

GEM-DISILYLCYCLOPROPANES: PRÉPARATION ET UTILISATION EN SYNTHÈSE ORGANIQUE

MICHEL LAGUERRE, MICHELINE GRIGNON-DUBOIS et JACQUES DUNOGUÈS*
 Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire de Chimie des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain associé au CNRS (No. 35), Université de Bordeaux I, 351, Cours de la Libération, 33405 Talence Cedex, France

(Received in France 26 May 1980)

Résumé—Une méthode pratique et générale de synthèse de dérivés gem-disilylcyclopropaniques à partir d'oléfines, dichlorocyclopropanation de la double liaison suivie de silylation au moyen du réactif $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Li}/\text{THF}$ à $0-10^\circ$, est proposée. L'acétylation de dérivés bicycliques obtenue par cette voie constitue une synthèse originale, bien supérieure aux méthodes préexistantes, des cycloalkylidène-cétones et a permis l'accès à des dérivés dihydrofuranniques originaux.

Abstract—A simple general route for the conversion of olefins to gem-disilylcyclopropanes, involving the dichlorocyclopropanation of the double bond followed by silylation using the $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Li}/\text{THF}$ reagent at $0-10^\circ$, is described. Acetylation of bicyclic derivatives thus obtained constitutes an original synthesis of cycloalkylidene ketones by a process more convenient than those previously used, and also provides new acetyl dihydrofurans.

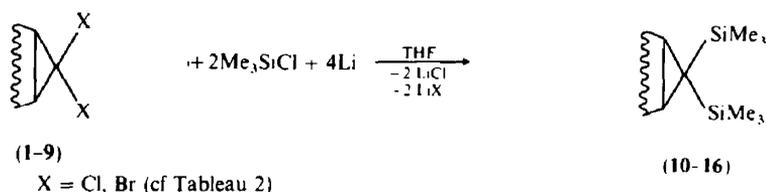
Dans le cadre de nos études concernant l'utilisation des cyclopropylsilanes en synthèse organique,^{1,2} nous avons envisagé la synthèse et les applications des gem-disilylcyclopropanes. En effet la dihalogénocyclopropanation des oléfines étant assez facile nous pensions, par nos méthodes de silylation des halogénocycloalcanes,³ accéder aisément à ces dérivés dont seulement deux exemples avaient été décrits à notre connaissance: gem-bis(triméthylsilyl)cyclopropanes obtenu par Mironov *et al.*⁴ à partir de chloro-1-triméthylsilylcyclopropanes dont l'accès est relativement difficile, et analogues bicyclo-[4.1.0]heptyliques obtenu par Seyferth *et al.*⁵ par voie magnésienne à partir du dérivé dibromé corres-

Pour notre part, nous avons utilisé comme matières premières des dérivés soit gem-dichloro-(1-7) préparés selon la Réf. 6, soit gem-dibromocyclopropaniques (8 et 9) préparés selon la Réf. 7. Les produits sont indiqués dans la partie expérimentale ainsi que les rendements obtenus.

Signalons que 6, très difficilement accessible par la voie habituelle,⁶ avait toutefois été obtenu par Seyferth *et al.*¹⁰ avec un rendement de 78% mais nécessitait l'utilisation de $\text{PhHgCCl}_2\text{Br}$.

Silylation des gem-dihalogénocyclopropanes

Nous avons utilisé la méthode que nous avons mise au point lors de la synthèse de silylcycloalcanes à partir des dérivés halogénés correspondants:³



pondant, mais accompagné de plusieurs sous-produits:

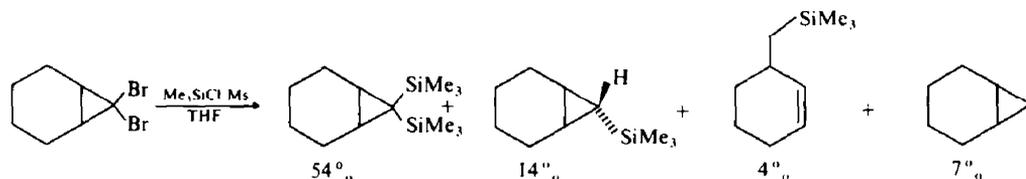
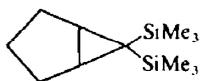
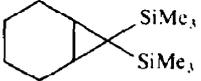
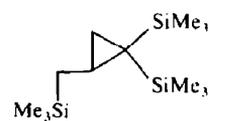
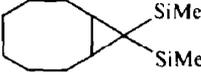
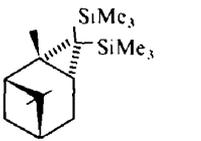
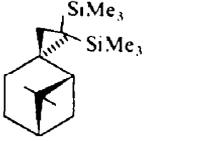
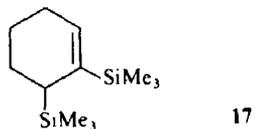


Tableau 1. Silylation de gen-dihalogénocycloalcanes

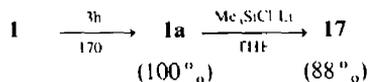
Composé de départ	Produit d'arrivée (rdt %)	Composé de départ	Produit d'arrivée (rdt %)
1	 10 (50 %)	6	 15 (72 %)
2	 11 (60 %)	7	 16 (56 %)
3	 12 (63 %)	8	11 (41 %)
4	 13 (18 %)	9	12 (57 %)
5	 14 (40 %)		

L'ensemble des résultats est résumé dans le Tableau 1.

Ces résultats appellent les commentaires suivants: (a) l'expérience montre que si X = Br, les rendements sont plus faibles et l'extraction est nettement plus difficile par suite de la présence, en assez grande quantité, de polymères insolubles. Notre méthode présente l'avantage de pouvoir partir de dérivés chlorés, particulièrement rapides à préparer et peu onéreux comme nous l'avons précisé. (b) dans le cas de 1 la silylation a lieu avec un excellent rendement (environ 80 %), mais on obtient deux isomères 10 (50 %) et 17 (~ 33 %).



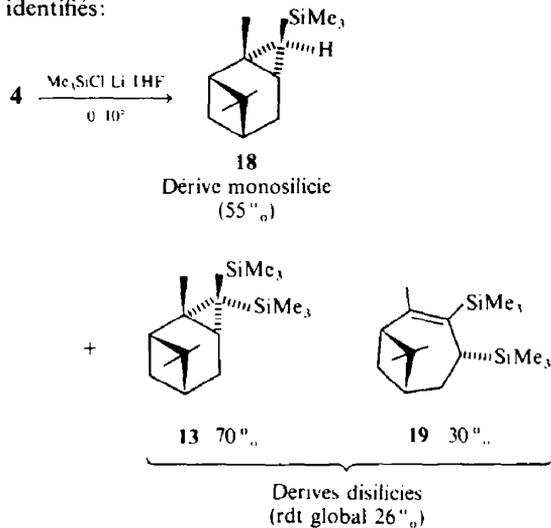
On sait que les dérivés bicyclo [3.1.0]hexaniques sont instables thermiquement: ainsi l'analogie dibromé de 1 se réarrange en dibromo-1,6 cyclohexène en 1 h à 120°; si X = Cl, le réarrangement demande 40 minutes à 170°.¹¹ On pouvait donc se demander si 10 était susceptible de se transposer pour donner 17 mais, même après 3 h à 210°, 10 reste inchangé. Il faut donc admettre que le réarrangement a lieu au niveau d'un intermédiaire lithien, car il est peu vraisemblable que le composé monochloré et monosilylé s'isomérisent dans nos conditions. Par ailleurs le dichloro-1,6 cyclohexène 1a issu de l'isomérisation thermique de 1 réagit selon:



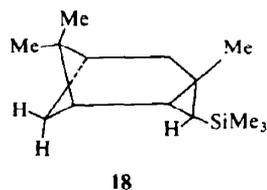
Signalons que 10 peut être aisément séparé à l'état pur puisqu'il résiste à la scission acide, alors que 17, traité par MeCOOH contenant une trace d'HCl, subit

une désilylation complète au reflux du benzène et conduit au cyclohexène facilement éliminable.

Notons également que l'étude de la réaction donnée par 4 a été approfondie car le dérivé 13 est obtenu en faible proportion. En fait, trois produits formés ont été identifiés:



18, produit principal, est aisément separable par distillation. Il résulte de la substitution d'un chlore par SiMe₃ et d'une réduction du deuxième chlore (le plus encombré, donc celui qui se trouve sous le cycle pinanique), ce qui nous conduit à proposer pour 18 la structure suivante:



La formation de **19** appelle les mêmes commentaires que celle de **17** et nécessite une extension de cycle bien connue dans cette série.¹²

Acétylation des gem-disilylcyclopropanes

Les disilylcyclopropanes se sont avérés exceptionnellement résistants à la scission acide: ainsi **12** résiste à F_3CSO_3H à température ambiante alors que H_2SO_4 dans MeCN l'attaque, mais le processus mis en jeu est une oxydation. Par contre, ces dérivés réagissent avec $AlCl_3$ en donnant notamment Me_3SiCl , mais la réaction conduit à un mélange très complexe de produits qui n'ont pu être identifiés. Cette observation nous a conduits à envisager l'acétylation de **10**, **11** et **12** en présence de 2 équivalents de complexe $MeCOCl/AlCl_3$ (puisque ces dérivés sont disilylés), afin d'obtenir une réaction totale. Le Schéma 1 résume les résultats observés:

alors qu'une jonction trans amènerait une valeur de $J_{4,5}$ de l'ordre de 2 Hz.¹⁷

Notons que la séparation des produits est aisément réalisée sur colonne de silice (cf Partie Experimentale).

Nous proposons pour ces réactions l'interprétation donnée dans le Schéma 2.

Ce Schéma constitue seulement une hypothèse puisque seuls les produits finaux ont été mis en évidence. En effet les cétones α -silylées sont instables à l'hydrolyse¹⁸ mais il est très vraisemblable, dans notre cas, que les intermédiaires sont décomposés avant hydrolyse, en particulier à cause de la présence de chlorure d'aluminium: la tentative d'isolement des intermédiaires avant hydrolyse n'a pas donné de résultat significatif. De plus l'on sait que des cétones du type $CH_2=C(SiMe_3)(COMe)$ sont relativement peu stables même à -20° ¹⁹ et doivent l'être beaucoup moins en présence d'un acide de Lewis.

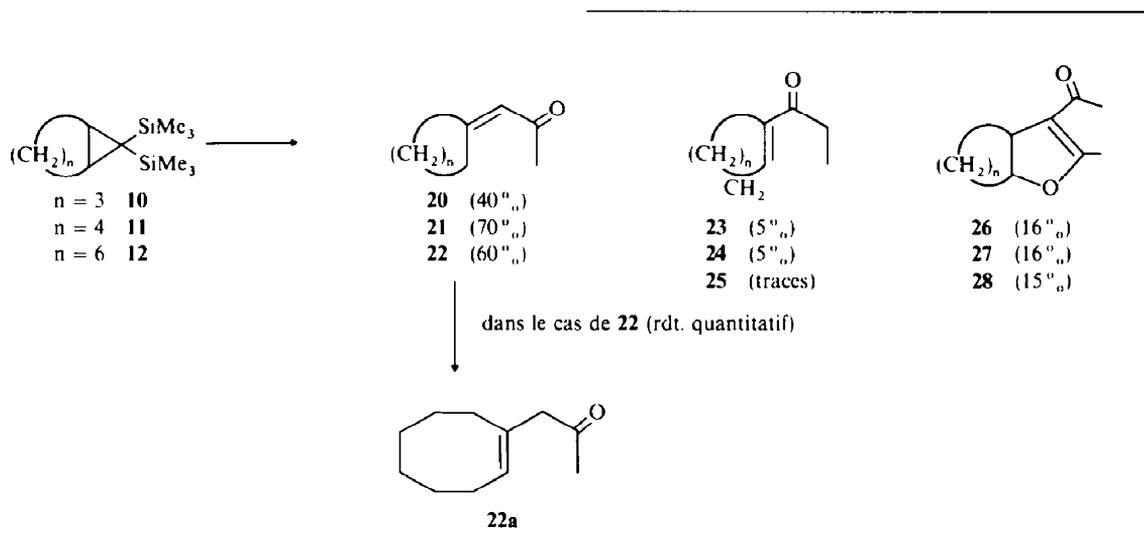
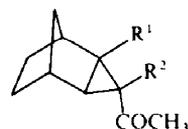


Schéma 1. Acétylation de **10-12** par 2 équiv. de $CH_3COCl/AlCl_3$

L'acétylation de ces dérivés conduit essentiellement à deux composés résultant de l'ouverture du cycle à trois chaînons. Le produit essentiel est un acétylcycloalkylidène. Rappelons que de tels dérivés étaient précédemment difficiles à préparer puisque les méthodes connues¹³ conduisaient à un mélange des isomères à double liaison intra- et exocyclique, ce dernier étant toujours largement minoritaire. Du point de vue synthétique, la méthode que nous proposons est donc supérieure aux voies déjà décrites. Notons que **22** s'isomérisse spontanément (quoique lentement) en **22a** à température ambiante. En effet, l'on sait que ces cyclo-octanes possédant une double liaison en position exométhylénique sont peu stables.¹⁵

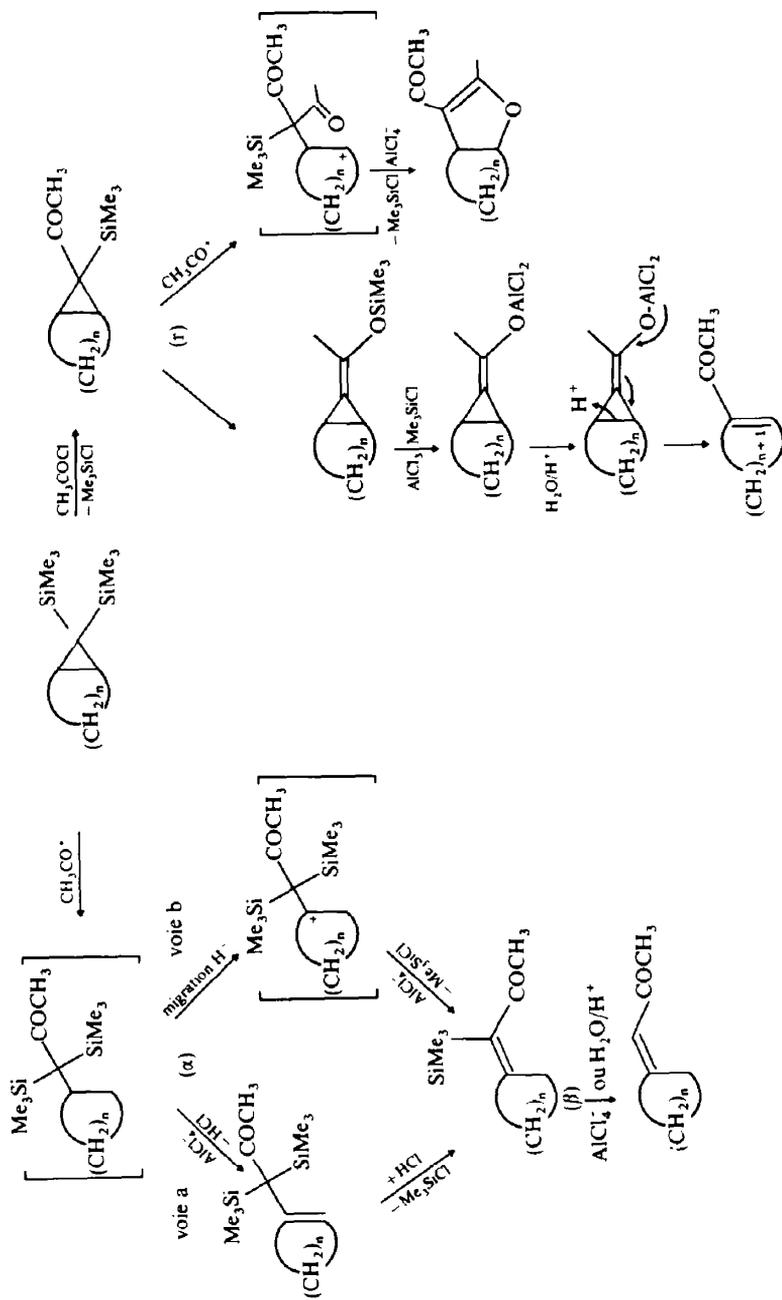
Des acetyldihydrofurannes nouveaux sont formés. En RMN du proton sur un appareil fonctionnant à 270 MHz les constantes de couplage $J_{4,5}$ entre les protons situés en position 4 et 5 (jonction de cycle) sont de 8, 10 et 9 Hz respectivement pour **26**, **27** et **28**. D'après la formule de Teisseire *et al.*¹⁶ ($J = 9,3 \cos^2 \Phi + \cos \Phi$ pour $0 < \Phi < 90^\circ$ et $J = 12,7 \cos^2 \Phi + \cos \Phi$ pour $90 < \Phi < 180^\circ$) les valeurs de $J_{4,5}$ obtenues sont en accord avec une jonction du cycle cis (angle Φ entre C_4H_4 et C_5H_5 de l'ordre de 20 à 30°)

23, **24** et **25** se formeraient à partir de (?) qui proviendrait de la substitution d'un des groupes $SiMe_3$ par CH_3CO ; (?) s'énoliserait dans le milieu avec ouverture du cycle à 3 chaînons et obtention des α -énones **23**, **24** et **25**. Cette évolution est comparable à celle proposée à partir de dérivés du type:²⁰

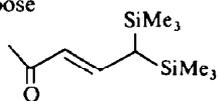


(?) pourrait subir une deuxième attaque électrophile avec ouverture du noyau cyclopropyle. La stabilisation de la charge positive par l'oxygène d'un carbonyle aboutirait à la formation des éthers d'énols **26**, **27** et **28**. Cette évolution est fréquente à partir de systèmes tendus et a déjà été signalée lors de l'acétylation du camphène²¹ et de la décaline.²²

L'extension de ces résultats à d'autres gem-disilylcyclopropanes n'a pu être réalisée car ces dérivés, moins réactifs que les dérivés bicycliques, réagissent avec le chlorure d'aluminium avant de subir

Schéma 2. Mécanisme proposé pour l'acétylation de 10-12 par $\text{CH}_3\text{COCl}/\text{AlCl}_3$.

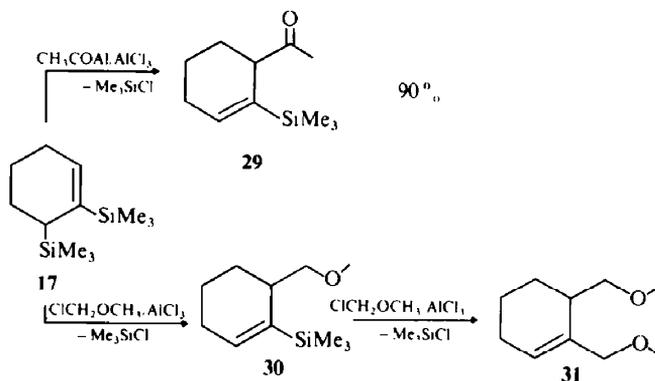
l'acétylation. Toutefois le composé



a pu être identifié au cours d'un essai d'acétylation de **15**. Par contre, quelques essais de substitution électrophile ont été réalisés avec **17**:

du complexe du carbonyle avec AlCl_3) et électroniques (désactivation de la double liaison par AlCl_3 qui se complexerait sur les deux sites insaturés).

Par contre, avec l'éther chlorométhyle, le dérivé de monosubstitution **30** n'est obtenu qu'avec 20-30% de rendement avec un équivalent de $\text{MeOCH}_2\text{Cl}/\text{AlCl}_3$ (il est accompagné de 45-50% de **31** et de **17** n'ayant pas réagi. Avec 2 équivalents de



Comme cela était prévisible, le groupe silyle en position allylique réagit plus vite que l'autre.¹⁶ La non-réactivité de **29** peut s'expliquer si l'on s'en réfère à des travaux antérieurs²² qui ont montré qu'un acétylcyclohexène non conjugué ne subit pas de seconde acétylation dans les conditions normales pour des raisons vraisemblablement stériques (encombrement

$\text{MeOCH}_2\text{Cl}/\text{AlCl}_3$, **31** est obtenu presque quantitativement.

PARTIE EXPERIMENTALE

Synthèse des gem-dihalogénocyclopropanes

Nous avons utilisé la méthode de Julia *et al.*⁶ légèrement modifiée comme suit: on dissout 0,15 mol du substrat dans

Tableau 2. Synthèse de dihalogénocyclopropanes

Composé de départ	Produit d'arrivée (rdt %)	Composé de départ	Produit d'arrivée (rdt %)
	 1		 6
	60 %		50 %
	 2		 7
	70 %		73 %
	 3		 8
	70 %		66 %
	 4		 9
	60 %		51 %
	 5		
	60 %		

Tableau 3. Caractéristiques physico-chimiques des produits obtenus

Composé	Eb = °C, torr F °C (solvant)	IR abs. (cm ⁻¹) (bandes caractérist.)	RMN δ en ppm
10	55/0.2	bandes à 960, 868 840, 680	1s (9H) à 0.03 1 SiMe ₃ (exo) 1s (9H) à 0.21 1 SiMe ₃ (endo)
11	75/0.6	bandes à 1450, 1263, 960, 912, 860, 680	1s (8H) à 1.83 -CH- cycle 1s (9H) à 0.1 SiMe ₃ (exo) 1s (9H) à 0.21 1 SiMe ₃ (endo)
12	87/0.2 92 0.4	bandes à 1465, 1445, 1020, 950, 880	1m (10H) à 1.45 -CH- cycle 1s (9H) à 0.04 1 SiMe ₃ (exo) 1s (9H) à 0.19 1 SiMe ₃ (endo)
13* + 19*	80/0.2	νC=C 1585 autres bandes à 1450, 1380, 985, 915, 840	1m (14H) à 1.56 -CH- cycle spectre complexe, on remarque: 2s (2 × 9H) à 0,28 et 0,37 2 SiMe ₃ de 13 2s (2 × 9H) à 0,18 et 0,33 2 SiMe ₃ de 19
14	non distillé	cycloprop. 1450 autres bandes à 1380, 1368, 1262, 1070, 965, 910	spectre très complexe: 1s (9H) à 0.13 1 SiMe ₃ 1s (9H) à 0.17 1 SiMe ₃ 1s (3H) à 1,07 1 CH ₃ 1s (3H) à 1,28 1 CH ₃
15	64 0.2	bandes à 1438, 1260, 938, 917, 760, 690	3s (3 × 9H) à 0,05, 0,14 et 0,20 3 SiMe ₃ 1m (3H) de 0,58 à 1,41
16	67,0.5		spectre ABC des protons du cycle 3s (9 + 9 + H) à -0,15, -0,12 et 0,02 3 SiMe ₃
17	60/0.4	νC=C 1595 bandes à 950, 692	1m (5H) très complexe 1s (9H) à 0.11 1 SiMe ₃ 1s (9H) à 0.13 1 SiMe ₃
			1m (5H) à 1,80 -CH- du cycle sauf C ₆
			1m (2H) à 2,16 =C-CH ₂ -
18	52/0.2	bandes à 1450, 1385, 1262, 930, 920, 878, 840	1t (1H) à 6.0 -C=CH- 1s (9H) à 0.07 1 SiMe ₃
			1m (1H) à 0,92 -CH-Si 1s (3H) à 1,08 1 CH ₃ 1s (3H) à 1,15 1 CH ₃ cyclopr. 1s (3H) à 1,33 1 CH ₃ 1m vers 1,90 protons du cycle

*en RMN (¹³C) (solv. CDCl₃) (ref. int. le signal correspondant au groupe SiMe₃ le plus blindé); bien que tous les signaux n'aient pu être attribués on distingue notamment:

19: 2 SiMe₃ à 0 et 1,5; 1 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}(\text{Me})_2 \\ \diagdown \end{array}$ à 41,6; 2 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{=C} \\ \diagdown \end{array}$ à 131,9 et 144,6.

13: 2 SiMe₃ à 4 et 5,2; 1 $\begin{array}{c} \text{Si} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{Si} \end{array}$ à 13,4, 1 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}(\text{Me})_2 \\ \diagdown \end{array}$ à 40,7.

100 ml de CHCl_3 , puis on ajoute l'ensemble à 20 g (0,05 mol) de soude en poudre et 0,34 g (1,5 mmol) de chlorure de benzyltriéthylammonium (TEBAC) placés dans un ballon de 250 ml muni d'un réfrigérant efficace. L'ensemble est vigoureusement agité; au bout de 15 min il se produit, en général, une réaction violemment exothermique et il est parfois nécessaire de refroidir extérieurement avec de la glace. On continue d'agiter $\frac{1}{2}$ h en contrôlant le reflux, puis on refroidit le milieu à 0° . La soude est filtrée, lavée avec 2 fois 50 ml de chloroforme, puis l'on évapore le solvant et on distille le résidu. Les rendements sont indiqués dans le Tableau 2.

En ce qui concerne les gem-dibromocyclopropanes, nous avons utilisé la méthode classique faisant appel à $\text{tBuOK}/\text{CHBr}_3$, décrit dans *Organic Syntheses*,⁷ sans modification (nous avons opéré avec 0,1 mol de substrat).

Les dérivés 1-9 sont tous bien connus et ne seront donc pas décrits ici. Les résultats obtenus sont contenus dans le Tableau 2.

Silylation des gem-dihalogénocyclopropanes

Nous avons utilisé le mode opératoire précédemment décrit ($0-10^\circ$)³ mais avec 4 équivalents molaires de lithium et 2 de triméthylchlorosilane pour un équivalent de dérivé gem-dihalogénocyclopropanique. Les produits de la réaction sont isolés par simple distillation même dans le cas de la silylation de 4 où il se forme 3 produits (18 a été séparé à l'état pur (13 et 19 ont été identifiés en mélange).

De la même manière nous avons préparé 17 à partir de 1a, ce dernier ayant été aisément obtenu par simple chauffage de 1 pendant 3 h à 170° , suivi d'une distillation. 6 a été isolé par chauffage du mélange 6 + 17 au reflux de l'acide acétique puis distillation après le traitement habituel.²⁴ Le rendement est quasi quantitatif.

Tous les dérivés siliés ainsi obtenus possèdent en IR les bandes d'absorption caractéristiques du groupe SiMe_3 vers 1250 , 840 et 755 cm^{-1} . Les autres caractéristiques physico-chimiques de produits obtenus sont rassemblées dans le Tableau 3.

Réactions d'acétylation

Acétylation de 17. A 0,04 mol de complexe préparé à partir de 5,4 g de AlCl_3 et 3,2 g de CH_3COCl dans 100 ml de

Tableau 4. Caractéristiques physico-chimiques de 29

IR abs (cm^{-1})	RMN δ ppm
$\nu\text{C}=\text{O}$ 1707	1s (9H) à $-0,24, 1$ SiMe_3
$\nu\text{C}=\text{C}$ 1612	1m (4H) à 1,44, 2 $-\text{CH}_2-\text{C}-$
CH_3-CO 1352	1m (2H) + 1s (3H) à 1,85
	$\text{CH}_3-\text{CO}- + -\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}-$
	1m (1H) à 2,96 $=\text{C}-\text{CH}-\text{CO}-$
	1d de t (1H) à 5,88
	$\text{J} = 4,5$ et $1,6 \text{ Hz}$ $-\text{C}=\text{CH}-$

CH_2Cl_2 , l'on ajoute 4,5 g de 17 (0,02 mol) dans 10 ml de CH_2Cl_2 . L'addition est effectuée à -70°C , puis on agite 1 h à -60° et 1 h à -30° . L'hydrolyse est effectuée à -20° par un mélange de glace et de NH_4Cl . Après extraction classique on obtient 3,8 g de produit brut, orange, qui est la cétone 29 pratiquement pure. Elle est purifiée par élution au chlorure de méthylène sur colonne de silice.

Acétylation des disilylcyclopropanes

Mode opératoire général. Les réactions sont effectuées à la rampe à vide sous atmosphère d'argon. Dans un ballon à tubulure latérale, on place 0,02 mol de AlCl_3 que l'on recouvre par 20 ml de CH_2Cl_2 . L'ensemble étant refroidi à 0° , on additionne 0,02 mol de CH_3COCl . Au bout d'une heure à 0° le complexe est rapidement dégazé. Le substrat (0,019 mol) en solution dans 10 ml de CH_2Cl_2 est alors additionné à -90° . Puis on laisse la température remonter progressivement jusqu'à la valeur convenable et le milieu est hydrolysé comme dans le cas de 17. Les caractéristiques physico-chimiques des produits obtenus sont rassemblées dans le Tableau 5.

Tableau 5. Caractéristiques physico-chimiques des produits obtenus*

Composé	Rdt %	IR abs (cm^{-1})	RMN δ ppm
20	40	$\text{C}=\text{O}$ 1680	1 massif (8H) de 1,5 à 2,2
		$\text{C}=\text{C}$ 1620	1 s (3H) à 2,3 CH_3CO
			1 signal large (1H) à 6,0
21	70	$\text{C}=\text{O}$ 1675	1 massif (6H) de 1,5 à 1,8
		$\text{C}=\text{C}$ 1620 (très intense)	1 s (3H) à 2,05
			1 m (2H) de 2 à 2,2
			1 m (2H) de 2,5 à 2,8
			1 signal large (1H) à 5,7
22	60	$\text{C}=\text{O}$ 1675	1 massif (12H) de 1,2 à 2,0
			1 s (3H) à 2,1
			1 t (2H) à 2,75
			1 s (1H) à 6,1
22a		$\text{C}=\text{O}$ 1720	1 massif (12H) de 1,2 à 2,2
			1 s (3H) à 2,1
			1 s (2H) à 3,0
			1 t (1H) à 5,5, $\text{J} = 6 \text{ Hz}$

Tableau 5 (Contd)

23	5 C=O 1680	1 massif (8H) de 1,5 à 2 1 s (3H) à 2,2 1 signal large (1H) à 5,8	$\begin{array}{c} / \\ 4 \text{ CH}_2 \\ \backslash \\ \text{CH}_3\text{CO}- \\ \\ -\text{CH}=\text{C} \\ \backslash \end{array}$
24	5 C=O 1670 C=C 1640	1 massif (10H) de 1,2 à 2,1 1 s (3H) à 2,2 1 t (1H), J = 6,5 Hz à 7,0	$\begin{array}{c} / \\ 5 \text{ CH}_2 \\ \backslash \\ \text{CH}_3\text{CO}- \\ \\ -\text{CH}=\end{array}$
26	16 C=O à 1690 et 1640 C=C à 1620 et 1595	1 massif (6H) de 1,48 à 1,85 1 s (3H) à 2,14 1 s (3H) à 2,3 1 m (1H) à 3,6 1 m (1H) à 5,1 (à 270 MHz, solvant CDCl ₃)	$\begin{array}{c} / \\ 3 \text{ CH}_2 \\ \backslash \\ \text{CH}_3-\text{C}=\text{C} \\ \\ \text{CH}_3\text{CO}- \\ \\ -\text{CH}-\text{O}- \\ \\ -\text{CH}-\text{C}=\end{array}$
27	16 C=O 1700 et 1650 C=C 1630 et 1610	1 massif (8H) de 1,2 à 1,8 2 s superposés (6H) à 2,1 1 m (1H) à 3,0 1 m (1H) à 4,2	$\begin{array}{c} / \\ 4 \text{ CH}_2 \\ \backslash \\ \text{CH}_3\text{CO} \text{ et } \text{CH}_3-\text{C}=\text{C} \\ \\ -\text{CH}-\text{O}- \\ \\ -\text{CH}-\text{C}=\end{array}$
S.M.: <i>m/e</i> (%): 180 (5,9) (M ₊ ⁺); 138 (35,1); 123 (27,7); 95,1 (27,5); 43,2 (100).			
28	15 C=O 1700 et 1660 C=C 1620 et 1590	1 H à 270 MHz (CDCl ₃): 1 massif (8H) de 1,4 à 2,0 1 s (3H) à 2,2 1 s (3H) à 2,35 1 t (1H) à 3,0 1 m (1H) à 4,4 ¹³ C, (CDCl ₃): 1 CH ₃ (14,9) 6 CH ₂ et 1 CH ₃ (25,04; 25,22; 25,53; 25,83; 27,90; 28,69; 29,42 et 29,73) 1 CH (46,2), -CH-CO- 1 CH (87,00), -CH-O- 1 C=(199,9), C=O 1 C=(166,4), -C=C- 1 C=(194,8), C=C	$\begin{array}{c} / \\ 4 \text{ CH}_2 \\ \backslash \\ \text{CH}_3-\text{C}=\text{C} \\ \\ \text{CH}_3\text{CO}- \\ \\ -\text{CH}-\text{O}- \\ \\ -\text{CH}-\text{C}=\end{array}$
S.M.: <i>m/e</i> (%) 208 (17,7); 138,0 (10,7); 137,0 (67,5); 108,9 (12,7) 43 (100); 41 (12,7); 39,0 (12,7)			

Tableau 6. Caractéristiques physico-chimiques de **30** et **31**

Composé	IR abs (cm ⁻¹)	RMN δ ppm		
30	C—O—C 1120	1 s (9H) à 0,06 1 massif (7H) de 1,6 à 2,5, H du cycle		
		1 s (3H) à 3,3 1 m (2H) à 3,3 1 m (1H) à 6,0		
		SiMe ₃ (CH ₃ O—) (—CH ₂ O—) (—CH=)		
		31	C—O—C 1120	1 massif (7H) de 1,4 à 2,2, H du cycle
				1 s (6H) à 3,1 1 m (2H) à 3,1 1 m (2H) à 3,5 1 m (1H) à 5,3
2 CH ₃ O— —CH ₂ O— —CH ₂ O— —CH=				

Méthoxyméthylation de 17

On commence par préparer le complexe en mélangeant 5,4 g de AlCl₃ (0,04 mol) et 3,3 g de ClCH₂OCH₃ (0,04 mol) dans 60 ml de CH₂Cl₂ à 0°. Après 1 h on additionne à -30° 9,0 g de **17** (0,04 mol) puis l'on agite 1,5 h en laissant la température remonter à -20°, température à laquelle on pratique l'hydrolyse. Après une extraction classique, on obtient 6,7 g de produit brut.

La séparation des différents composés est effectuée par passage sur un verre fritté rempli de silice: avec 250 ml de pentane on obtient 2,1 g de **17** qui n'a pas réagi; avec 250 ml de chloroforme on récupère 1,7 g de **30** et enfin 250 ml d'éther fournissent 3,2 g de **31** pur.

BIBLIOGRAPHIE

- ^{1a}M. Grignon-Dubois, J. Dunoguès et R. Calas, *Tetrahedron Letters* 1197 (1976); ^bM. Grignon-Dubois, J.-P. Pillot, J. Dunoguès, N. Duffaut, R. Calas et B. Henner, *J. Organometal. Chem.* **124**, 135 (1977).
- ²M. Grignon-Dubois, J. Dunoguès et R. Calas, *Synthesis* 737 (1976); M. Grignon-Dubois, J. Dunoguès et R. Calas, *J. Chem. Res.* 6 (1979).
- ³M. Grignon-Dubois, J. Dunoguès et R. Calas, *Can. J. Chem.* **58**, 291 (1980).
- ⁴V. F. Mironov, V. V. Shcherbinin, N. A. Viktorov et V. D. Sheludyakov, *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R. Ser. Khim.* **222**, 322 (1975).
- ⁵D. Seyferth et R. L. Lambert, *J. Organometal. Chem.* **88**, 287 (1975). Pendant la rédaction de ce travail un résultat de D. Seyferth et Don P. Duncan (*J. Organometal. Chem.* **187**, 1 (1980)) a confirmé leur premier résultat.
- ⁶S. Julia et A. Ginebreda, *Synthesis* 682 (1977).
- ⁷L. Skattebol et S. Solomon, *Organic Syntheses* **49**, 35 (1969).
- ⁸D. Seyferth, T. F. Jula, H. Dertouzos et M. Pereyre, *J. Organometal. Chem.* **11**, 63 (1958).
- ^{9a}J. Cudlin et V. Chvalovský, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **27**, 1658 (1962); **28**, 3088 (1963); ^cJ. Cudlin, J. Schraml et V. Chvalovský, *Ibid.* **29**, 1476 (1964).
- ¹⁰D. Seyferth, J. M. Burlitch, R. J. Minas, J. Yick-Pui-Mui, H. D. Simmons Jr., A. J. H. Treiber et S. R. Dowd, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 4259 (1965).
- ¹¹M. S. Baird, D. G. Lindsay et C. B. Reese, *J. Chem. Soc. C* 1173 (1969).
- ¹²D. Joulain et F. Rouessac, *Rev. Roum. Chim.* **20**, 361 (1975).
- ¹³T. Yoshioka, S. Higashida et K. Murayama, *Bull. Soc. Chim. Jpn.* **45**, 636 (1972).
- ¹⁴V. Svataev et M. Prochazka, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **40**, 2315 (1975).
- ¹⁵A. H. Dickens, W. E. Hugh et G. A. R. Kon, *J. Chem. Soc.* 1630 (1928); *Ibid.* 572 (1929); W. E. Hugh, G. A. R. Kon et T. Mitchell, *Ibid.* 1435 (1929); H. C. Brown, J. H. Brewster et H. Schechter, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 468 (1954).
- ¹⁶P. Tcisseire, *Recherches* **15**, 70 (1966).
- ¹⁷M. P. Mertes et L. J. Powers, *Chem. Commun.* 620 (1970).
- ¹⁸Yu I. Baukov et I. F. Lutsenko, *Organometal. Chem. Rev. A* **6**, 355 (1970).
- ¹⁹A. G. Brook et J. M. Duff, *Can. J. Chem.* **51**, 2024 (1973).
- ²⁰X. Creary, F. Hudock, M. Keller, J. F. Kerwin et J. P. Dinnocenzo, *J. Org. Chem.* **42**, 409 (1977).
- ²¹J. A. Crosby et J. W. Rasburn, *Chem. Ind.* 1365 (197).
- ²²G. Baddeley, B. G. Heaton et J. W. Rasburn, *J. Chem. Soc.* 4713 (1960).
- ²³M. Dubois et M. Cazaux, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 274 (1975).
- ²⁴M. Laguerre, J. Dunoguès et R. Calas, *Tetrahedron* **34**, 1823 (1978).