

Journal of Organometallic Chemistry, 215 (1981) 1–8
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

**REACTION DU CHLOROALLYLLITHIUM ET DU
gem-CHLORO(METHYL)ALLYLLITHIUM SUR LES ESTERS:
NOUVELLE METHODE DE SYNTHÈSE DE CÉTONES CHLOREES
ETHYLENIQUES ET D'ACYLOINES ETHYLENIQUES**

B. MAUZE, A. DOUCOURE et L. MIGINIAC

Laboratoire de Synthèse Organique, Groupe de Recherches de Chimie Organique, Université de Poitiers, 40, avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers (France)

(Reçu le 24 décembre 1980)

Summary

Chloroallyllithium and *gem*-chloro(methyl)allyllithium readily react with aliphatic and aromatic esters to produce α - and γ -chlorinated α - and β -ethylenic ketones, and α -ethylenic acyloins, according to the hydrolysis conditions.

Résumé

Le chloroallyllithium et le *gem*-chloro(méthyl)allyllithium réagissent facilement avec les esters aliphatiques et aromatiques: selon les conditions utilisées pour l'hydrolyse, la réaction peut conduire à des cétones α - ou γ -chlorées β -éthyléniques, aux cétones α - ou γ -chlorées α -éthyléniques isomères et à des acyloïnes α -éthyléniques.

Introduction

L'un de nous a récemment montré [1,2] que le *gem*-chloro(méthyl)allyllithium agissait aisément sur les aldéhydes et cétones, conduisant ainsi à des époxydes α -éthyléniques tri- et tétra-substitués, et sur les aldimines et cétimines, permettant d'obtenir des aziridines α -éthyléniques N-substituées.

Dans ce travail, nous nous sommes proposés d'étudier le comportement vis à vis des esters, du chloroallyllithium (I) et du *gem*-chloro(méthyl)allyllithium (II).

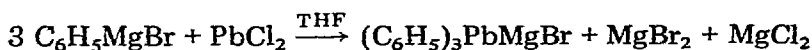


(I)

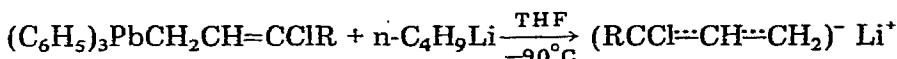
(II)

Ces lithiens sont préparés à partir du dichloro-1,3 propène et du dichloro-1,3 butène-2, selon un mode opératoire analogue à celui décrit pour la préparation

du *gem*-dichloroallyllithium ou du *gem*-chloro(triméthylsilyl)allyllithium [3–5].



(R = H, CH₃)



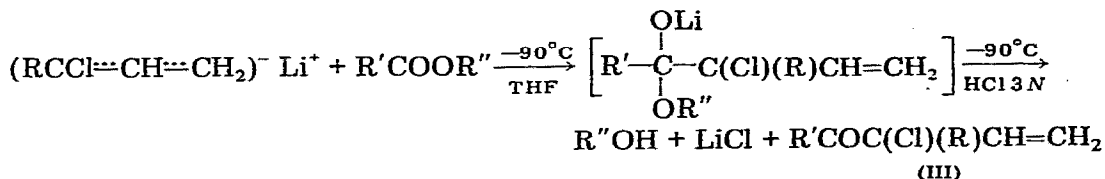
Résultats

Nous avons constaté que les lithiens I et II agissent aisément à -90°C sur les esters aliphatiques et aromatiques et conduisent généralement à un seul produit, dont la nature dépend étroitement des conditions d'hydrolyse.

(1) Synthèse de cétones chlorées β -éthyléniques par action de I et II sur les esters

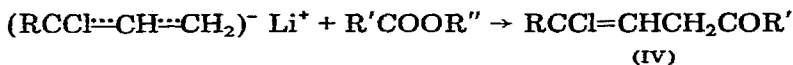
Lorsque la réaction est effectuée, mole à mole, à -90°C , et l'hydrolyse réalisée à -90°C à l'aide d'une solution de HCl 3 N, on obtient des cétones chlorées β -éthyléniques (Tableau 1).

Lorsque la structure de l'ester est peu ou moyennement encombrée, l'attaque a lieu préférentiellement par le pôle secondaire (ou tertiaire) de l'organolithien, conduisant à des cétones α -chlorées β -éthyléniques (III).



Comme dans des exemples analogues [10,11], la présence de l'halogène doit stabiliser le sel de lithium de l'hémiacétal; dans ces conditions il élimine difficilement une molécule d'alcoolate de lithium et la cétone α -halogénée n'est vraisemblablement obtenue que lors de l'hydrolyse, ce qui est confirmé par le résultat obtenu dans le cas de la butyrolactone.


Lorsque la structure de l'ester est encombrée, l'attaque a lieu préférentiellement par le pôle primaire de l'organolithien (action de II sur l'isobutyrate d'éthyle et action de I et II sur le pivalate d'éthyle); la réaction conduit alors à des cétones β -éthyléniques γ -chlorées (IV).



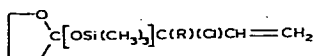
Dans les mêmes conditions expérimentales, les esters suivants: HCOOC_2H_5 , $\text{ClCOOC}_2\text{H}_5$, $\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO}(\text{CH}_2)_n\text{COOC}_2\text{H}_5$ ($n = 0, 2, 4$) ne nous ont conduit qu'à des traces du produit attendu à côté de résidus importants.

TABLEAU 1

PRODUITS OBTENUS^a DANS L'ACTION DE $(\overset{2}{\text{R}}\text{C}\overset{1}{\text{C}}\text{Cl}=\text{CH}=\text{C}\overset{2}{\text{C}}_2)^- \text{Li}^+$ SUR LES ESTERS R'COOR''
APRÈS TRAITEMENT PAR HCl 3 N

R'COOR''	R = H			R = CH ₃		
	Rdt. (%)	III (%)	IV (%)	Rdt. (%)	III (%)	IV (%)
C ₂ H ₅ COOC ₂ H ₅	50	100	0	55	100	0
n-C ₃ H ₇ COOC ₂ H ₅	68	100	0	70	100	0
n-C ₄ H ₉ COOC ₂ H ₅	72	100	0	72	100	0
(CH ₃) ₂ CHCOOC ₂ H ₅	40	100	0	60	40	60
(CH ₃) ₃ CCOOC ₂ H ₅	36	25	75	60	0	100
CH ₃ OCH ₂ CH ₂ COOC ₂ H ₅	60	100	0	—	—	—
C ₆ H ₅ COOC ₂ H ₅	69	100 ^b	0	71	100	0
	72	100 ^c	0	73	100 ^c	0

^a III = R'CO(R)(Cl)CH=CH₂ (attaque en 2); IV = R'COCH₂CH=C(Cl)R (attaque en 1). ^b Mélange 50/50 d'isomères α- et β-éthyléniques. ^c Produit isolé sous forme d'alcoolate silicié:

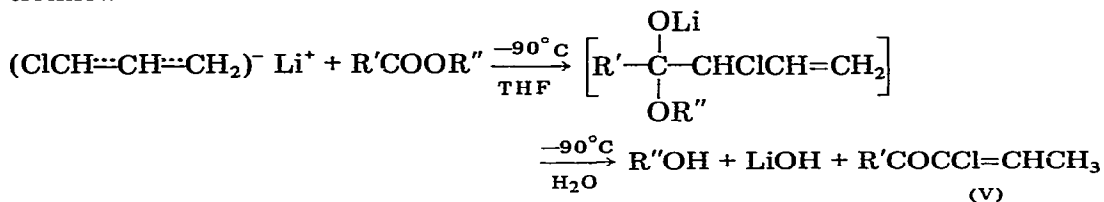


Les cétones β-éthyléniques chlorées sont obtenues avec de bons rendements et avec un degré de pureté satisfaisant; en effet nous avons observé que les cétones β-éthyléniques formées à partir de I ne s'isomérisent pratiquement pas en cétones α-éthyléniques chlorées lorsque R' est un groupement aliphatique (≤5%); cependant lorsque R' = C₆H₅, cette isomérisation a lieu de façon importante.

En résumé, l'action de I et II sur les esters, dans les conditions expérimentales décrite ci-dessus, constitue une excellente méthode de préparation en une étape de cétones chlorées β-éthyléniques.

(2) Synthèse de cétones chlorées α-éthyléniques par action de I sur les esters

Lorsque le milieu réactionnel correspondant à l'action à -90°C de I sur un ester est traité à -90°C par l'eau uniquement, le seul produit isolé est la cétone α-éthylénique chlorée résultant de l'isomérisation de la cétone β-éthylénique, favorisée vraisemblablement par la base LiOH formée au sein du milieu réactionnel:



Avec le pivalate d'éthyle, on obtient également la cétone α-éthylénique: R'COCH=CHCH₂Cl (VI):

Les résultats obtenus dans ces conditions expérimentales (Tableau 2) montrent que cette méthode est très intéressante pour l'obtention univoque en une

TABLEAU 2

PRODUITS OBTENUS^a DANS L'ACTION DE $(\text{ClCH}=\text{CH}=\text{CH}_2)^- \text{Li}^+$ SUR LES ESTERS $\text{R}'\text{COOR}''$, APRÈS TRAITEMENT PAR H_2O

$\text{R}'\text{COOR}''$	Rdt. global (%)	V (%)	VI (%)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$	50	100	0
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{COOC}_2\text{H}_5$	61	100	0
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{COOC}_2\text{H}_5$	69	100	0
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$	40	100	0
$(\text{CH}_3)_3\text{CCOOC}_2\text{H}_5$	40	25	75
$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	55	100	0
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$	58	100	0

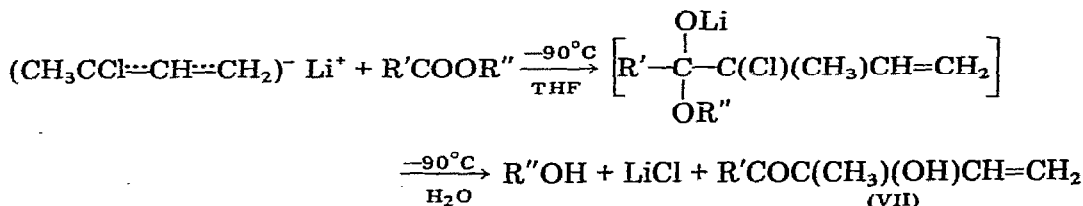
^a V = $\text{R}'\text{COCl}=\text{CHCH}_3$; VI = $\text{R}'\text{COCH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$.

étape de cétones α -éthyléniques chlorées.

Signalons que des cétones α -éthyléniques α -halogénées du même type structural ont pu être obtenues [6] à partir d'éthers d'énols siliciés que l'on transforme en dihalogénocyclopropanes par addition d'un carbène dihalogéné puis en cétones α -éthyléniques α -halogénées par élimination d'un halogénotriméthylsilane.

(3) Synthèse d'acyloïnes α -éthyléniques

Lorsque le milieu réactionnel correspondant à l'action à -90°C de II sur un ester, est traité à -90°C par l'eau uniquement, le seul produit isolé est l'acyloïne α -éthylénique (VII) résultant de l'hydrolyse du dérivé chloré (Tableau 3):



Nous n'avons jamais observé la formation de l'alcool primaire VIII: $\text{R}'\text{COC}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2\text{OH}$ qui résulterait d'une transposition allylique lors de l'hydrolyse.

TABLEAU 3

PRODUITS OBTENUS^a DANS L'ACTION DE $(\text{CH}_3\text{CCl}=\text{CH}=\text{CH}_2)^- \text{Li}^+$ SUR LES ESTERS $\text{R}'\text{COOR}''$, APRÈS TRAITEMENT PAR H_2O

$\text{R}'\text{COOR}''$	Rdt. global (%)	VII (%)	VIII (%)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$	52	100	0
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{COOC}_2\text{H}_5$	71	100	0
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{COOC}_2\text{H}_5$	69	100	0
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$	65	100	0

^a VII = $\text{R}'\text{COC}(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{CH}=\text{CH}_2$; VIII = $\text{R}'\text{COC}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2\text{OH}$.

Afin de justifier nos résultats, il faut envisager pour l'hydrolyse un mécanisme réactionnel du type suivant comme montré dans le schéma 1 [7,8].

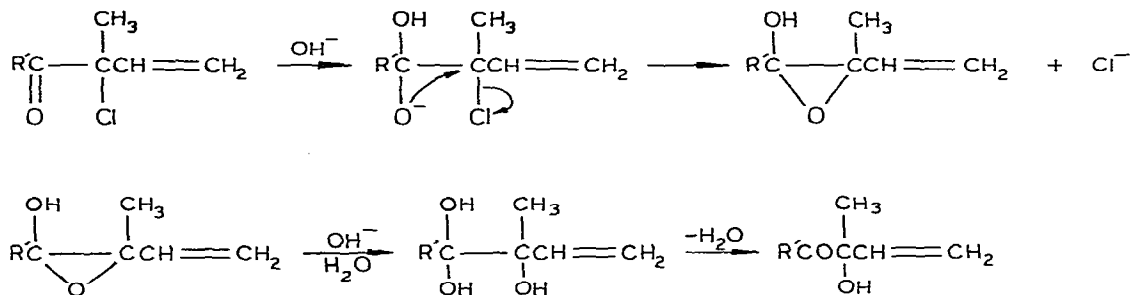


SCHÉMA 1

Enfin, signalons que lors de la réaction dans ces nouvelles conditions expérimentales entre le pivalate d'éthyle et le lithien (II), le seul produit isolé est encore la cétone β -éthylénique γ -chlorée (IV).

Ces résultats constituent donc une bonne méthode de préparation en une étape d'acyloïnes α -éthyléniques: $R'COCl(OH)(CH_3)CH=CH_2$.

Partie expérimentale

Les chromatographies en phase gazeuse ont été effectuées avec un appareil Intersmat IGC 112M (détecteur à conductibilité thermique).

Les spectres IR ont été enregistrés sur les produits à l'état pur entre lames de chlorure de sodium avec un appareil Beckman 4240; intensité des bandes, F: forte, m: moyenne, f: faible et tf: très faible.

Les spectres de RMN ont été enregistrés en solution dans CCl_4 à 60 MHz sur un appareil Perkin—Elmer R24A. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au tétraméthylsilane utilisé comme référence interne.

Tous les produits obtenus ont donné des résultats analytiques correspondant à la formule à $\pm 0.3\%$.

Mode opératoire général

Préparation des organolithiens I et II. Elle est réalisée selon le mode opératoire décrit dans réf. 1, par l'intermédiaire des organoplombiques allyliques:

$(C_6H_5)_3PbCH_2CH=CHCl$, Rdt. 71%, F 63°C. RMN (CCl_4 , δ (ppm)): 2.70 (dd, 2, CH_2); 5.40—6.35 (m, 2, $CH=CH$); 6.80—7.60 (m, 15, C_6H_5).

$(C_6H_5)_3PbCH_2CH=C(Cl)CH_3$, Rdt. 66%. F 74°C. RMN (CCl_4 , δ (ppm)): 1.95 (s, 3, CH_3); 2.85 (d, 2, CH_2); 5.70 (t, 1, $CH=$); 6.90—7.55 (m, 15, C_6H_5).

Réaction avec un ester. A 0.04 mole de lithien, on ajoute goutte à goutte 0.04 mole de l'ester étudié, la température étant maintenue à $-90^\circ C$; Après maintien sous agitation à $-90^\circ C$ pendant 30 min, le milieu réactionnel est traité, soit par 50 ml de HCl 3 N, soit par 50 ml d'eau. On laisse revenir à température ambiante et on ajoute 200 ml d'eau. La phase aqueuse est extraite par 3×80 ml d'éther et les phases organiques sont séchées sur $MgSO_4$. Le produit de la réaction est ensuite isolé par distillation sous pression réduite partielle.

Produits obtenus

Cétones β-éthyléniques chlorées (III). Les cétones β-éthyléniques chlorées: $\text{RCOCHClCH}=\text{CH}_2$ (R = alkyle) présentent les caractéristiques spectrales suivantes: IR (cm^{-1}): 3090m, 1640m, 985F, 935F ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 1720F (CO non conj.). RMN (CCl_4 , δ (ppm)): 4.60 (d, 1, CHCl); 5.20–5.60 (m, 2, $\text{CH}_2=$); 5.60–6.30 (m, 1, $\text{CH}=\text{}$).

$\text{C}_2\text{H}_5\text{COCHClCH}=\text{CH}_2$. Eb. $55^\circ\text{C}/16$ mmHg; Analyse. Trouvée: C, 54.39; H, 6.81; Cl, 26.70. $\text{C}_6\text{H}_9\text{OCl}$ calc.: C, 54.35; H, 6.84; Cl, 26.74%.

$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{COCHClCH}=\text{CH}_2$. Eb. $68^\circ\text{C}/16$ mmHg; $n_D^{20} = 1.4506$. Analyse. Trouvée: C, 57.40; H, 7.53; Cl, 24.23. $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{OCl}$ calc.: C, 57.35; H, 7.56; Cl, 24.18%.

$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{COCHClCH}=\text{CH}_2$. Eb. $82^\circ\text{C}/16$ mmHg; $n_D^{20} = 1.4528$. Analyse. Trouvée: C, 59.86; H, 8.13; Cl, 22.02. $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{OCl}$ calc.: C, 59.82; H, 8.16; Cl, 22.07%.

$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCHClCH}=\text{CH}_2$. Eb. $60^\circ\text{C}/16$ mmHg. Analyse. Trouvée: C, 57.40; H, 7.58; Cl, 24.14. $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{OCl}$ calc.: C, 57.35; H, 7.56; Cl, 24.18%.

$(\text{CH}_3)_3\text{CCOCHClCH}=\text{CH}_2$. Produit isolé par CPG préparative de la fraction de distillation Eb. $33\text{--}40^\circ\text{C}/30$ mmHg. Analyse Trouvée: C, 59.78; H, 8.11; Cl, 22.00. $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{OCl}$ calc.: C, 59.82; H, 8.16; Cl, 22.07%.

$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{COCHClCH}=\text{CH}_2$. Eb. $92^\circ\text{C}/13$ mmHg; $n_D^{20} = 1.4598$. Analyse. Trouvée: C, 51.67; H, 6.84; Cl, 21.75. $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Cl}$ calc.: C, 51.70; H, 6.82; Cl, 21.80%.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCHClCH}=\text{CH}_2$. Eb. $100\text{--}101^\circ\text{C}/0.1$ mmHg. IR (cm^{-1}): 1690F (CO); 3090m, 1640f, 985F, 935F ($\text{CH}_2=\text{CH}$); 3060m, 1600m (C_6H_5). RMN (CCl_4 , δ (ppm)): 5.20–6.10 (m, 3, $\text{CH}_2=$, CHCl); 5.90–6.50 (m, 1, $\text{CH}=\text{}$); 7.10–8.10 (m, 5, C_6H_5).

Produit récemment obtenu [9] par action d'un silane allylique chloré sur le chlorure d'acide. Analyse. Trouvée: C, 66.46; H, 4.99; Cl, 19.67. $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{OCl}$ calc.: C, 66.50; H, 5.02; Cl, 19.63%.

Les cétones β-éthyléniques chlorées (III): $\text{RCOC}(\text{Cl})(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ (R = alkyle) présentent les caractéristiques spectrales suivantes: IR (cm^{-1}): 3090m, 1640m, 995F, 930F ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 1720F (CO non conj.). RMN (CCl_4 , δ (ppm)): 1.65 (s, 3, CH_3); 5.10–5.55 (m, 2, $\text{CH}_2=$); 5.80–6.25 (dd, 1, $\text{CH}=\text{}$).

$\text{C}_2\text{H}_5\text{COC}(\text{Cl})(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$. Eb. $46^\circ\text{C}/17$ mmHg; $n_D^{20} = 1.4450$. Analyse. Trouvée: C, 57.31; H, 7.53; Cl, 24.23. $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{OCl}$ calc.: C, 57.35; H, 7.56; Cl, 24.18%.

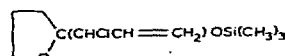
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{COC}(\text{Cl})(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$. Eb. $58^\circ\text{C}/17$ mmHg; $n_D^{20} = 1.4466$. Analyse. Trouvée: C, 59.76; H, 8.19; Cl, 22.13. $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{OCl}$ calc.: C, 59.82; H, 8.16; Cl, 22.07%.

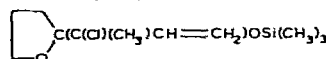
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{COC}(\text{Cl})(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$. Eb. $82^\circ\text{C}/18$ mmHg; $n_D^{20} = 1.4485$. Analyse. Trouvée: C, 61.84; H, 8.61; Cl, 20.24. $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{OCl}$ calc.: C, 61.89; H, 8.66; Cl, 20.30%.

$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOC}(\text{Cl})(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$. Eb. $62^\circ\text{C}/13$ mmHg; $n_D^{20} = 1.4432$. Analyse. Trouvée: C, 59.78; H, 8.18; Cl, 22.12. $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{OCl}$ calc.: C, 59.82; H, 8.16; Cl, 22.07%.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}(\text{Cl})(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$. Eb. $51^\circ\text{C}/0.5$ mmHg; $n_D^{20} = 1.5442$. IR (cm^{-1}): 3060m, 1600F, 1490F (C_6H_5); 1687F (CO). RMN (CCl_4 , δ (ppm)): 1.80 (s, 3, CH_3); 5.12–5.60 (m, 2, $\text{CH}_2=$); 6.05–6.55 (dd, 1, $\text{CH}=\text{}$); 7.10–7.60 (m, 3 H aromatiques); 7.95–8.25 (m, 2 H aromatiques). Analyse. Trouvée: C, 67.82; H, 5.68; Cl, 18.25. $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{OCl}$ calc.: C, 67.88; H, 5.70; Cl, 18.21%.

Dérivés obtenus à partir de la butyrolactone

 Eb. 107°C/18 mmHg; $n_D^{20} = 1.4546$. IR (cm^{-1}): 3090m, 1645m, 985F, 905F ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 1130–1070F ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$); 1250F ($\text{Si}-\text{C}$). RMN (CCl_4 , δ (ppm)): 0.1 (s, 9, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 1.70–2.40 (m, 4, $(\text{CH}_2)_2$); 3.70–4.30 (m, 2, CH_2O); 4.45 (d, 1, CHCl); 5.10–6.45 (m, 3, $\text{CH}=\text{CH}_2$). Analyse. Trouvée: C, 51.09; H, 8.13; Cl, 15.14; Si, 12.00. $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{ClSi}$ calc.: C, 51.15; H, 8.16; Cl, 15.10; Si, 11.96%.

 Eb. 109°C/18 mmHg; $n_D^{20} = 1.4285$. IR (cm^{-1}): 3090m, 1640m, 995F, 930F ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 1250F ($\text{C}-\text{Si}$). RMN (CCl_4 , δ (ppm)): 0.1 (s, 9, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 1.55 (s, 3, CH_3); 1.70–2.50 (m, 4, $(\text{CH}_2)_2$); 3.80–4.20 (m, 2, CH_2O); 4.95–5.50 (m, 2, $\text{CH}_2=$); 5.80–6.45 (m, 1, $\text{CH}=\text{}$). Analyse. Trouvée: C, 53.15; H, 8.48; Cl, 14.20; Si, 11.25. $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{ClSi}$ calc.: C, 53.10; H, 8.51; Cl, 14.25; Si, 11.29%.

Cétones β -éthyléniques chlorées (IV)

$(\text{CH}_3)_3\text{CCOCH}_2\text{CH}=\text{CHCl}$. Produit isolé par CPG préparative de la fraction de distillation Eb. 33–40°C/30 mmHg. IR (cm^{-1}): 1720F (CO); 1655m, 925m ($\text{CH}=\text{CHCl}$). RMN (CCl_4 , δ (ppm)): 1.15 (s, 9, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$); 3.20–3.50 (m, 2, CH_2); 5.30–6.30 (m, 2, $\text{CH}=\text{CH}$). Analyse. Trouvée: C, 59.79; H, 8.13; Cl, 22.03. $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{OCl}$ calc.: C, 59.82; H, 8.16; Cl, 22.07%.

$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{Cl})\text{CH}_3$. Eb. 85°C/13 mmHg; $n_D^{20} = 1.4564$, IR (cm^{-1}): 3040m, 1665m, 940F ($\text{CH}=\text{C}$); 1718F (CO). RMN (CCl_4 , δ (ppm)): 1.10 (d, 6, $(\text{CH}_3)_2$); 2.10 (s, 3, CH_3); 2.15–2.95 (m, 1, CH); 3.10–3.45 (m, 2, CH_2); 5.50–5.90 (m, 1, $\text{CH}=\text{}$). Analyse. Trouvée: C, 59.77; H, 8.12; Cl, 22.12. $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{OCl}$ calc.: C, 59.82; H, 8.16; Cl, 22.07%.

$(\text{CH}_3)_3\text{CCOCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{Cl})\text{CH}_3$. Eb. 85°C/15 mmHg; $n_D^{20} = 1.4555$, IR (cm^{-1}): 3040m, 1675m ($\text{CH}=\text{C}$); 1715F (CO). RMN (CCl_4 , δ (ppm)): 1.15 (s, 9, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$); 2.05–2.30 (m, $\text{CH}_3-\text{C}=\text{}$); 3.20–3.50 (m, 2, CH_2); 5.55–5.90 (m, 1, $\text{CH}=\text{}$). Analyse. Trouvée: C, 61.93; H, 8.63; Cl, 20.35. $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{OCl}$ calc.: C, 61.89; H, 8.66; Cl, 20.30%.

Cétones α -éthyléniques chlorées (V)

Les cétones α -éthyléniques chlorées: $\text{RCOC}(\text{Cl})=\text{CHCH}_3$ (R = alkyle, phényle) présentent les caractéristiques spectrales suivantes: IR (cm^{-1}): 1690F (CO conj.); 1620m ($\text{C}=\text{CH}$ conj.). RMN (CCl_4 , δ (ppm)): 1.90 (d, 3, CH_3-C); 6.90 (q, 1, $\text{CH}=\text{}$).

$\text{C}_2\text{H}_5\text{COCl}=\text{CHCH}_3$. Eb. 67°C/16 mmHg; $n_D^{20} = 1.4672$. Analyse. Trouvée: C, 54.33; H, 6.86; Cl, 26.68. $\text{C}_6\text{H}_9\text{OCl}$ calc.: C, 54.35; H, 6.84; Cl, 26.74%.

$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{COCl}=\text{CHCH}_3$. Eb. 81°C/17 mmHg; $n_D^{20} = 1.4685$. Analyse. Trouvée: C, 57.39; H, 7.58; Cl, 24.15. $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{OCl}$ calc.: C, 57.35; H, 7.56; Cl, 24.18%.

$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{COCl}=\text{CHCH}_3$. Eb. 96°C/18 mmHg; $n_D^{20} = 1.4688$. Analyse. Trouvée: C, 59.79; H, 8.12; Cl, 22.10. $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{OCl}$ calc.: C, 59.82; H, 8.16; Cl, 22.07%.

$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCl}=\text{CHCH}_3$. Eb. 73°C/18 mmHg; $n_D^{20} = 1.4644$. Analyse. Trouvée: C, 57.32; H, 7.59; Cl, 24.24. $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{OCl}$ calc.: C, 57.35; H, 7.56; Cl, 24.18%.

$(\text{CH}_3)_3\text{CCOCCI}=\text{CHCH}_3$. Produit isolé par CPG préparative de la fraction de distillation Eb. 25–35°C/20 mmHg. Analyse. Trouvée: C, 59.86; H, 8.11; Cl, 22.05. $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{OCl}$ calc.: C, 59.82; H, 8.16; Cl, 22.07%.

$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{COCCL}=\text{CHCH}_3$. Eb. 104°C/17 mmHg; $n_D^{20} = 1.4758$. Analyse. Trouvée: C, 51.74; H, 6.79; Cl, 21.83. $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Cl}$ calc.: C, 51.70; H, 6.82; Cl, 21.80%.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCCL}=\text{CHCH}_3$. Eb. 143°C/16 mmHg; produit cristallisé: F = 64°C. Analyse. Trouvée: C, 66.54; H, 5.04; Cl, 19.60. $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{OCl}$ calc.: C, 66.50; H, 5.02; Cl, 19.63%.

Cétones α -éthyléniques chlorées (VI)

$(\text{CH}_3)_3\text{CCOCH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$. Produit isolé par CPG préparative de la fraction de distillation Eb. 25–35°C/20 mmHg. IR (cm^{-1}): 1700F (CO); 1640m (CH=CH conj.). RMN (CCl_4 , δ (ppm)): 1.15 (s, 9, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$); 4.13 (d, 2, CH_2Cl); 6.45–7.10 (m, 2, CH=CH). Analyse. Trouvée: C, 59.76; H, 8.11; Cl, 22.11. $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{OCl}$ calc.: C, 59.82; H, 8.16; Cl, 22.07%.

Acyloïnes α -éthyléniques (VII)

Les acyloïnes α -éthyléniques: $\text{RCOC}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ (R = alkyle) présentent les caractéristiques spectrales suivantes: IR (cm^{-1}): 3460F (OH); 3090m, 1640m, 990F, 930F (CH=CH₂); 1712F (CO non conj.). RMN (CCl_4 , δ (ppm)): 1.35 (s, 3, CH_3); entre 4.00 et 4.50 (s, 1, OH); 5.00–5.50 (m, 2, $\text{CH}_2=$); 5.65–6.15 (dd, 1, CH=).

$\text{C}_2\text{H}_5\text{COC}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$. Eb. 67°C/22 mmHg; $n_D^{20} = 1.4393$: Analyse. Trouvée: C, 65.55; H, 9.46. $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$ calc.: C, 65.60; H, 9.44%.

$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{COC}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$. Eb. 80°C/18 mmHg; $n_D^{20} = 1.4420$. Analyse. Trouvée: C, 67.64; H, 9.90. $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$ calc.: C, 67.58; H, 9.92%.

$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{COC}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$. Eb. 98°C/19 mmHg; $n_D^{20} = 1.4449$. Analyse. Trouvée: C, 69.26; H, 10.34. $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$ calc.: C, 69.20; H, 10.32%.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$. Eb. 99°C/0.05 mmHg; $n_D^{20} = 1.5406$. IR (cm^{-1}): 3440F (OH); 3090m, 1640m, 990F, 930F (CH=CH₂); 3060m, 1600F, 1490F (C_6H_5); 1675F (CO). RMN (CCl_4 , δ (ppm)): 1.53 (s, 3, CH_3); 4.50 (s, 1, OH); 5.05–5.60 (m, 2, $\text{CH}_2=$); 5.95–6.45 (dd, 1, CH=); 7.15–7.50 (m, 3 H aromatiques); 7.90–8.15 (m, 2 H aromatiques). Analyse. Trouvée: C, 75.03; H, 6.83. $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$ calc.: C, 74.98; H, 6.86%.

Bibliographie

- 1 B. Mauzé, J. Organometal. Chem., 170 (1979) 265.
- 2 B. Mauzé, J. Organometal. Chem., 202 (1980) 233.
- 3 D. Seyferth, G.J. Murphy et R.A. Woodruff, J. Organometal. Chem., 66 (1974) C29.
- 4 D. Seyferth, G.J. Murphy et B. Mauzé, J. Amer. Chem. Soc., 99 (1977) 5317.
- 5 D. Seyferth et R.E. Mammarella, J. Organometal. Chem., 156 (1978) 279.
- 6 P. Amice, L. Blanco et J.M. Conia, Synthesis, (1975) p. 196.
- 7 D. Mayer dans Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 1977, vol. VII/2c, p. 2178.
- 8 A. McKillop et J.D. Hunt, J. Org. Chem., 37 (1972) 3381.
- 9 M. Ochiai et E. Fujita, Tetrahedron Lett., (1980) 4369.
- 10 J. Villieras et M. Rambaud, Synthesis, (1980) 644.
- 11 J. Villieras et M. Rambaud, C.R. Acad. Sci. Sér. C, 291 (1980) 105.