié. Eb. $105^{\circ}\text{C}/760\text{ mm}$ (litt. [15]), n_{D}^{20} 1.4175. IR: ν 2930, 2215 et 740 cm^{-1} . RMN (CCl_4): δ 1.50 ppm, m, 2H (CH_2).

Hexyne-1

On dilue 0.02 mol de trichloro-1,1,1 triméthylsiloxy-2 hexane dans 50 ml d'éther et 35 ml de THF et on ajoute 0.06 mol de butyllithium à -110°C . On maintient l'agitation pendant 2 h puis on laisse revenir lentement la température du milieu réactionnel à -50°C . On hydrolyse par 30 ml d'acide chlorhydrique 2 N. On extrait 3 fois par 50 ml d'éther puis lave les phases organiques avec 50 ml d'eau saturée de chlorure de sodium et sèche sur sulfate de magnésium. Les solvants sont distillés. La RMN du produit brut montre l'existence d'hexyne (le benzène a été utilisé comme étalon interne). Rdt. 60%. RMN (CCl_4): δ 1.84 ppm, t, 1H ($\text{C}\equiv\text{CH}$).

Chlorométhylcyclohexylcétone; mode opératoire général

On dilue 0.04 mol de trichloro-1,1,1 triméthylsiloxy-2 cyclohexyl-2 éthane dans 100 ml d'éther et 70 ml de THF et on ajoute à -110°C 0.12 mol de butyllithium. Après 2 h d'agitation, on laisse revenir la température du milieu réactionnel jusqu'à -50°C . On hydrolyse par 50 ml d'acide chlorhydrique 2 N et on extrait 3 fois par 50 ml d'éther. Les phases organiques sont lavées par 50 ml de solution saturée de chlorure de sodium et séchées sur sulfate de magnésium. Les solvants sont chassés à l'évaporateur rotatif et le résidu est distillé. Eb. $110^{\circ}\text{C}/14$ mm, n_{D}^{20} 1.4775. (Trouvé: C, 59.31; H, 8.04; Cl, 21.97. $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{ClO}$ calc.: C, 59.81; H, 8.09; Cl, 22.11%.) IR: ν 1725, 2860, 2915, 1450 et 765 cm^{-1} . RMN (CCl_4): δ 4.06 ppm, s, 2H (CH_2Cl).

 α -Chloropinacolone

Action de 3 équivalents de butyllithium sur le dichloro-1,1 triméthylsiloxy-2 diméthyl-3,3 propane selon le mode opératoire général. Eb. $61\text{-}64^{\circ}\text{C}/12$ mm. (litt. [16]), n_{D}^{24} 1.4381. IR: ν 2975, 1730, 1065, 785 et 740 cm^{-1} . RMN (CCl_4): δ 4.30 ppm, s, 2H (CH_2Cl).

Dichlorométhylène cyclohexane

On dilue 0.04 mol de dichlorométhyl-1 triméthylsiloxy-1 cyclohexane dans 100 ml d'éther et 70 ml de THF et on ajoute à -110°C 0.06 mol de pipéridure de lithium. Après 2 h d'agitation, on laisse revenir la température du milieu réactionnel à -50°C . On hydrolyse par 50 ml d'acide chlorhydrique 2 N et on extrait 3 fois par 50 ml d'éther. Les phases étherées sont lavées par 50 ml d'eau saturée de chlorure de sodium et séchées sur sulfate de magnésium. Les solvants sont chassés à l'évaporateur rotatif et on distille le résidu. Eb. $80^{\circ}\text{C}/13$ mm (litt. [17] Eb. 78/11), n_{D}^{20} 1.4990. IR: ν 2915, 2815, 1620, 1225 et 860 cm^{-1} . RMN (CCl_4): δ 2.40 et 1.50 ppm, m, (CH_2 cyclohexyle).

Dichloro-1,1 phényl-2 éthylène

Action d'un équivalent de butyllithium sur le dichloro-1,1 triméthylsiloxy-2 phényl-2 éthane selon le mode opératoire général. Eb. $94\text{-}98^{\circ}\text{C}/10$ mm (litt. [18] Eb. 135/63), n_{D}^{20} 1.4812. IR: ν 3025, 3010, 1605, 1440, 900 et 750 cm^{-1} . RMN (CCl_4): δ 6.60 ppm, s, 1H ($\text{C}=\text{CH}$).

Phénylacétylène

Action de 3 équivalents de butyllithium sur le trichloro-1,1,1 triméthylsiloxy-2 phényl-2 éthane selon le mode opératoire général. Les solvants sont distillés et le résidu rectifié. Eb. $130\text{-}140/760$ mm (litt. [19] Eb. 139/760 mm), n_{D}^{20} 1.5272. IR: ν 3295, 3040, 2110, 1600, 915 et 750 cm^{-1} . RMN (CCl_4): δ 2.64 ppm, s, 1H ($\text{C}\equiv\text{CH}$).

Dichloro-1,1 phényl-1 méthyl-1 éthylène

Action d'un équivalent de butyllithium sur le trichloro-1,1,1 triméthylsiloxy-2 phényl-2 propane selon le mode opératoire général. Eb. $60^{\circ}\text{C}/0.3$ mm, n_{D}^{20} 1.5508. (Trouvé: C, 57.45; H, 4.12; Cl, 38.12. $\text{C}_9\text{H}_8\text{Cl}_2$ calc.: C, 57.75; H, 4.28; Cl, 37.96%.) IR: ν 3050, 3020, 1620, 1060 et 720 cm^{-1} . RMN (CCl_4): δ 2.08 ppm, s, 3H (CH_3).

Phényl-1 propyne-1

Action de 3 équivalents de butyllithium sur le trichloro-1,1,1 triméthylsiloxy-2 phényl-2 propane selon le mode opératoire général. Eb. 76°C/18 mm (litt. [20] Eb. 72/10), n_D^{20} 1.5600. IR: ν 3030, 2905, 2225, 750 et 690 cm^{-1} . RMN (CCl_4): δ 1.95 ppm, s, 3H (CH_3).

para-Méthoxyphénylacétylène

Action de 3 équivalents de butyllithium sur le trichloro-1,1,1 triméthylsiloxy-2 *para*-méthoxyphényl-2 éthane selon le mode opératoire général. Eb. 50°C/1 mm (litt. [22] Eb. 86-87/17). (Trouvé: C, 81.90; H, 6.11, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}$ calc.: C, 81.81; H, 6.06%.) IR: ν 3060, 2860 et 2215 cm^{-1} . RMN (CCl_4): δ 3.56, s, 3H (CH_3O); 2.66 ppm, s, 1H ($\text{C}\equiv\text{CH}$).

ortho-Méthoxyphényl-2 chloro-2 éthanal

Action de 3 équivalents de butyllithium sur le trichloro-1,1,1 triméthylsiloxy-2 *ortho*-méthoxyphényl-2 éthane selon le mode opératoire général. Eb. 120-124°C/0.8 mm. (Trouvé: C, 58.57; H, 4.78; Cl, 19.02. $\text{C}_9\text{H}_9\text{ClO}_2$ calc.: C, 58.50; H, 4.88; Cl, 19.24%.) IR: ν 3030, 1730, 1250 et 750 cm^{-1} . RMN (CCl_4): δ 9.24, s, 1H (CHO); 5.30, s, 1H (CHCl); 3.56 ppm, s, 3H (CH_3O).

ortho-Chlorophénylacétylène

Action de 3 équivalents de butyllithium sur le trichloro-1,1,1 triméthylsiloxy-2 *ortho*-chlorophényl-2 éthane selon le mode opératoire général. Eb. 30°C/0.5 mm (litt. [23] Eb. 71/18), n_D^{25} 1.5690. (Trouvé: C, 70.40; H, 3.52; Cl, 25.90. $\text{C}_8\text{H}_5\text{Cl}$ calc.: C, 70.30; H, 3.60; Cl, 26.00%.) IR: ν 3340, 3030, 2960, 1590, 1415 et 755 cm^{-1} . RMN (CCl_4): δ 3.24 ppm, s, 1H ($\text{C}\equiv\text{CH}$).

Ethoxy-3 propyne-1

Action de 3 équivalents de butyllithium sur le trichloro-1,1,1 triméthylsiloxy-2 éthoxy-3 propane selon le mode opératoire général. Le produit brut est analysé en C.P.V. On identifie facilement l'éthoxy-3 propyne-1 identique à un échantillon authentique [21]. Le rendement est calculé d'après la C.P.V. (le toluène est utilisé comme étalon interne).

Dichloro-1,1 éthyl-3 pentène-1

Action d'un équivalent de butyllithium sur le trichloro-1,1,1 méthoxy-2 éthyl-3 pentane selon le mode opératoire général. Rendement 75%. Les constantes physiques ont été décrites plus haut.

Dichloro-1,1 cyclohexyl-2 éthylène

Action d'un équivalent de butyllithium sur le trichloro-1,1,1 méthoxy-2 cyclohexyl-2 éthane selon le mode opératoire général. Eb. 88°C/12 mm, n_D^{20} 1.4919 (litt. [24] Eb. 95-96/19, n_D^{20} 1.4920). IR: ν 2915, 2845, 1620, 910 et 855 cm^{-1} . RMN (CCl_4): δ 5.64 ppm, d, 1H ($\text{C}=\text{CH}$).

Méthoxy-1 cyclohexyl-3 propyne-2

On dilue 0.04 mol de trichloro-1,1,1 méthoxy-2 cyclohexyl-2 éthane dans 100 ml d'éther et 70 ml de THF et on ajoute à -110°C 0.12 mol de butyllithium.

On maintient l'agitation à -60°C pendant 2 h puis on condense 0.04 mol d'éther chlorométhyle pur très rapidement à -50°C . Après 2 h d'agitation, on hydrolyse par 50 ml d'acide chlorhydrique 2 N et on extrait 3 fois par 50 ml d'éther. Les phases organiques sont lavées par 50 ml d'eau saturée de chlorure de sodium et séchées sur sulfate de magnésium. On chasse les solvants à l'évaporateur rotatif et distille le résidu. Eb. $95-99^{\circ}\text{C}/0.3$ mm, n_{D}^{20} 1.4687. (Trouvé: C, 78.85; H, 10.66. $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ calc.: C, 78.94; H, 10.52%) IR: ν 2930, 2860, 2220, 1100 et 910 cm^{-1} . RMN (CCl_4): δ 3.28, s, 3H (CH_3O); 4.00 ppm, d, 2H ($\text{C}\equiv\text{CCH}_2$).

Dichloro-1,1 ortho-méthoxyphényl-2 éthylène

Action d'un équivalent de butyllithium sur le trichloro-1,1,1 méthoxy-2 ortho-méthoxyphényl-2 éthane selon le mode opératoire général. Eb. $84^{\circ}\text{C}/0.4$ mm, n_{D}^{20} 1.5874 (litt. [25] Eb. 123-125/12). IR: ν 3040, 2835, 1600, 1105, 910 et 780 cm^{-1} . RMN (CCl_4): δ 7.00, s, 1H ($\text{C}=\text{CH}$); 3.64 ppm, s, 3H (CH_3O).

ortho-Méthoxyphényl acétylène

Action de 3 équivalents de butyllithium sur le trichloro-1,1,1 méthoxy-2 ortho-méthoxyphényl-2 éthane selon le mode opératoire général. Eb. $102-104^{\circ}\text{C}/14$ mm, n_{D}^{20} 1.5712 (litt. [26] Eb. 104/20, n_{D}^{20} 1.574). IR: ν 3260, 3060, 2815, 2100, 1060 et 750 cm^{-1} . RMN (CCl_4): δ 4.66, s, 3H (CH_3O); 3.16 ppm, s, 1H ($\text{C}=\text{CH}$).

Remerciements

Nous remercions le Centre National de la Recherche Scientifique ainsi que la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique pour leur aide financière.

Bibliographie

- 1 E.J. Corey et P.L. Fuchs, *Tetrahedron Lett.*, (1972) 3769.
- 2 G. Lavielle, J.C. Combret et J. Villieras, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1971) 2047.
- 3 D.C. Mueller et D. Seyferth, *Organometal. Chem. Synt.*, 1 (1970) 127.
- 4 G. Köbrich, J. Grosser et W. Werner, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 2610.
- 5 H.O. House, W.F. Fischer Jr., M. Gall, T.E. McLaurin et N.P. Peet, *J. Org. Chem.*, 36 (1971) 3429.
- 6 J. Villieras, C. Bacquet et J.F. Normant, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1974) 1731.
- 7 G. Köbrich et coll., *Angew. Chem. Intern. Ed., Engl.*, 6 (1967) 41.
- 8 J. Ficini et J.C. Depezay, *Tetrahedron Lett.*, (1969) 4795.
- 9 H.H. Grootveld, C. Blomberg et F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.*, (1971) 1999.
- 10 H. Molines, J.F. Normant et C. Wakselman, *Tetrahedron Lett.*, (1974) 951.
- 11 J. Jarousse, *C.R. Acad. Sc.*, 232 (1951) 1424.
- 12 M. Makosza et B. Serafin, *Rocz. Chem.*, 39 (1965) 1799; *J. Dock, Synthesis*, (1973) 411.
- 13 G.A. Hill et E.L. Kopa, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55 (1933) 2509.
- 14 Ch. Prevost et J. Dougot, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1930) 590.
- 15 J. Normant, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1963) 1848.
- 16 B.M. Blackett, J.M. Coxon, M.P. Hartschorn, K.E. Richards, *Aust. J. Chem.*, 23 (1970) 2077.
- 17 D. Seyferth, H.D. Simmons et G. Singer, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 337.
- 18 R. Rabinowitz et M. Marcus, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 1312.
- 19 Ch. Dufraisse, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 171 (1921) 962.
- 20 G.R. Lappin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71 (1949) 3966.
- 21 L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam—London—New York, 1971, p. 170.

- 22 E. Bergmann et A. Bondi, *Chem. Ber.*, 66 (1933) 278.
- 23 M.M. Otto, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56 (1934) 1393.
- 24 L. Schmerling et J.P. West, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71 (1949) 2015.
- 25 W. Lebedew, *J. Russ. Phys. Chem.*, 32, 24.
- 26 R. Quelet et J. Golse, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 233 (1946) 159.
- 27 J. Villieras, C. Bacquet et J.F. Normant, *J. Organometal. Chem.*, 97 (1975) 325.