

Chapitre X. Partie expérimentale

X.1. Matériel et techniques

X.1.1. Analyses

Les spectres RMN¹H (200 et 300 MHz) et RMN¹³C (50 et 75 MHz) ont été effectués sur les appareils VARIAN Gemini 200, VXR 200 et Gemini 300. Les spectres RMN¹H (500 MHz) et RMN¹³C (125 MHz) ont été effectués sur un appareil BRUCKER AM-500.

A moins qu'il n'en soit spécifié autrement, les échantillons ont été préalablement dissous dans le chloroforme deutérié. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm sur l'échelle δ par rapport au TMS comme référence interne (¹H, 0 ppm) ou par rapport au CDCl₃ (¹³C, 77 ppm). Les constantes de couplages sont données en Hz.

Les spectres infra-rouge ont été réalisés sur un appareil BIO-RAD FTS 135 à transformée de Fourier. Les échantillons ont été analysés sous forme de film ou sous forme de pastille de Film.

Les spectres de masse ont été réalisés dans le service du Prof. De Hoffmann et du Dr. Habib (UCL) sur des appareils VARIAN Matt 44S ou Finnigan-Matt TSQ-70 par ionisation électronique (EI) ou ionisation chimique (CI).

Les spectres de masse à haute résolution ont été réalisés dans le laboratoire du Prof. R. Flamant (Université de Mons-Hainaut).

Les analyses élémentaires ont été effectuées dans le laboratoire de microanalyse du Prof. V. Jäger (Institut für Organische Chemie, Universität Stuttgart, Allemagne).

Les analyses par diffraction des rayons X ont été effectuées par le laboratoire du Prof. J.P. Declercq et Prof. Tinant (UCL).

X.1.2. Techniques

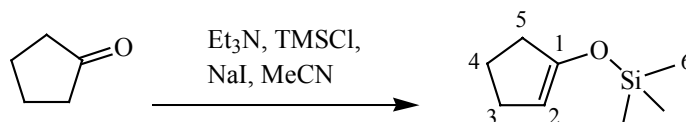
En absence de précision, toutes les réactions ont été effectuées sous agitation magnétique. La verrerie a été séchée à la flamme sous courant d'argon et les réactions ont été effectuées sous atmosphère inerte d'argon. Les solvants utilisés ont été séchés et distillés avant utilisation. L'éther éthylique, le THF et le benzène ont été séchés sur sodium en présence de benzophénone. Le dichlorométhane, la pyridine, le TMEDA, la triéthylamine, le toluène, le DMF et l'acétonitrile ont été séchés sur hydrure de calcium. Le méthanol, l'éthanol et le *tert*-butanol ont été séchés sur sodium. L'acétone a été séchée sur tamis moléculaire de 4 Å. Les

purifications par chromatographie flash ont été effectuées sur gel de silice Merck 60 (0,040-0,063 mm). Les distillations horizontales ont été effectuées dans un four Büchi Kugelrohr.

X.2.Modes opératoires et analyses

X.2.1.Synthèse des éthers d'énol silylés

X.2.1.1. (Cyclopent-1-ényloxy)-triméthyl-silane (306a)



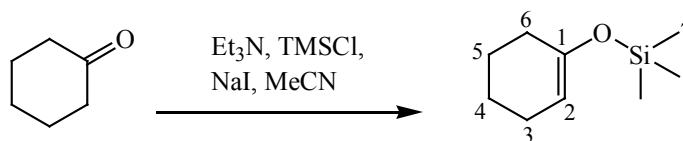
A température ambiante, dans un monocol de 250 ml, 15.6 ml de triéthylamine (0.11 mol, 1.2 éq.) sont additionnés à la solution contenant 8 g de cyclopentanone (0.095 mol, 1 éq.), 14.2 ml de chlorure de triméthylsilyle (0.11 mol, 1.2 éq.) et 40 ml d'acétonitrile. Ensuite, 16.8 g d'iodure de sodium (0.11 mol, 1.2 éq.) dissous dans 120 ml d'acétonitrile sont ajoutés lentement. Après 14 heures d'agitation à température ambiante, 150 ml d'eau sont additionnés à la solution. La phase organique est extraite par 3 x 120 ml de pentane puis séchée sur sulfate de magnésium. Après filtration, le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Le produit qui est un liquide incolore, ne nécessite pas de purification supplémentaire et est fourni avec un rendement de 88 %.

Formule brute :	C ₈ H ₁₆ OSi	Poids moléculaire :	156.30	R.N. :	19980-43-9
-----------------	------------------------------------	---------------------	--------	--------	------------

RMN ¹ H (200 MHz)					RMN ¹³ C (50 MHz)		
δ (ppm)	Multipl.	J (Hz)	Int.	Attrib.	δ (ppm)	Phase	Attrib.
4.63	t	2.5	1H	2	154.9	+	1
2.25	m		4H	5, 3	102.1	-	2
1.85	m		2H	4	33.5	+	5
0.21	s		9H	6	28.6	+	3
					21.3	+	4
					0.1	-	6

IR (Film, cm ⁻¹):	2958 (C-H), 1646 (C=C), 1343, 1253
-------------------------------	------------------------------------

X.2.1.2. (Cyclohex-1-ényloxy)-triméthyl-silane (306b)



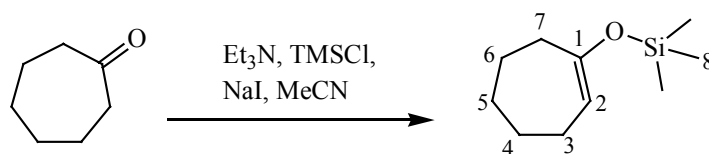
A température ambiante, dans un monocol de 250 ml, 16.5 ml de triéthylamine (0.12 mol, 1.2 éq.) sont additionnés à la solution contenant 9.8 g de cyclohexanone (0.1 mol, 1 éq.), 15 ml de chlorure de triméthylsilyle (0.12 mol, 1.2 éq.) et 40 ml d'acétonitrile. Ensuite, 17.6 g d'iodure de sodium (0.12 mol, 1.2 éq.) dissous dans 120 ml d'acétonitrile sont ajoutés lentement. Après 14 heures d'agitation à température ambiante, 150 ml d'eau sont additionnés à la solution. La phase organique est extraite par 3 x 120 ml de pentane puis séchée sur sulfate de magnésium. Après filtration, le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Le produit qui est un liquide incolore, ne nécessite pas de purification supplémentaire et est fourni avec un rendement de 82 %.

Formule brute :	C ₉ H ₁₈ OSi	Poids moléculaire :	170,32	R.N. :	6651-36-1
-----------------	------------------------------------	---------------------	--------	--------	-----------

RMN ¹ H (200 MHz)					RMN ¹³ C (50 MHz)		
δ (ppm)	Multipl.	J (Hz)	Int.	Attrib.	δ (ppm)	Phase	Attrib.
4.86	m		1H	2	150.2	+	1
1.95	m		4H	3, 6	104.2	-	2
1,47-1,68	m		4H	4, 5	29.9	+	6
0.17	s		9H	7	23.8	+	3, 4 et 5
					23.2	+	
					22.3	+	
					0.3	-	7

IR (Film, cm ⁻¹):	2931 (C-H), 1670 (C=C), 1252, 1191
-------------------------------	------------------------------------

X.2.1.3. (Cyclohept-1-ényloxy)-triméthyl-silane (306c)



A température ambiante, dans un monocol de 250 ml, 15.6 ml de triéthylamine (0.11 mol, 1.2 éq.) sont additionnés à la solution contenant 10.6 g de cycloheptanone (0.095 mol, 1 éq.), 14.2 ml de chlorure de triméthylsilyle (0.11 mol, 1.2 éq.) et 40 ml d'acétonitrile. Ensuite, 16.8 g d'iodure de sodium (0.11 mol, 1.2 éq.) dissous dans 120 ml d'acétonitrile sont ajoutés lentement. Après 16 heures d'agitation à température ambiante, 150 ml d'eau sont additionnés à la solution. La phase organique est extraite par 3 x 120 ml de pentane puis séchée sur sulfate de magnésium. Après filtration, le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Le produit qui est un liquide incolore, ne nécessite pas de purification supplémentaire et est fourni avec un rendement de 76 %.

Formule brute :	C ₁₀ H ₂₀ OSi	Poids moléculaire :	184,35	R.N. :	22081-48-7
-----------------	-------------------------------------	---------------------	--------	--------	------------

RMN ¹ H (200 MHz)					RMN ¹³ C (50 MHz)	
δ (ppm)	Multipl.	J (Hz)	Int.	Attrib.	δ (ppm)	Attrib.
5.00	t	6.5	1H	2	156.0	1
2.23-2.18	m		2H	7	108.7	2
2.01-1.93	m		2H	3	35.5	7
1.75-1.45	m		6H	4, 5 et 6	31.5	3, 4, 5 et 6
0.15	s		9H	8	27.8	
					25.3	
					25.2	
					0.2	8

IR (Film, cm ⁻¹):	2922 (C-H), 1661 (C=C), 1446, 1251
-------------------------------	------------------------------------

X.2.1.4. Triméthyl-(6-méthyl-cyclohex-1-ényloxy)-silane (391)



Dans un ballon de 1 l refroidi à 0°C, 100 ml de *n*-butyllithium (1.6 M, 0.16 mol, 1.1 éq.) sont additionnés à 24 ml de diisopropylamine (0.18 mol, 1.25 éq.) dissous dans 360 ml de tétrahydrofurane. Après 30 minutes d'agitation à cette température, la solution est refroidie à -78°C à l'aide d'un bain carboglace-acétone. Puis 17.8 ml de 2-méthylcyclohexanone (0.15 mol, 1 éq.) sont ajoutés goutte-à-goutte à la solution de diisopropylamidure de lithium. Après

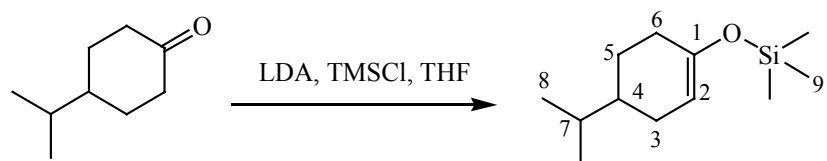
1 heure d'agitation à -78°C , 29 ml de chlorure de triméthylsilyle (0.24 mol, 1.6 éq.) sont lentement additionnés. La température de la solution remonte à 0°C sur une période de 2 heures. Puis 200 ml d'eau sont ajoutés. La phase organique est extraite par 3 x 200 ml de pentane puis séchée sur du sulfate de magnésium. Après filtration, le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Une distillation à 54°C sous 8.8 mbar fournit une huile incolore avec un rendement de 82 %.

Formule brute :	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{OSi}$	Poids moléculaire :	184,35	R.N. :	19980-33-7
-----------------	--	---------------------	--------	--------	------------

RMN ^1H (200 MHz)					RMN ^{13}C (50 MHz)		
δ (ppm)	Multipl.	J (Hz)	Int.	Attrib.	δ (ppm)	Phase	Attrib.
4.79	td	3.9 et 1.2	1H	2	154.2	+	1
1.94-2.10	m		3H	3 et 6	103.4	-	2
1.37-1.79	m		4H	4 et 5	33.6	-	6
1.01	d	7	3H	7	31.6	+	3
0.16	s		9H	8	24.3	+	4 et 5
					20.3		
					18.6	-	7
					0.3	-	8

IR (Film, cm^{-1}):	2961 (C-H), 1662 (C=C), 1457, 1251, 1191, 952
-------------------------------	---

X.2.1.5. (4-Isopropyl-cyclohex-1-ényloxy)-triméthyl-silane (559)



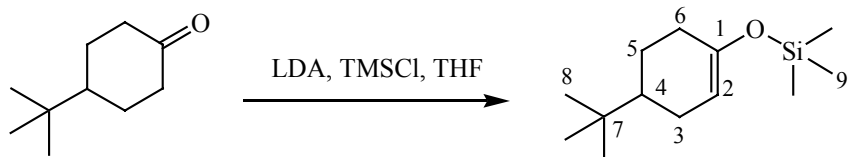
Dans un ballon de 100 ml refroidi à 0°C, 10.9 ml de *n*-butyllithium (1.6 M, 17.4 mmol, 1.2 éq.) sont additionnés à 2.6 ml de diisopropylamine (18.5 mmol, 1.25 éq.) dissous dans 40 ml de tétrahydrofurane. Après 30 minutes d'agitation à cette température, la solution est refroidie à -78°C à l'aide d'un bain carboglace-acétone. Puis 2 g de 4-isopropylcyclohexanone (14.3 mmol, 1 éq.) sont ajoutés goutte-à-goutte à la solution de diisopropylamidure de lithium. Après 1 heure d'agitation à -78°C, 3 ml de chlorure de triméthylsilyle (24 mmol, 1.6 éq.) sont lentement additionnés. La température de la solution remonte à 0°C sur une période de 1h30. Puis 40 ml d'eau sont ajoutés. La phase organique est extraite par 3 x 40 ml d'éther puis séchée sur du sulfate de magnésium. Après filtration, le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Le produit, obtenu avec 98 % de rendement, est une huile incolore ne nécessitant pas de purification supplémentaire.

Formule brute :	C ₁₂ H ₂₄ OSi	Poids moléculaire :	212,40	R.N. :	74173-20-9
-----------------	-------------------------------------	---------------------	--------	--------	------------

RMN ¹ H (200 MHz)					RMN ¹³ C (50 MHz)		
δ (ppm)	Multipl.	J (Hz)	Int.	Attrib.	δ (ppm)	Phase	Attrib.
4.83	dt	6 et 3	1H	2	150.3	+	1
2.06-1.94	m		3H	3, 4 et 6	103.8	-	2
1.82-1.71	m		2H		40.1	-	4
1.46	quint.	6.4	1H	7	32.0	-	7
1.27-1.20	m		2H	5	30.3	+	6
0.88	d	6.6	3H	8	27.3	+	3 et 5
0.87	d	6.6	3H		26.6	+	
0.16	s		9H	9	20.1	-	8
					19.1	-	
					0.3	-	9

IR (Film, cm ⁻¹):	2957 (C-H), 1672 (C=C), 1465, 1251, 1042, 890
-------------------------------	---

X.2.1.6. (4-tert-Butyl-cyclohex-1-ényloxy)-triméthyl-silane (393)



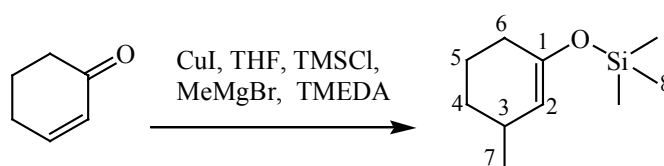
Dans un ballon de 500 ml refroidi à 0°C, 47 ml de *n*-butyllithium (1.6 M, 75.2 mmol, 1.16 éq.) sont additionnés à 10.9 ml de diisopropylamine (77.7 mmol, 1.2 éq.) dissous dans 200 ml de tétrahydrofurane. Après 30 minutes d'agitation à cette température, la solution est refroidie à -78°C à l'aide d'un bain carboglace-acétone. Puis 10 g de 4-*tert*-butyl-cyclohexanone (64.8 mmol, 1 éq.) sont ajoutés goutte-à-goutte à la solution de diisopropylamide de lithium. Après 1 heure d'agitation à -78°C, 13.2 ml de chlorure de triméthylsilyle (104 mmol, 1.6 éq.) sont lentement additionnés. La température de la solution remonte à 0°C sur une période de 1h30. Puis 200 ml d'eau sont ajoutés. La phase organique est extraite par 3 x 200 ml d'éther puis séchée sur du sulfate de magnésium. Après filtration, le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Une distillation à 100°C sous 10 mbar fournit une huile incolore avec un rendement de 90 %.

Formule brute :	C ₁₃ H ₂₆ OSi	Poids moléculaire :	226,43	R.N. :	19980-19-9
-----------------	-------------------------------------	---------------------	--------	--------	------------

RMN ¹ H (200 MHz)					RMN ¹³ C (50 MHz)		
δ (ppm)	Multipl.	J (Hz)	Int.	Attrib.	δ (ppm)	Phase	Attrib.
4.83	dt	5.6 et 3.3	1H	2	150.3	+	1
2.07-1.94	m		3H	3, 4 et 6	104.0	-	2
1.84-1.77	m		2H		44.1	+	7
1.25-1.18	m		2H	5	32.2	-	4
0.86	s		9H	8	31.1	+	6
0.17	s		9H	9	27.4	-	8
					25.2	+	3 et 5
					24.5	+	
					0.4	-	9

IR (Film, cm ⁻¹):	2959 (C-H), 1673 (C=C), 1375, 1192, 888
-------------------------------	---

X.2.1.7. Triméthyl-(3-méthyl-cyclohex-1-ényloxy)-silane (395)



Dans un ballon de 500 ml, 200 ml de THF sont ajoutés à 21 g d'iodure de cuivre (0.11 mol, 1.1 éq.) et à 50 ml de triéthyléthylènediamine (0.33 mol, 3.3 éq.) , à température ambiante. Cette solution est agitée durant 30 minutes afin que le cuivre se dissolve. La solution verte est refroidie à -78°C et 62 ml de méthyllithium (1.6 M, 0.1 mol, 1 éq.) sont additionnés goutte-à-goutte sur une période d'une heure. La solution passe du vert au jaune. Toujours à -78°C, 33 ml de chlorure de triméthylsilyle (0.26 mol, 2.6 éq.) sont lentement ajoutés puis 10 ml de cyclohexénone (0.1 mol, 1 éq.) dissous dans 100 ml de THF sont additionnés. Après 2 heures d'agitation à -78°C, 400 ml de pentane froid sont versés sur la solution. La phase organique est lavée successivement par 2 x 250 ml HCl (0.1 N) froid, 3 x

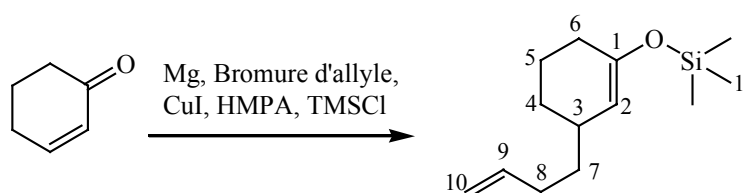
250 ml de NaHCO₃ froid et finalement par 250 ml d'eau. La phase organique est séchée sur du sulfate de magnésium. Après filtration, le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Le composé est purifié par chromatographie éclairée sur gel de silice avec comme éluant un mélange éther de pétrole/ acétate d'éthyle (4/1) (R_f=0,9). Le produit ainsi obtenu avec un rendement de 80 % est une huile incolore.

Formule brute :	C ₁₀ H ₂₀ OSi	Poids moléculaire :	184,35	R.N. :	55373-58-5
-----------------	-------------------------------------	---------------------	--------	--------	------------

RMN ¹ H (200 MHz)					RMN ¹³ C (50 MHz)		
δ (ppm)	Multipl.	J (Hz)	Int.	Attrib.	δ (ppm)	Phase	Attrib.
4.74	s large		1H	2	150.1	+	1
2.23	m		1H	3	111.1	-	2
2.00-1.92	m		2H	6	31.2	+	6
1.77-1.51	m		4H	4 et 5	29.9	+	4
0.92	d	8.1	3H	7	29.5	-	3
0.17	s		9H	8	22.5	-	7
					21.8	+	5
					0.3	-	8

IR (Film, cm ⁻¹):	2958 et 2931 (C-H), 1662 (C=C), 1252, 1191, 951
-------------------------------	---

X.2.1.8. (3-But-3-ényl-cyclohex-1-ényloxy)-triméthyl-silane (397)



Dans un tricol de 500 ml équipé d'une ampoule d'addition et d'un réfrigérant, 10 mg d'iode sont ajoutés à 2.13 g de magnésium (87.6 mmol, 1.2 éq.) et à 150 ml de THF. Ensuite, 11.8 g de 4-bromo-butène (87.5 mmol, 1.2 éq.) sont additionnés goutte-à-goutte *via* l'ampoule d'addition. La solution est agitée durant 1h30 à température ambiante. Puis 32 ml d'hexaméthylphosphoramide sont additionnés et la solution résultante est refroidie à -78°C. 1.39 g d'iodure cuivreux (7.3 mmol, 0.1 éq.) sont ajoutés. Après 10 minutes, une solution de 7 g de cyclohexénone (73 mmol, 1 éq.), 18,61 g de chlorure de triméthylsilyle (170 mmol, 2.3 éq.) et 100 ml de THF est canulée au cuprate à -78°C. Après une heure à cette température, 20 ml de triéthylamine sont ajoutés. Quand la solution est revenue à température ambiante, la phase organique est diluée par 750 ml d'éther de pétrole puis lavée par 3 x 600 ml d'eau. La phase organique est séchée sur du sulfate de magnésium. Après filtration, le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Le produit est distillé sous vide et obtenu avec un rendement de 88 %.

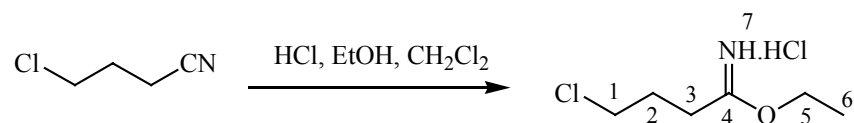
Formule brute :	C ₁₃ H ₂₄ OSi	Poids moléculaire :	224,41	R.N. :	145102-57-4
-----------------	-------------------------------------	---------------------	--------	--------	-------------

RMN ¹ H (200 MHz)					RMN ¹³ C (50 MHz)		
δ (ppm)	Multipl.	J (Hz)	Int.	Attrib.	δ (ppm)	Phase	Attrib.
5.85	ddt	17.1; 10.2; 6.6	1H	9	150.5	+	1
5.11-4.81	m		3H	2 et 10	139,0	-	9
2.27-1.94	m		5H	3, 4, 5, 6, 7 et 8	114,2	+	10
1.90-1.02	m		6H		109.2	-	2
0.22	s		9H	11	36.3	+	8
					34.1	-	3
					31.3	+	4, 5, 6 et 7
					30.1	+	
					28.8	+	
					21.7	+	
					0.3	-	11

IR (Film, cm⁻¹):	3077 (C=C-H), 2958 et 2850 (C-H), 1664 (C=C), 1369, 1251, 1185
------------------------------------	--

X.2.2.Synthèse des orthoesters

X.2.2.1. Acide 4-chloro-butyrimidique éthyl ester (376)



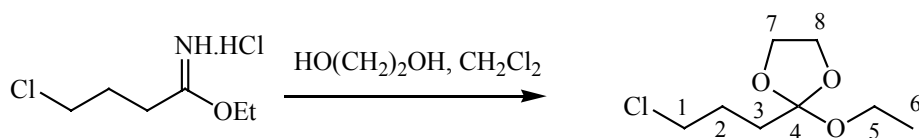
Dans un tricol de 2 litres, 61 g de 4-chlorobutyronitrile (0.59 mmol, 1 éq.) sont ajoutés à 50 ml d'éthanol (0.85 mmol, 1.45 éq.) dissous dans 1 litre de dichlorométhane. Cette solution, maintenue entre -40 et -30°C , est saturée en acide chlorhydrique gazeux. Ensuite, on laisse remonter la température de la solution à 8°C , en laissant s'échapper l'excédent d'acide chlorhydrique *via* un bulleur menant à une trappe remplie d'hydroxyde de potassium (2 M). Le tricol est alors bouché sous argon et la solution est agitée durant 6 jours à 8°C . Après cette période, le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Pour enlever l'acide chlorhydrique, le composé est mis durant 12 heures sous un vide de 0.3 mbar. Le produit est un solide blanc obtenu avec un rendement de 96 %.

Formule brute :	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{NO}$	Poids moléculaire :	186,08	R.N. :	89224-42-0
-----------------	---	---------------------	--------	--------	------------

RMN ^1H (200 MHz)					RMN ^{13}C (50 MHz)		
δ (ppm)	Multipl.	J (Hz)	Int.	Attrib.	δ (ppm)	Phase	Attrib.
12.45	s large		1H	7	178.3	+	4
11.59	s large		1H		70.9	+	5
4.67	q	7	2H	5	43.1	+	1
3.64	t	6	2H	1	30.7	+	2 et 3
2.95	t	7.5	2H	3	28.2	+	
2.29-2.22	m		2H	2	13.4	-	6
1.51	t	7	3H	6			

IR (KBr, cm^{-1}): 2609 (C-H), 1651 (C=N), 1437, 1129, 1092

X.2.2.2. 2-(3-Chloro-propyl)-2-éthoxy-[1,3]dioxolane (377)



Dans un ballon de 3 litres, 36.8 g d'éthylène glycol (0.59 mol, 1 éq.) sont ajoutés à 110 g d'acide 4-chloro-butyrimidique éthyl ester (0.59 mol, 1 éq.) dissous dans 2 litres de dichlorométhane. Après 6 jours d'agitation à température ambiante, le solvant est évaporé sous vide. Le résidu est dilué par 800 ml d'éther éthylique. Le précipité blanc est éliminé par filtration. La phase organique est concentrée sous vide fournissant ainsi une huile incolore.

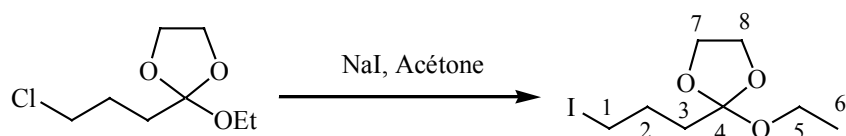
Cette dernière est reprise par 250 ml de dichlorométhane et 250 ml d'une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium (2 M). Cette solution est agitée durant 12 heures à température ambiante. Après cette période, la solution est décantée et la phase aqueuse est lavée par 2 x 350 ml de dichlorométhane. La phase organique est séchée sur du sulfate de magnésium. Après filtration, le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Le produit, obtenu avec un rendement de 88%, est un liquide incolore ne nécessitant pas de purification supplémentaire.

Formule brute :	C ₈ H ₁₅ ClO ₃	Poids moléculaire :	194,66	R.N. :	335645-38-0
-----------------	---	---------------------	--------	--------	-------------

RMN ¹ H (200 MHz)					RMN ¹³ C (50 MHz)		
δ (ppm)	Multipl.	J (Hz)	Int.	Attrib.	δ (ppm)	Phase	Attrib.
4.10-4.07	m		2H	7 et 8	122.3	+	4
3.98 -3.95	m		2H		64.9	+	7 et 8
3.64-3.54	m		4H	1 et 5	57.4	+	5
1.97-1.92	m		4H	2 et 3	44.9	+	1
1.17	t	7.1	3H	6	32.7	+	2 et 3
					27.2	+	
					15.2	-	6

IR (Film, cm ⁻¹):	2974 (C-H), 1478, 1106, 951
Masse (IE) m/z (intensités relatives)	197 (2%), 195 [M+H] ⁺ (10%), 151 (40%), 149 [M-(C ₂ H ₅ O)] ⁺ (100%), 117 (30%) , 89 (17%)

X.2.2.3. 2-Ethoxy-2-(3-iodo-propyl)-[1,3]dioxolane (10)



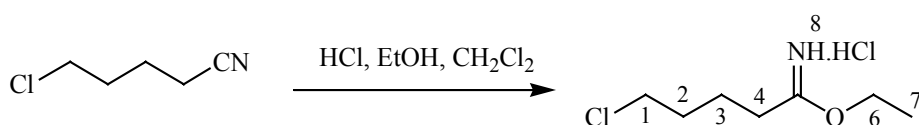
Dans un monocol de 1 litre équipé d'un réfrigérant, 45 g d'iodure de sodium (0.30 mol, 1.7 équ.) sont ajoutés à 34 g de 2-(3-chloro-propyl)-2-éthoxy-[1,3]dioxolane (0.18 mol, 1 équ.) dissous dans 400 ml d'acétone. Après 15 heures d'agitation à reflux, l'acétone est éliminée sous pression réduite. Le précipité est dissout dans 400 ml d'éther éthylique et filtré sur célite. Le filtrat est lavé par 2 x 200 ml d'une solution aqueuse saturée en thiosulfate de sodium. La phase organique est décantée puis séchée sur sulfate de magnésium. Après filtration, le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Le produit, obtenu avec un rendement de 77 %, est un liquide légèrement jaune ne nécessitant pas de purification supplémentaire.

Formule brute :	C ₈ H ₁₅ IO ₃	Poids moléculaire :	286,11	R.N. :	198895-90-8
-----------------	--	---------------------	--------	--------	-------------

RMN ¹ H (200 MHz)					RMN ¹³ C (50 MHz)		
δ (ppm)	Multipl.	J (Hz)	Int.	Attrib.	δ (ppm)	Phase	Attrib.
4.11-4.04	m		2H	7 et 8	121.9	+	4
4.02-3.96	m		2H		64.0	+	7 et 8
3.56	q	7.1	2H	5	57.2	+	5
3.24	t	5.6	2H	1	36.1	+	2 et 3
2.00-1.89	m		4H	2 et 3	28.0	+	
1.17	t	7.1	3H	6	15.1	-	6
					6.7	+	1

IR (Film, cm ⁻¹):	2981 (C-H), 1383, 1225, 1175
Masse (IE) m/z (intensités relatives)	287 [M+H] ⁺ (11%), 286 M ⁺ (2%), 241 [M-(C ₂ H ₅ O)] ⁺ (100%), 197 (15%), 159 (4%) (M-I) ⁺

X.2.2.4. Acide 5-chloro-pentanimidique éthyl ester (379)



Dans un tricol de 1 litre, 25 ml de 5-chloro-pentanenitrile (0.22 mol, 1 éq.) sont ajoutés à 18.9 ml d'éthanol (0.33 mol, 1.5 éq) dissous dans 370 ml de dichlorométhane. Cette solution, maintenue à -20°C, est saturée en acide chlorhydrique gazeux. Ensuite, on laisse remonter la solution à 8°C, en laissant s'échapper l'excédent d'acide chlorhydrique *via* un bulleur menant à une trappe remplie d'hydroxyde de potassium (2 M). Le tricol est alors bouché sous argon et la solution est agitée durant 6 jours à 8°C. Après cette période, le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Pour enlever l'acide chlorhydrique, le composé est mis durant 12 heures sous un vide de 0.3 mbar. Le produit est un solide blanc obtenu avec un rendement de 98 %.

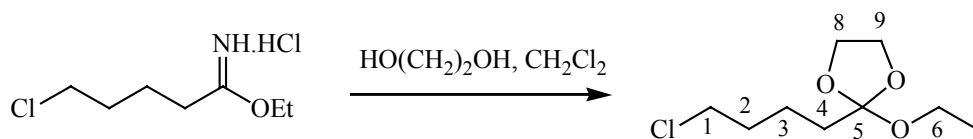
Formule brute :	C ₇ H ₁₅ Cl ₂ NO	Poids moléculaire :	200,11	R.N. :	89569-57-3
-----------------	---	---------------------	--------	--------	------------

RMN ¹ H (200 MHz)					RMN ¹³ C (50 MHz)		
δ (ppm)	Multipl.	J (Hz)	Int.	Attrib.	δ (ppm)	Phase	Attrib.
12.5	s large		1H	8	178.7	+	5
11.6	s large		1H		70.7	+	6
4.66	q	7	2H	6	43.8	+	1
3.58	t	5.7	2H	1	32.2	+	2, 3 et 4
2.80	t	7	2H	4	31.3	+	
1.94-1.87	m		4H	2 et 3	22.1	+	
1.51	t	7	3H	7	15.5	-	7

IR (KBr, cm ⁻¹):	3396 (N-H), 2958 (C-H), 1654 (C=N), 1390, 1095
------------------------------	--

Masse (FAB-MNBA) m/z (intensités relatives)	166 (100%), 164 $[M-Cl]^+$ (79%), 138 (25%), 136 $[(M+1)-C_2H_5]^+$, 91 $[C_4H_8Cl]^+$ (7%)
---	--

X.2.2.5. 2-(4-Chloro-butyl)-2-éthoxy-[1,3]dioxolane (380)



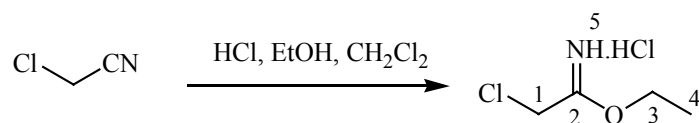
Dans un ballon de 2 litres, 12.4 ml d'éthylène glycol (0.22 mol, 0.95 éq.) sont ajoutés à 46 g d'acide 5-chloro-pentanimidique éthyl ester (0.23 mol, 1 éq.) dissous dans 750 ml de dichlorométhane. Après 6 jours d'agitation à température ambiante, le solvant est évaporé sous vide. Le résidu est dilué par 400 ml d'éther éthylique. Le précipité blanc est éliminé par filtration. La phase organique est concentrée sous vide fournissant ainsi une huile incolore. Cette dernière est reprise par 100 ml de dichlorométhane et 100 ml d'une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium (2 M). Cette solution est agitée durant 12 heures à température ambiante. Après cette période, la solution est décantée et la phase aqueuse est lavée par 2 x 150 ml de dichlorométhane. La phase organique est séchée sur du sulfate de magnésium. Après filtration, le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Le produit, obtenu avec un rendement de 82 %, est un liquide incolore ne nécessitant pas de purification supplémentaire.

Formule brute :	C ₉ H ₁₇ ClO ₃	Poids moléculaire :	208,68	R.N. :	335645-39-1
-----------------	---	---------------------	--------	--------	-------------

RMN ¹ H (200 MHz)					RMN ¹³ C (50 MHz)		
δ (ppm)	Multipl.	J (Hz)	Int.	Attrib.	δ (ppm)	Phase	Attrib.
4.15-3.94	m		4H	8 et 9	122.5	+	5
3.62-3.50	m		4H	1 et 6	65.0	+	8 et 9
1.88-1.75	m		4H	2 et 4	57.4	+	6
1.66-1.58	m		2H	3	44.8	+	1
1.18	t	7	3H	7	34.6	+	2, 3 et 4
					32.3	+	
					21.3	+	
					15.2	-	7

IR (Film, cm⁻¹):	2961 et 2898 (C-H), 1540, 1446, 1219, 1061
Masse (CI+) m/z (intensités relatives)	211 (2%), 209 $[M+H]^+$ (4%), 173 $[M-Cl]^+$ (3%), 165 (47%), 163 $[M-(C_2H_5O)]^+$ (100%), 117 $[C_5H_9O_3]^+$ (37%), 91 (21%), 89 (47%)
H.R.M.S. (CI+, $[M+H]^+$) pour C₉H₁₈ClO₃	Calculée : 209.9444 Trouvée : 209.9408

X.2.2.6. Acide 2-chloro-acétimidique éthyl ester (382)



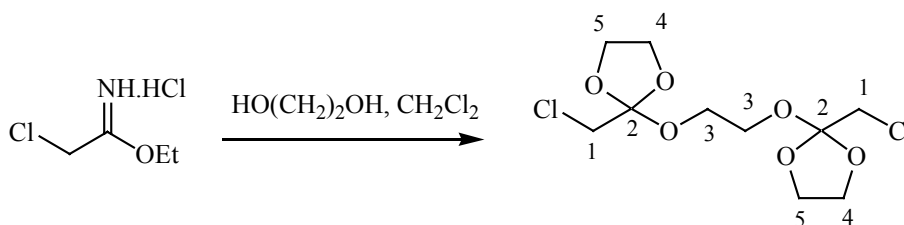
Dans un tricol de 1 litre, 19 ml de chloro-acétonitrile (0.3 mol, 1 éq.) sont ajoutés à 18.9 ml d'éthanol (0.44 mol, 1.5 éq) dissous dans 500 ml de dichlorométhane. Cette solution, maintenue à 0°C, est saturée en acide chlorhydrique gazeux. Ensuite, on laisse remonter la solution à 8°C, en laissant s'échapper l'excédent d'acide chlorhydrique *via* un bulleur menant à une trappe remplie de KOH (2 M). Le tricol est alors bouché sous argon et la solution est agitée durant 7 jours à 8°C. Après cette période, le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Le précipité blanc est lavé par 300 ml d'éther. Le composé est séché durant 12 heures sous un vide de 0.3 mbar. Le produit est un solide blanc obtenu avec un rendement de 72 %.

Formule brute :	C ₄ H ₉ Cl ₂ NO	Poids moléculaire :	158,03	R.N. :	36743-66-5
-----------------	--	---------------------	--------	--------	------------

RMN ¹ H (200 MHz)					RMN ¹³ C (50 MHz)		
δ (ppm)	Multipl.	J (Hz)	Int.	Attrib.	δ (ppm)	Phase	Attrib.
4.76	q	7	2H	3	173.2	+	2
4.52	s		2H	1	72.4	+	3
1.56	t	7	3H	4	38.6	+	1
					13.5	-	4

IR (KBr, cm ⁻¹):	3406 (N-H), 2986 (C-H), 1690 (C=N), 1412, 1191
Masse (FAB-MNBA) m/z (intensités relatives)	124 (52%), 122 [M-Cl] ⁺ (100%), 79 (8%), 77 (13%)

X.2.2.7. 2-Chloro-1-[2-(2-chloro-1,1-[1,3]dioxolane-éthoxy)-éthoxy]-1,1-[1,3]dioxolane-éthane (384)



Dans un ballon de 100 ml, 1.4 ml d'éthylène glycol (25 mmol, 1 éq.) sont ajoutés à 4 g d'acide 2-chloro-acétimidique éthyl ester (25 mmol, 1 éq.) dissous dans 50 ml de dichlorométhane. Après 6 jours d'agitation à température ambiante, le solvant est évaporé sous vide. Le résidu est dilué par 100 ml d'éther éthylique. Le précipité blanc est éliminé par

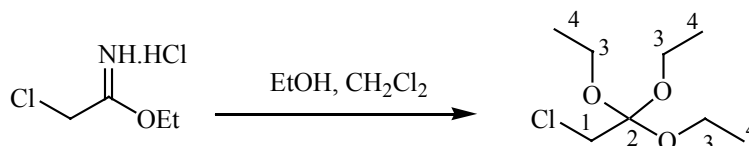
filtration. La phase organique est concentrée sous vide fournissant ainsi un précipité blanc. Ce dernier est repris par 100 ml de dichlorométhane et 100 ml d'une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium (2 M). Cette solution est agitée durant 12 heures à température ambiante. Après cette période, la solution est décantée et la phase aqueuse est lavée par 2 x 150 ml de dichlorométhane. La phase organique est séchée sur du sulfate de magnésium. Après filtration, le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Le solide est lavé avec de l'éther. Le produit, obtenu avec un rendement de 30 %, est un précipité blanc ne nécessitant pas de purification supplémentaire.

Formule brute :	C ₁₀ H ₁₆ Cl ₂ O ₆	Poids moléculaire :	303,14
-----------------	--	---------------------	--------

RMN ¹ H (200 MHz)					RMN ¹³ C (50 MHz)		
δ (ppm)	Multipl.	J (Hz)	Int.	Attrib.	δ (ppm)	Phase	Attrib.
4.22-4.18	m		4H	4 et 5	120.6	+	2
3.74-3.69	m		4H	1 et 3	66.5	+	4 et 5
					61.3	+	3
					45.8	+	1

IR (KBr, cm⁻¹):	2973 et 2904 (C-H), 1653, 1406, 1218, 1032
Masse (CI+) m/z	303 [M+H] ⁺ (0.5%), 141 (33%), 139 [C ₄ H ₈ ClO ₃] ⁺ (93%), 123 (34%),
(intensités relatives)	121 [C ₄ H ₆ ClO ₂] ⁺ (100%)

X.2.2.8. 2-Chloro-1,1,1-triéthoxy-éthane (385)



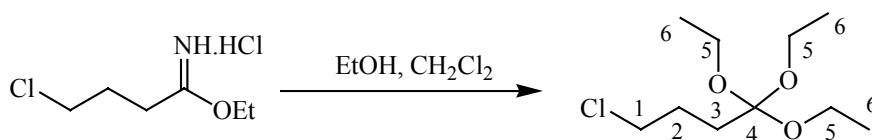
Dans un ballon de 250 ml, 14.5 ml d'éthanol (250 mmol, 10 éq.) sont ajoutés à 4 g d'acide 2-chloro-acétimidique éthyl ester (25 mmol, 1 éq.) dissous dans 100 ml de dichlorométhane. Après 4 jours d'agitation à température ambiante, le solvant est évaporé sous vide. Le résidu est dilué par 75 ml d'éther éthylique. Le précipité blanc est éliminé par filtration. La phase organique est agitée dans une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium (2 M) durant 2 heures à température ambiante. Après cette période, la solution est décantée et la phase aqueuse est lavée par 2 x 50 ml de dichlorométhane. La phase organique est séchée sur du sulfate de magnésium. Après filtration, le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Le produit, obtenu avec un rendement de 74 %, est un liquide incolore ne nécessitant pas de purification supplémentaire.

Formule brute :	C ₈ H ₁₇ ClO ₃	Poids moléculaire :	196,67	R.N. :	51076-95-0
-----------------	---	---------------------	--------	--------	------------

RMN ¹ H (200 MHz)					RMN ¹³ C (50 MHz)		
δ (ppm)	Multipl.	J (Hz)	Int.	Attrib.	δ (ppm)	Phase	Attrib.
3.62-3.57	m		8H	1 et 3	112.5	+	2
1.23	t	7	9H	4	57.8	+	3
					41.8	+	1
					14.9	-	4

IR (Film, cm⁻¹):	2979, 2932 et 2899 (C-H), 1444, 1223, 1078
Masse (CI) m/z	197 [M+H] ⁺ (8%), 196 M ^{o+} (2%), 169 [C ₆ H ₁₄ ClO ₃] ⁺ (7%), 79 [C ₂ H ₄ ClO] ⁺ (47%), 55 (100%)

X.2.2.9. 4-Chloro-1,1,1-triéthoxy-butane



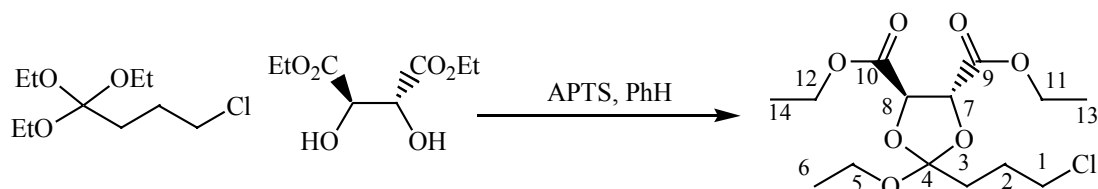
Dans un ballon de 100 ml, 11.8 ml d'éthylène glycol (0.2 mol, 10 éq.) sont ajoutés à 3.78 g d'acide 4-chloro-butyrimidique éthyl ester (0.02 mol, 1 éq.) dissous dans 25 ml de dichlorométhane. Après 4 jours d'agitation à température ambiante, le solvant est évaporé sous vide. Le résidu est dilué par 50 ml d'éther éthylique. Le précipité blanc est éliminé par filtration. La phase organique est concentrée sous vide fournissant ainsi une huile incolore. Cette dernière est reprise par 20 ml de dichlorométhane et 20 ml d'une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium (2 M). Cette solution est agitée durant 12 heures à température ambiante. Après cette période, la solution est décantée et la phase aqueuse est lavée par 3 x 20 ml de dichlorométhane. La phase organique est séchée sur du sulfate de magnésium. Après filtration, le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Le produit, obtenu avec un rendement de 64 %, est un liquide incolore ne nécessitant pas de purification supplémentaire.

Formule brute :	C ₁₀ H ₂₁ ClO ₃	Poids moléculaire :	224,72	R.N. :	51354-67-7
-----------------	--	---------------------	--------	--------	------------

RMN ¹ H (200 MHz)					RMN ¹³ C (50 MHz)		
δ (ppm)	Multipl.	J (Hz)	Int.	Attrib.	δ (ppm)	Phase	Attrib.
3.57	t	6.5	2H	1	114.8	+	4
3.51	q	7	2H	5	57.1	+	5
1.90-1.87	m		6H	2 et 3	45.0	+	1
1.20	t	7	9H	6	29.6	+	2 et 3
					26.6	+	
					15.0	-	

IR (Film, cm⁻¹):	2978 et 2933 (C-H), 1446, 1220, 1052
Masse (CI+) m/z (intensités relatives)	189 [M-Cl] ⁺ (17%), 181 (51%), 179 [M-OEt] ⁺ (100%)

X.2.2.10. Acide 2-(3-Chloro-propyl)-2-éthoxy-[1,3]dioxolane-4,5-dicarboxy-lique diéthyl ester



Dans un ballon de 100 ml, 10 mg d'acide para-toluènesulfonique sont ajoutés à 2.25 g de 4-chloro-1,1,1-triéthoxy-butane (10 mmol, 1 éq.) et à 3.4 ml de tartrate d'éthyle (20 mmol, 2 éq.) dissous dans 50 ml de benzène. Après 24 heures d'agitation à température ambiante, 50 ml d'une solution aqueuse saturée en bicarbonate de sodium est additionnée à la réaction. Après décantation, la phase organique est extraite par 2 x 50 ml de dichlorométhane, séchée sur sulfate de magnésium et filtrée. Le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Le composé est purifié par chromatographie éclairée sur gel de silice avec comme éluant un mélange éther de pétrole/ acétate d'éthyle (9/1) ($R_f=0.27$). Le produit ainsi obtenu avec un rendement de 84 % est une huile incolore.

Formule brute :	C₁₄H₂₃ClO₇	Poids moléculaire :	338,78
------------------------	--	----------------------------	---------------

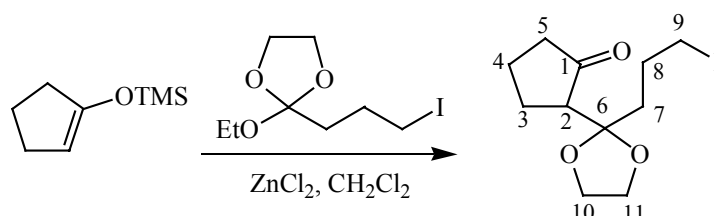
RMN ¹ H (200 MHz)					RMN ¹³ C (50 MHz)		
δ (ppm)	Multipl.	J (Hz)	Int.	Attrib.	δ (ppm)	Phase	Attrib.
4.94	d	6	1H	8	168.9	+	9 et 10
4.70	d	6	1H	7	167.7	+	
4.28	q	7.1	4H	11 et 12	125.4	+	4
3.66-3.57	m		4H	1 et 5	76.9	-	7 et 8
2.18-1.91	m		4H	2 et 3	62.0	+	12 et 11
1.32	t	7.1	6H	13 et 14	58.4	+	5
1.16	t	7.1	3H	6	44.7	+	1
					32.5	+	2 et 3
					27.1	+	
					14.9	-	6
					14.1	-	13 et 14

IR (Film, cm⁻¹):	2982, 2939 et 2907 (C-H), 1750 (C=O), 1446, 1373, 1218, 1055
Masse (IE) m/z (intensités relatives)	295 (42%), 293 [M-OC ₂ H ₅] ⁺ (87%), 267 (32%), 265 [M-CO ₂ C ₂ H ₅] ⁺ (100%), 107 (22%), 105 [C ₄ H ₆ ClO] ⁺ (64%)
Masse (CI+) m/z (intensités relatives)	339 [M+H] ⁺ (78%), 337 [M-H] ⁺ (52%), 332 (12%), 331 (85%)

H.R.M.S. (CI ⁺ , [M-H] ⁺)	Calculé: 337.1054
pour C ₁₄ H ₂₂ ClO ₇	Trouvé: 337.1048

X.2.3. Produits de condensation avec l'orthoester iodé

X.2.3.1. 2-[2-(3-Iodo-propyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]-cyclopentanone (412)



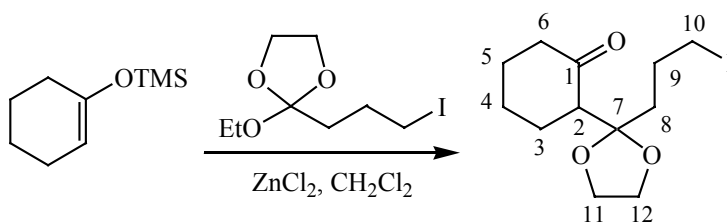
Dans un monocol de 100 ml, 1.85 g de dichlorure de zinc (13.6 mmol, 0.7 éq.) sont ajoutés à 6.6 g de 2-éthoxy-2-(3-iodo-propyl)-[1,3]dioxolane (23.1 mmol, 1.2 éq.) et à 3 g de (cyclopent-1-ényloxy)-triméthyl-silane (19.2 mmol, 1 éq.) dissous dans 45 ml de dichlorométhane. Après 4 heures d'agitation à température ambiante, 40 ml d'une solution aqueuse saturée en bicarbonate de sodium sont additionnés à la réaction. Après décantation, la phase organique est extraite par 2 x 40 ml de dichlorométhane, séchée sur sulfate de magnésium et filtrée. Le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite.. Le composé est purifié par chromatographie éclairée sur gel de silice avec comme éluant un mélange éther de pétrole/acétate d'éthyle (7/3) ($R_f=0.32$). Le produit ainsi obtenu avec un rendement de 78 % est une huile jaunâtre.

Formule brute :	C ₁₁ H ₁₇ IO ₃	Poids moléculaire :	324,16	R.N. :	240420-64-8
-----------------	---	---------------------	--------	--------	-------------

RMN ¹ H (200 MHz)					RMN ¹³ C (50 MHz)		
δ (ppm)	Multipl.	J (Hz)	Int.	Attrib.	δ (ppm)	Phase	Attrib.
3.97	m		4H	10 et 11	216.5	+	1
3.28-3.16	m		2H	9	111.1	+	6
2.50	t	9	1H	2	65.6	+	10 et 11
2.27-2.14	m		2H	5	65.4	+	
2.01-1.62	m		8H	3, 4, 7 et 8	53.8	-	2
					39.7	+	5
					37.0	+	7
					28.2	+	8
					25.6	+	3
					20.2	+	4
					5.5	+	9

IR (Film, cm ⁻¹):	2964 et 2885 (C-H), 1736 (C=O), 1457, 1242, 1045
-------------------------------	--

X.2.3.2. 2-[2-(3-Iodo-propyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]-cyclohexanone (348)



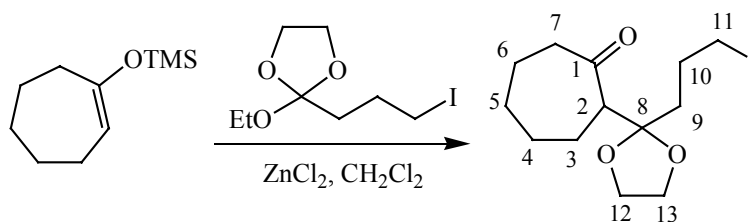
Dans un monocol de 50 ml, 0.78 g de dichlorure de zinc (5.7 mmol, 0.7 éq.) sont ajoutés à 2.65 g de 2-éthoxy-2-(3-iodo-propyl)-[1,3]dioxolane (8.8 mmol, 1 éq.) et à 1.78 g de (cyclohex-1-ényloxy)-triméthyl-silane (10.5 mmol, 1.2 éq.) dissous dans 30 ml de dichlorométhane. Après 4 heures d'agitation à température ambiante, 20 ml d'une solution aqueuse saturée en bicarbonate de sodium sont additionnés à la réaction. Après décantation, la phase organique est extraite par 2 x 30 ml de dichlorométhane, séchée sur sulfate de magnésium et filtrée. Le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Le composé est purifié par chromatographie éclairée sur gel de silice avec comme éluant un mélange éther de pétrole/acétate d'éthyle (7/3) ($R_f=0.34$). Le produit ainsi obtenu avec un rendement de 68 % est une huile légèrement jaune.

Formule brute :	$C_{12}H_{19}IO_3$	Poids moléculaire :	338,18	R.N. :	240420-65-9
-----------------	--------------------	---------------------	--------	--------	-------------

RMN 1H (200 MHz)					RMN ^{13}C (50 MHz)		
δ (ppm)	Multipl.	J (Hz)	Int.	Attrib.	δ (ppm)	Phase	Attrib.
3.91	m		4H	11 et 12	209.4	+	1
3.23	t	6.6	2H	10	109.2	+	7
2.67	t	6.8	1H	2	64.6	+	11 et 12
2.10-1.25	m		12H	3, 4, 5, 6, 8 et 9	64.2	+	
					56.2	-	2
					44.4	+	6
					34.8	+	8
					27.2	+	5 et 9
					26.5	+	
					23.4	+	3 et 4
					23.3	+	
					6.7	+	10

IR (Film, cm^{-1}): 2935 (C-H), 1710 (C=O), 1372, 1446, 1220, 1088

X.2.3.3. 2-[2-(3-Iodo-propyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]-cycloheptanone (413)



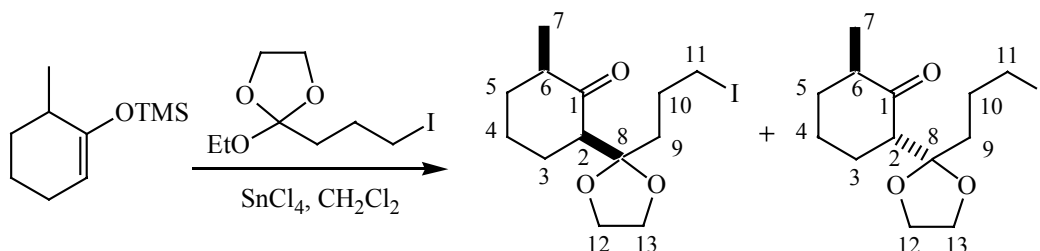
Dans un monocol de 25 ml, 0.42 g de dichlorure de zinc (3 mmol, 0.7 éq.) sont ajoutés à 1.32 g de 2-éthoxy-2-(3-iodo-propyl)-[1,3]dioxolane (4.4 mmol, 1 éq.) et à 0.97 g de (cyclohept-1-ényloxy)-triméthyl-silane (5.3 mmol, 1.2 éq.) dissous dans 15 ml de dichlorométhane. Après 4 heures d'agitation à température ambiante, 10 ml d'une solution aqueuse saturée en bicarbonate de sodium sont additionnés à la réaction. Après décantation, la phase organique est extraite par 2 x 15 ml de dichlorométhane, séchée sur sulfate de magnésium et filtrée. Le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Le composé est purifié par chromatographie éclairée sur gel de silice avec comme éluant un mélange éther de pétrole/acétate d'éthyle (7/3) ($R_f=0.47$). Le produit ainsi obtenu avec un rendement de 71 % est une huile jaune.

Formule brute :	$C_{13}H_{21}IO_3$	Poids moléculaire :	352,21	R.N. :	240420-66-0
-----------------	--------------------	---------------------	--------	--------	-------------

RMN 1H (200 MHz)					RMN ^{13}C (50 MHz)		
δ (ppm)	Multipl.	J (Hz)	Int.	Attrib.	δ (ppm)	Phase	Attrib.
3.96	s large		4H	12 et 13	213.7	+	1
3.22-3.08	m		2H	11	111.0	+	8
2.81-2.66	m		2H	2 et 7 éq	65.5	+	12 et 13
2.44-2.34	m		1H	7 ax.	65.2	+	
2.08-1.07	m		12H	3 à 6, 9 et 10	59.6	-	2
					43.1	+	7
					36.8	+	9
					30.0	+	5
					27.8	+	3, 4, 6 et 10
					27.4	+	
					26.1	+	
					25.4	+	
					6.7	+	11

IR (Film, cm^{-1}):	2928 (C-H), 1700 (C=O), 1559, 1457, 1237
------------------------	--

X.2.3.4. 2-[2-(3-Iodo-propyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]-6-méthyl-cyclohexanone (451) et (452)



Dans un ballon de 100 ml à -78°C , 3 ml de tétrachlorure d'étain (1M dans le dichlorométhane, 3 mmol, 1 éq.) sont ajoutés goutte-à-goutte à 747.2 mg de triméthyl-(6-méthyl-cyclohex-1-ényloxy)-silane (4.05 mmol, 1.35 éq.) et à 859 mg de 2-éthoxy-2-(3-iodopropyl)-[1,3]dioxolane (3 mmol, 1. éq.) dissous dans 45 ml de dichlorométhane. On laisse la solution revenir doucement à 15°C . Dès que cette température a été atteinte, 30 ml d'une solution aqueuse saturée en bicarbonate de sodium sont additionnés. Après décantation, la phase organique est extraite par 2 x 20 ml de dichlorométhane, séchée sur sulfate de magnésium et filtrée. Le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Les composés sont purifiés par chromatographie éclairée sur gel de silice avec comme éluant un mélange éther de pétrole/acétate d'éthyle (9/1) et dont le rapport frontal est de 0.42 pour le *cis* et de 0.18 pour le *trans*. Le *trans* β -cétocétal obtenu avec un rendement de 35 % est un liquide incolore tandis que le *cis* β -cétocétal est une huile jaune isolé avec un rendement de 31 %. La stéréochimie a été attribuée sur base de diffraction de rayons X de la *cis*-chlorocétone (453).

Formule brute :	$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{IO}_3$	Poids moléculaire :	352,21
-----------------	---	---------------------	--------

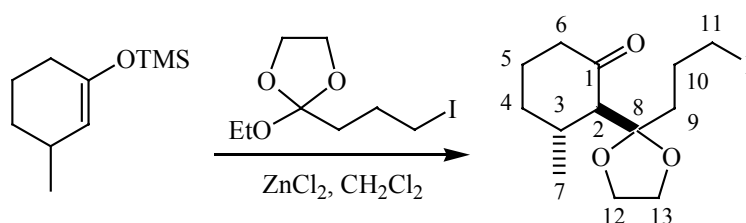
<i>Trans</i> (451)							
RMN ^1H (200 MHz)					RMN ^{13}C (50 MHz)		
δ (ppm)	Multipl.	<i>J</i> (Hz)	Int.	Attrib.	δ (ppm)	Phase	Attrib.
3.98	s large		4H	12 et 13	213.8	+	1
3.22-3.10	m		2H	11	110.9	+	8
2.77-2.71	m		2H	2 et 6	65.2	+	12 et 13
2.07-1.58	m		10H	3, 4, 5, 9 et 10	65.1	+	
1.03	d	6.6	3H	7	55.2	-	2
					44.4	-	6
					37.6	+	5
					35.2	+	9
					28.0	+	10
					27.5	+	3 et 4
					21.5	+	
					15.2	-	7
					6.8	+	11

IR (Film, cm^{-1}):	2959, 2931 et 2889 (C-H), 1702 (C=O), 1448, 1313, 1195, 1105
-------------------------------	--

<i>Cis (452)</i>							
RMN ¹ H (200 MHz)					RMN ¹³ C (50 MHz)		
δ (ppm)	Multipl.	J (Hz)	Int.	Attrib.	δ (ppm)	Phase	Attrib.
3.96-3.93	m		4H	12 et 13	211.0	+	1
3.18	td	6.9 et 3.7	2H	11	110.4	+	8
2.67	ddd	12.9, 4.7 et 1.1	1H	2	65.5	+	12 et 13
2.40	sept	6.4	1H	6	65.4	+	
2.31-2.05	m		4H	9 et 10	57.4	-	2
1.94-1.25	m		6H	3, 4 et 5	46.5	-	6
0.99	d	6.4	3H	7	37.5	+	5
					36.2	+	9
					30.2	+	10
					27.7	+	3 et 4
					25.4	+	
					14.3	-	7
					6.7	+	11

IR (Film, cm⁻¹):	2963, 2932 et 2878 (C-H), 1716 (C=O), 1449, 1376, 1315, 1123
------------------------------------	--

**X.2.3.5. 2-[2-(3-Iodo-propyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]-3-méthyl-cyclohexanone
(481)**



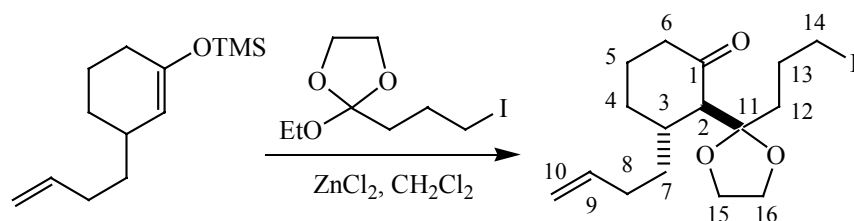
Dans un monocol de 25 ml, 286 mg de dichlorure de zinc (2.1 mmol, 0.7 éq.) sont ajoutés à 1.03 g de 2-éthoxy-2-(3-iodo-propyl)-[1,3]dioxolane (3.6 mmol, 1.2 éq.) et à 553 mg de triméthyl-(3-méthyl-cyclohex-1-ényloxy)-silane (3 mmol, 1 éq.) dissous dans 9 ml de dichlorométhane. Après 4 heures d'agitation à température ambiante, 10 ml d'une solution aqueuse saturée en bicarbonate de sodium sont additionnés à la réaction. Après décantation, la phase organique est extraite par 2 x 15 ml de dichlorométhane, séchée sur sulfate de magnésium et filtrée. Le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Le composé est purifié par chromatographie éclairée sur gel de silice avec comme éluant un mélange éther de pétrole/acétate d'éthyle (9/1) ($R_f=0.25$). Le produit ainsi obtenu avec un rendement de 78 % est une huile incolore.

Formule brute :	C₁₃H₂₁IO₃	Poids moléculaire :	352,21
------------------------	---	----------------------------	---------------

RMN ¹ H (200 MHz)					RMN ¹³ C (50 MHz)		
δ (ppm)	Multipl.	J (Hz)	Int.	Attrib.	δ (ppm)	Phase	Attrib.
3.99	m		4H	12 et 13	212.3	+	1
3.34-2.05	m		2H	11	110.9	+	8
2.58	dt	13.7 et 8.4	1H	6_{ax.}	65.1	+	12 et 13
2.44	d	3.4	1H	2	64.9	+	
2.40-2.24	m		2H	3 et 6_{eq.}	63.0	-	2
2.18-1.64	m		7H	4, 5, 9a et 10	41.5	+	6
1.45-1.34	m		1H	9b	37.5	+	9
0.99	d	7.1	9H	7	32.3	-	3
					29.3	+	4 et 10
					27.9	+	
					22.8	+	5
					21.1	-	7
					6.7	+	11

IR (Film, cm⁻¹):	2955 et 2887 (C-H), 1702 (C=O), 1454, 1312, 1230, 1056
Masse (CI+) m/z	352 [M] ⁺ (0%), 241 [M-C ₉ H ₁₁ O] ⁺ (100%), 225 [M-I] ⁺ (7%), 18 [M-C ₃ H ₆ I] ⁺ (45%)

X.2.3.6. 3-But-3-ényl-2-[2-(3-iodo-propyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]-cyclohexanone (478)



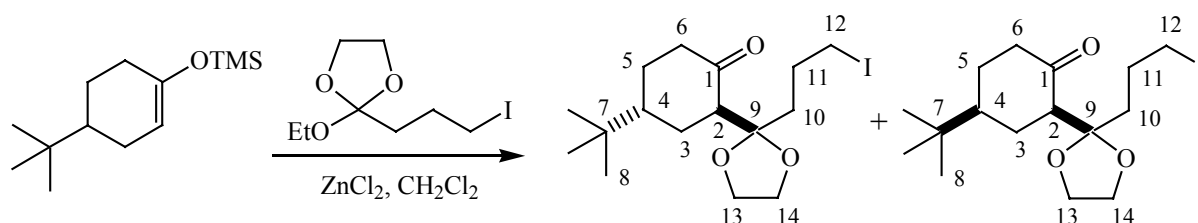
Dans un monocol de 25 ml, 286 mg de dichlorure de zinc (2.1 mmol, 0.7 éq.) sont ajoutés à 1.03 g de 2-éthoxy-2-(3-iodo-propyl)-[1,3]dioxolane (3.6 mmol, 1.2 éq.) et à 673 mg de (3-but-3-ényl-cyclohex-1-ényloxy)-triméthyl-silane (3 mmol, 1 éq.) dissous dans 9 ml de dichlorométhane. Après 5 heures d'agitation à température ambiante, 15 ml d'une solution aqueuse saturée en bicarbonate de sodium sont additionnés à la réaction. Après décantation, la phase organique est extraite par 2 x 15 ml de dichlorométhane, séchée sur sulfate de magnésium et filtrée. Le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Le composé est purifié par chromatographie éclairée sur gel de silice avec comme éluant un mélange éther de pétrole/acétate d'éthyle (9/1) ($R_f=0.28$). Le produit ainsi obtenu avec un rendement de 52 % est une huile incolore.

Formule brute :	C ₁₆ H ₂₅ IO ₃	Poids moléculaire :	392,27	R.N. :	240420-68-2
-----------------	---	---------------------	--------	--------	-------------

RMN ¹ H (200 MHz)					RMN ¹³ C (50 MHz)		
δ (ppm)	Multipl.	J (Hz)	Int.	Attrib.	δ (ppm)	Phase	Attrib.
5.77	ddt	17, 10 et 6.5	1H	9	212.4	+	1
5.06-4.93	m		2H	10	138.2	-	9
3.99	s		4H	15 et 16	114.8	+	10
3.24-3.11	m		2H	14	110.9	+	11
2.65-2.54	m		1H	6_{ax.}	65.1	+	15 et 16
2.51	s		1H	2	64.9	+	
2.34-1.65	m		11H	3, 4_{ax.}, 5, 6_{eq.}, 8, 12 et 13	61.4	-	2
					41.4	+	6
					37.8	+	12
1.50-1.22	m		3H	4_{eq.} et 7	35.9	-	3
					33.5	+	7
					31.3	+	8
					28.0	+	13
					25.9	+	4
					22.3	+	5
					6.6	+	14

IR (Film, cm⁻¹): 3075 (=C-H), 2927 et 2888 (C-H), 1701 (C=O), 1640, 1447, 1312,

X.2.3.7. 4-tert-Butyl-2-[2-(3-iodo-propyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]-cyclohexanone (492) et (493)



Dans un monocol de 25 ml, 0.286 g de dichlorure de zinc (2.1 mmol, 0.7 éq.) sont ajoutés à 1.03 g de 2-éthoxy-2-(3-iodo-propyl)-[1,3]dioxolane (3.6 mmol, 1.2 éq.) et à 679 mg de (4-tert-butyl-cyclohex-1-ényloxy)-triméthyl-silane (3 mmol, 1 éq.) dissous dans 9 ml de dichlorométhane. Après 11 heures d'agitation à température ambiante, 10 ml d'une solution aqueuse saturée en bicarbonate de sodium est additionnée à la réaction. Après décantation, la phase organique est extraite par 2 x 10 ml de dichlorométhane, séchée sur sulfate de magnésium et filtrée. Le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Les composés sont purifiés par chromatographie éclairée sur gel de silice avec comme éluant un mélange éther de pétrole/acétate d'éthyle (9/1) et dont le rapport frontal est de 0.33 pour le *trans* et de 0.16 pour le *cis*. Le *trans* β-cétocétal obtenu avec un rendement de 34.5 % est un

liquide incolore tandis que le *cis* β -cétocétal est un solide blanc isolé avec un rendement de 22.5 %.

Formule brute :	$C_{16}H_{27}IO_3$	Poids moléculaire :	394,29
-----------------	--------------------	---------------------	--------

<i>Trans</i> (492)							
RMN 1H (200 MHz)					RMN ^{13}C (50 MHz)		
δ (ppm)	Multipl.	<i>J</i> (Hz)	Int.	Attrib.	δ (ppm)	Phase	Attrib.
4.00-3.98	m		4H	13 et 14	212.5	+	1
3.33-3.13	m		2H	12	111.1	+	9
2.73	d	4.6	1H	2	65.3	+	13 et 14
2.69-2.34	m		2H	6	64.9	+	
2.24-1.26	m		9H	3, 4, 5, 10 et 11	54.6	-	2
					41.8	-	4
0.90	s		9H	8	41.4	+	6
					37.6	+	7
					32.4	+	10
					28.0	+	3 et 5
					27.6	+	
					27.3	+	11
					27.4	-	8
					6.7	+	12

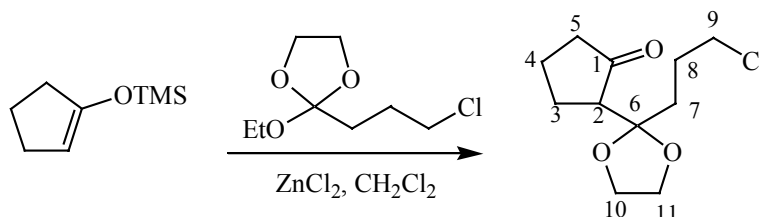
IR (Film, cm^{-1}):	2959 et 2870 (C-H), 1706 (C=O), 1479, 1445, 1158, 1063
Masse (CI+) <i>m/z</i> (intensités relatives)	393 $[M]^+$ (1%), 267 $[M-I]^+$ (13%), 241 $[M-C_{10}H_{17}O]^+$ (100%), 225 $[M-C_3H_6I]^+$ (32%)

<i>Cis</i> (493)							
RMN 1H (200 MHz)					RMN ^{13}C (50 MHz)		
δ (ppm)	Multipl.	<i>J</i> (Hz)	Int.	Attrib.	δ (ppm)	Phase	Attrib.
3.91	s		4H	13 et 14	210.0	+	1
3.23	td	7.3 et 2.3	2H	12	110.5	+	9
2.73	dd	12.8 et 4.9	1H	2	65.5	+	13 et 14
2.45-1.79	m		7H	3, 4, 5, 6,	65.4	+	
					56.2	-	2
1.58-1.32	m		4H	11 et 10	46.9	-	4
0.90	s		9H	8	42.4	+	6
					32.8	+	7
					32.6	+	10
					29.7	+	3 et 5
					28.4	+	
					27.9	+	11
					27.6	-	8
					6.5	+	12

IR (Film, cm⁻¹):	2960 et 2872 (C-H), 1717 (C=O), 1448, 1366, 1122, 1053
Masse (CI+) m/z (intensités relatives)	393 [M] ⁺ (1%), 267 [M-I] ⁺ (24%), 241 [M-C ₁₀ H ₁₇ O] ⁺ (100%), 225 [M-C ₃ H ₆ I] ⁺ (25%)

X.2.4. Produits de condensation avec l'orthoester chloré à quatre carbones

X.2.4.1. 2-[2-(3-Chloro-propyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]-cyclopentanone (414)



Dans un monocol de 100 ml, 1.8 g de dichlorure de zinc (13.2 mmol, 0.7 éq.) sont ajoutés à 4.25 g de 2-éthoxy-2-(3-chloro-propyl)-[1,3]dioxolane (23 mmol, 1.2 éq.) et à 3 g de (cyclopent-1-ényloxy)-triméthyl-silane (19.2 mmol, 1 éq.) dissous dans 50 ml de dichlorométhane. Après 4 heures d'agitation à température ambiante, 35 ml d'une solution aqueuse saturée en bicarbonate de sodium sont additionnés à la réaction. Après décantation, la phase organique est extraite par 2 x 35 ml de dichlorométhane, séchée sur sulfate de magnésium et filtrée. Le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Le composé est purifié par chromatographie éclairée sur gel de silice avec comme éluant un mélange éther de pétrole/acétate d'éthyle (7/3) ($R_f=0.32$). Le produit ainsi obtenu avec un rendement de 79 % est une huile incolore.

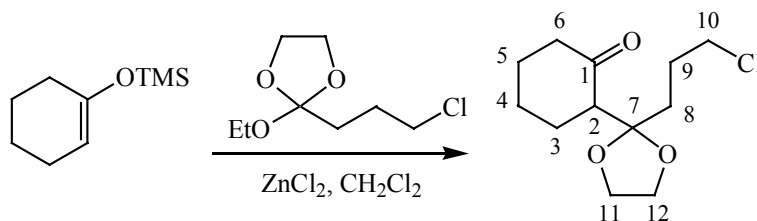
Formule brute :	C ₁₁ H ₁₇ ClO ₃	Poids moléculaire :	232,70
-----------------	--	---------------------	--------

RMN ¹ H (300 MHz)					RMN ¹³ C (50 MHz)		
δ (ppm)	Multipl.	J (Hz)	Int.	Attrib.	δ (ppm)	Phase	Attrib.
4.06-3.95	m		4H	10 et 11	216.6	+	1
3.59-3.55	m		2H	9	111.3	+	6
2.53	t	8.3	1H	2	65.6	+	10 et 11
2.28-2.13	m		4H	3 et 5	65.4	+	
2.06-1.73	m		6H	4, 7 et 8	53.8	-	2
					45.0	+	9
					39.8	+	5
					33.5	+	7
					27.2	+	3 et 8
					25.7	+	
					20.2	+	4

IR (Film, cm⁻¹):	2965 (C-H), 1738 (C=O), 1446, 1149, 1043
------------------------------------	--

Masse (IE) m/z (intensités relatives)	155 $[M-C_3H_6Cl]^+$ (100%), 151 (40%), 149 (88%) $[M-C_5H_7O]^+$, 83 $[C_5H_7O]^+$ (10%)
Analyse élémentaire	Calculée : C : 67.23 %, H : 8.19 % Trouvée : C : 67.32 %, H : 8.22 %

X.2.4.2. 2-[2-(3-Chloro-propyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]-cyclohexanone (398)



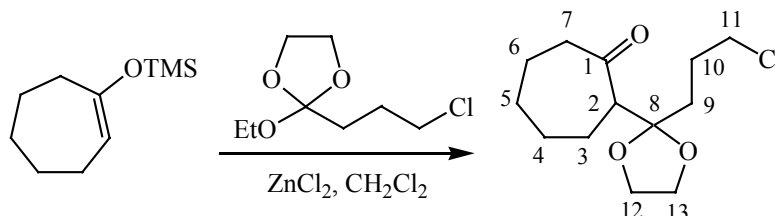
Dans un monocol de 100 ml, 1.2 g de dichlorure de zinc (8.2 mmol, 0.7 éq.) sont ajoutés à 2.5 g de 2-éthoxy-2-(3-chloro-propyl)-[1,3]dioxolane (12.9 mmol, 1.1 éq.) et à 2 g de (cyclohex-1-ényloxy)-triméthyl-silane (11.7 mmol, 1 éq.) dissous dans 30 ml de dichlorométhane. Après 4 heures d'agitation à température ambiante, 20 ml d'une solution aqueuse saturée en bicarbonate de sodium sont additionnés à la réaction. Après décantation, la phase organique est extraite par 2 x 30 ml de dichlorométhane, séchée sur sulfate de magnésium et filtrée. Le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Le composé est purifié par chromatographie éclairée sur gel de silice avec comme éluant un mélange éther de pétrole/acétate d'éthyle (7/3) ($R_f=0.33$). Le produit ainsi obtenu avec un rendement de 78 % est une huile incolore.

Formule brute :	$C_{12}H_{19}ClO_3$	Poids moléculaire :	246,73
-----------------	---------------------	---------------------	--------

RMN 1H (200 MHz)					RMN ^{13}C (50 MHz)		
δ (ppm)	Multipl.	J (Hz)	Int.	Attrib.	δ (ppm)	Phase	Attrib.
3.99	s large		4H	11 et 12	209.9	+	1
3.55	td	5.8 et 2.2	2H	10	110.5	+	7
2.78-2.68	m		1H	2	65.2	+	11 et 12
2.50-2.30	m		2H	6	56.7	-	2
2.28-1.64	m		10H	3, 4, 5, 8 et 9	45.0	+	10
					42.9	+	6
					32.9	+	8
					28.6	+	4, 5 et 9
					27.7	+	
					26.7	+	
					24.4	+	3

IR (Film, cm⁻¹):	2942 (C-H), 1715 (C=O), 1448, 1314, 1052
Masse (CI+) m/z (intensités relatives)	245 [M-H] ⁺ (3%), 211 [M-Cl] ⁺ (24%), 170 [M-C ₃ H ₆ Cl] ⁺ (24%), 151 (32%), 149 [M-C ₆ H ₉ O] ⁺
Analyse élémentaire	Calculée : C : 58.42 %, H : 7.76 % Trouvée : C : 58.18 %, H : 7.89 %

X.2.4.3. 2-[2-(3-Chloro-propyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]-cycloheptanone (415)



Dans un monocol de 25 ml, 477 mg de dichlorure de zinc (3.5 mmol, 0.7 éq.) sont ajoutés à 1.28 g de 2-éthoxy-2-(3-chloro-propyl)-[1,3]dioxolane (6.6 mmol, 1.3 éq.) et à 921 mg de (cyclohept-1-ényloxy)-triméthyl-silane (5 mmol, 1 éq.) dissous dans 12.5 ml de dichlorométhane. Après 5 heures d'agitation à température ambiante, 15 ml d'une solution aqueuse saturée en bicarbonate de sodium sont additionnés à la réaction. Après décantation, la phase organique est extraite par 2 x 15 ml de dichlorométhane, séchée sur sulfate de magnésium et filtrée. Le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Le composé est purifié par chromatographie éclairée sur gel de silice avec comme éluant un mélange éther de pétrole/acétate d'éthyle (85/25) ($R_f=0.29$). Le produit ainsi obtenu avec un rendement de 60 % est une huile incolore.

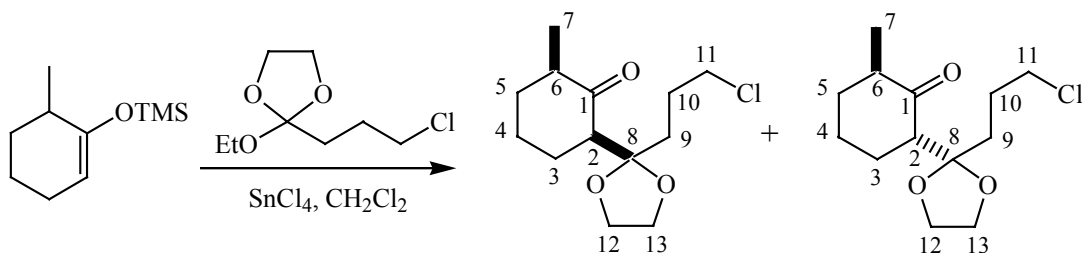
Formule brute :	C ₁₃ H ₂₁ ClO ₃	Poids moléculaire :	260,76
-----------------	--	---------------------	--------

RMN ¹ H (200 MHz)					RMN ¹³ C (50 MHz)		
δ (ppm)	Multipl.	J (Hz)	Int.	Attrib.	δ (ppm)	Phase	Attrib.
3.97	s		4H	12 et 13	213.7	+	1
3.55	t	4	2H	11	111.2	+	8
2.83-2.68	m		2H	2 et 7_{ax.}	65.5	+	12 et 13
2.45-2.38	m		1H	7_{éq.}	65.2	+	
1.92-1.04	m		12H	3, 4, 5, 6, 9 et 10	59.5	-	2
					44.9	+	11
					43.1	+	7
					33.3	+	9
					30.0	+	5
					27.4	+	3, 4, 6 et 10
					26.6	+	
					26.1	+	
					25.3	+	

IR (Film, cm⁻¹):	2929 et 2855 (C-H), 1701 (C=O), 1444, 1314, 1112, 1047
------------------------------------	--

Masse (CI+) m/z (intensités relatives)	261 $[M+H]^+$ (14%), 225 $[M-Cl]^+$ (16%), 183 (34%), 151 (33%), 149 $[M-C_7H_{11}O]^+$ (100%)
Analyse élémentaire	Calculée : C :59.88 % , H :8.12 % Trouvée : C :59.94 % , H :8.32 %

X.2.4.4. 2-[2-(3-Chloro-propyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]-6-méthyl-cyclohexanone (453) et (454)

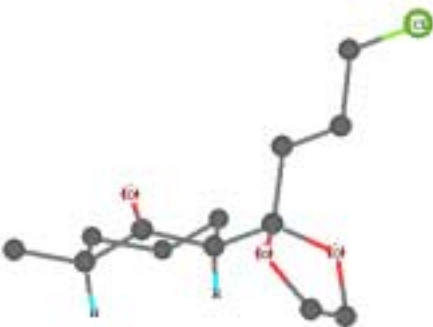


Dans un ballon de 500 ml à -78°C , 20 ml de tétrachlorure d'étain (1M dans le dichlorométhane, 20 mmol, 1 éq.) sont ajoutés goutte-à-goutte à 4.6 g de triméthyl-(6-méthyl-cyclohex-1-ényloxy)-silane (25 mmol, 1.2 éq.) et à 4 g de 2-éthoxy-2-(3-chloropropyl)-[1,3]dioxolane (20 mmol, 1. éq.) dissous dans 250 ml de dichlorométhane. Après 5 minutes, la solution devient légèrement blanche. On laisse la solution revenir doucement à température ambiante. Dès que cette température a été atteinte, 150 ml d'une solution aqueuse saturée en bicarbonate de sodium sont additionnés. Après décantation, la phase organique est extraite par 2 x 200 ml de dichlorométhane, séchée sur sulfate de magnésium et filtrée. Le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Les composés sont purifiés par chromatographie éclairée sur gel de silice avec comme éluant un mélange éther de pétrole/acétate d'éthyle (7/3) et dont le rapport frontal est de 0.50 pour le *trans* et de 0.38 pour le *cis*. Le *trans* β -cétocétal obtenu avec un rendement de 40 % est un liquide incolore tandis que le *cis* β -cétocétal est un solide blanc isolé avec un rendement de 30 %. La stéréochimie *cis* fût déterminée par diffraction des rayons X

Formule brute : $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{ClO}_3$ Poids moléculaire : 260,76

<i>Cis (453)</i>							
RMN ^1H (200 MHz)					RMN ^{13}C (50 MHz)		
δ (ppm)	Multipl.	J (Hz)	Int.	Attrib.	δ (ppm)	Phase	Attrib.
3.97-3.94	m		4H	12 et 13	211.1	+	1
3.54	dt	6.7 et 2.7	2H	11	110.7	+	8
2.68	ddd	13.4, 4.6 et 1.1	1H	2	65.5	+	12 et 13
2.43-2.05	m		5H	6, 9 et 10	57.4	-	2
1.94-1.58	m		5H	3, 5_{eq.}, 4	46.2	-	6
1.45	td	12.6 et 4	1H	5_{ax.}	45.3	+	11
0.99	d	6.4	3H	7	37.5	+	5
					32.7	+	9
					30.3	+	10
					26.7	+	3 et 4
					25.4	+	
					14.3	-	7

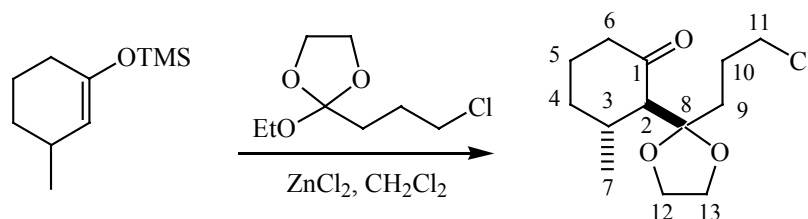
IR (KBr, cm^{-1}): 2933 (C-H), 1716 (C=O), 1449, 1376, 1315, 1123

Masse (CI+) m/z (intensités relatives)	261 $[M+H]^+$ (5%), 225 $[M-Cl]^+$ (50%), 151 (30%), 149 $[M-C_7H_{10}O]^+$ (100%), 113 (22%)
R.X. :	

<i>Trans (454)</i>							
RMN 1H (200 MHz)					RMN ^{13}C (50 MHz)		
δ (ppm)	Multipl.	J (Hz)	Int.	Attrib.	δ (ppm)	Phase	Attrib.
3.97	s large		4H	12 et 13	213.8	+	1
3.55-3.46	m		2H	11	111.0	+	8
2.77-2.72	m		2H	2 et 6	65.2	+	12 et 13
2.00-1.60	m		10H	3, 4, 5, 9 et 10	65.1	+	
1.01	d	6.6	3H	7	55.1	-	2
					45.0	+	11
					44.3	-	6
					35.2	+	5
					34.0	+	9
					27.5	+	10
					27.0	+	3 et 4
					21.4	+	
					15.1	-	7

IR (Film, cm^{-1}):	2962 (C-H), 1702 (C=O), 1446, 1312, 1197, 1106, 1047
Masse (CI+) m/z (intensités relatives)	261 $[M+H]^+$ (5%), 225 $[M-Cl]^+$ (15%), 151 (10%), 149 $[M-C_7H_{10}O]^+$ (22%), 113 $[C_7H_{10}O]^+$ (100%)
Analyse élémentaire	Calculée : C : 59.88% , H : 8.12% Trouvée : C : 59.83% , H : 8.08%

X.2.4.5. 2-[2-(3-Chloro-propyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]-3-méthyl-cyclohexanone
(482)



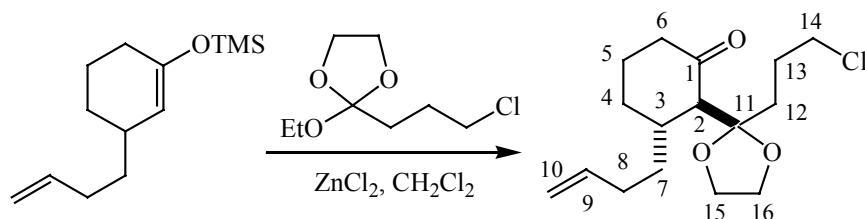
Dans un monocol de 250 ml, 2.6 g de dichlorure de zinc (19 mmol, 0.7 éq.) sont ajoutés à 5.8 g de 2-éthoxy-2-(3-chloro-propyl)-[1,3]dioxolane (30 mmol, 1.1 éq.) et à 5 g de triméthyl-(3-méthyl-cyclohex-1-ényloxy)-silane (27 mmol, 1 éq.) dissous dans 100 ml de dichlorométhane. Après huit heures d'agitation à température ambiante, 100 ml d'une solution aqueuse saturée en bicarbonate de sodium sont additionnés à la réaction. Après décantation, la phase organique est extraite par 2 x 100 ml de dichlorométhane, séchée sur sulfate de magnésium et filtrée. Le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Le composé est purifié par chromatographie éclairée sur gel de silice avec comme éluant un mélange éther de pétrole/acétate d'éthyle (7/3) ($R_f=0.57$). Le produit ainsi obtenu avec un rendement de 71 % est une huile incolore.

Formule brute :	$C_{13}H_{21}ClO_3$	Poids moléculaire :	260,76
-----------------	---------------------	---------------------	--------

RMN 1H (300 MHz)					RMN ^{13}C (50 MHz)		
δ (ppm)	Multipl.	J (Hz)	Int.	Attrib.	δ (ppm)	Phase	Attrib.
3.98	s large		4H	12 et 13	212.3	+	1
3.60-3.47	m		2H	11	110.9	+	8
2.57	ddd	13.5, 9.5 et 7.6	1H	6_{ax.}	65.0	+	12 et 13
2.46	d	2.8	1H	2	64.8	+	
2.39-2.28	m		3H	9 et 6_{éq.}	62.8	-	2
2.10-1.73	m		7H	3, 4, 5 et 10	45.0	+	11
1.00	d	7.1	3H	7	41.4	+	6
					33.9	+	9
					32.2	-	3
					29.2	+	4 et 10
					26.9	+	
					22.7	+	5
					20.9	-	7

IR (Film, cm^{-1}):	2957, 2928 et 2874 (C-H), 1702 (C=O), 1446, 1230, 1047, 952
Masse (CI+) m/z (intensités relatives)	261 $[M+H]^+$ (10%), 225 $[M-Cl]^+$ (12%), 151 (14%), 149 $[M-C_7H_{10}O]^+$ (36%), 113 $[C_7H_{10}O]^+$ (92%), 106 (36%), 104 (100%)
Analyse élémentaire	Calculée : C : 59.88% , H : 8.12% Trouvée : C : 59.45% , H : 8.33%

X.2.4.6. 3-But-3-ényl-2-[2-(3-chloro-propyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]-cyclohexanone (480)



Dans un monocol de 50 ml, 0.81 g de dichlorure de zinc (5.9 mmol, 0.7 éq.) sont ajoutés à 1.66 g de 2-éthoxy-2-(3-chloro-propyl)-[1,3]dioxolane (8.5 mmol, 1 éq.) et à 2.1 g de (3-but-3-ényl-cyclohex-1-ényloxy)-triméthyl-silane (9.4 mmol, 1.1 éq.) dissous dans 30 ml de dichlorométhane. Après 5 heures d'agitation à température ambiante, 20 ml d'une solution aqueuse saturée en bicarbonate de sodium sont additionnés à la réaction. Après décantation, la phase organique est extraite par 2 x 20 ml de dichlorométhane, séchée sur sulfate de magnésium et filtrée. Le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Le composé est purifié par chromatographie éclairée sur gel de silice avec comme éluant un mélange éther de pétrole/acétate d'éthyle (7/3) ($R_f=0.52$). Le produit ainsi obtenu avec un rendement de 70 % est une huile incolore.

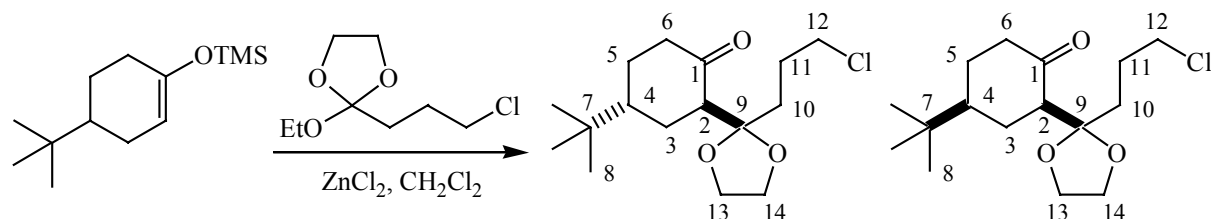
Formule brute :	$C_{16}H_{25}ClO_3$	Poids moléculaire :	300,82
-----------------	---------------------	---------------------	--------

RMN 1H (200 MHz)					RMN ^{13}C (50 MHz)		
δ (ppm)	Multipl.	J (Hz)	Int.	Attrib.	δ (ppm)	Phase	Attrib.
5.77	ddt	16.9, 10.1 et 6.5	1H	9	212.7	+	1
5.05-4.93	m		2H	10	138.2	-	9
3.99	s		4H	15 et 16	114.9	+	10
3.72-3.44	m		2H	14	111.1	+	11
2.70-2.58	m		1H	6_{ax.}	65.1	+	15 et 16
2.54	s		1H	2	64.9	+	
2.38-1.64	m		11H	3, 4_{éq.}, 5, 6_{éq.}, 8, 12 et 13	61.3	-	2
					45.0	+	14
					41.4	+	6
					35.8	-	3
1.52-1.22	m		3H	4_{ax.} et 7	34.3	+	12
					33.2	+	7
					31.2	+	8
					27.1	+	13
					25.7	+	4
					22.3	+	5

IR (Film, cm^{-1}):	3077 (=C-H), 2932 (C-H), 1702 (C=O), 1641, 1448, 1314, 1117, 1049
Masse (CI+) m/z (intensités relatives)	301 $[M+H]^+$ (1%), 265 $[M-Cl]^+$ (6%), 151 (40%), 149 $[M-C_{10}H_{15}O]^+$ (100%), 113 (14%)

Analyse élémentaire	Calculée : C : 63.88 % , H : 8.38 % Trouvée : C : 63.84 % , H : 8.40 %
----------------------------	---

X.2.4.7. 4-tert-Butyl-2-[2-(3-chloro-propyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]-cyclohexanone (494) et (495)



Dans un monocol de 100 ml, 1.9 g de dichlorure de zinc (14 mmol, 0.7 éq.) sont ajoutés à 4.07 g de 2-éthoxy-2-(3-chloro-propyl)-[1,3]dioxolane (22 mmol, 1.1 éq.) et à 4.52 g de (4-tert-butyl-cyclohex-1-ényloxy)-triméthyl-silane (19.9 mmol, 1 éq.) dissous dans 50 ml de dichlorométhane. Après 14 heures d'agitation à température ambiante, 30 ml d'une solution aqueuse saturée en bicarbonate de sodium sont additionnés à la réaction. Après décantation, la phase organique est extraite par 2 x 30 ml de dichlorométhane, séchée sur sulfate de magnésium et filtrée. Le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Les composés sont purifiés par chromatographie éclairée sur gel de silice avec comme éluant un mélange éther de pétrole/acétate d'éthyle (9/1) et dont le rapport frontal est de 0.52 pour le *trans* et de 0.36 pour le *cis*. Le *trans* β-cétocétal obtenu avec un rendement de 41 % est une huile incolore tandis que le *cis* β-cétocétal est un solide blanc isolé avec un rendement de 38 %.

Formule brute :	$C_{16}H_{27}ClO_3$	Poids moléculaire :	302,84
-----------------	---------------------	---------------------	--------

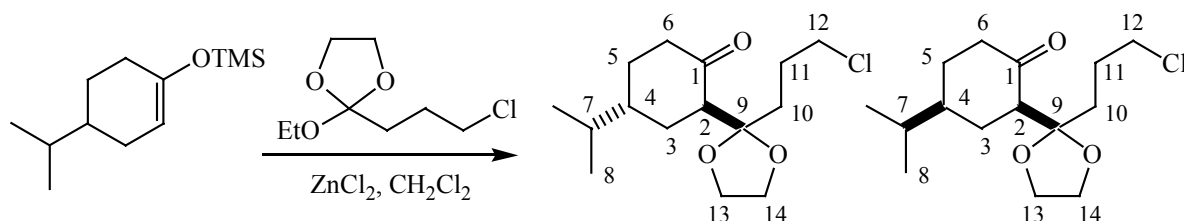
<i>Trans (494)</i>							
RMN 1H (200 MHz)					RMN ^{13}C (50 MHz)		
δ (ppm)	Multipl.	<i>J</i> (Hz)	Int.	Attrib.	δ (ppm)	Phase	Attrib.
4.00-3.98	m		4H	13 et 14	213.4	+	1
3.58-3.49	m		2H	12	111.3	+	9
2.74	d	6.6	1H	2	65.3	+	13 et 14
2.60	td	14.6 et 5.9	1H	6_{ax.}	64.9	+	
2.38	dt	14.6 et 4.2	1H	6_{éq.}	54.5	-	2
2.24-1.38	m		9H	3, 4, 5, 10 et 11	44.9	+	12
					41.9	-	4
0.90	s		9H	8	41.4	+	6
					34.1	+	7
					32.4	+	10
					27.5	+	3 et 5
					27.3	+	
					27.2	+	11
					27.1	-	8

IR (Film, cm^{-1}):	2961 et 2891 (C-H), 1707 (C=O), 1479, 1446, 1159, 1051
Masse (EI) m/z (intensités relatives)	302 $[M]^{+o}$ (0.5%), 225 $[M-C_3H_6Cl]^+$ (8%), 151 (6%), 149 $[M-C_7H_{10}O]^+$ (15%), 107 (32%), 105 $[M-C_4H_6ClO]^+$ (100%)
H.R.M.S. (CI+, $[M]^{+o}$) pour $C_{16}H_{27}ClO_3$	Calculée: 302.1649 Trouvée: 302.1651

<i>Cis (495)</i>							
RMN 1H (200 MHz)					RMN ^{13}C (50 MHz)		
δ (ppm)	Multipl.	<i>J</i> (Hz)	Int.	Attrib.	δ (ppm)	Phase	Attrib.
3.95	s		4H	13 et 14	210.0	+	1
3.53	td	6.6 et 2	2H	12	110.7	+	9
2.68	dd	8.8 et 4.8	1H	2	65.5	+	13 et 14
2.41-2.08	m		4H	3_{éq.}, 5_{éq.} et 6	65.4	+	
					56.2	-	2
1.95-1.79	m		4H	10 et 11	46.9	-	4
1.58-1.32	m		3H	3_{ax.}, 4 et 5_{ax.}	45.1	+	12
					42.4	+	6
0.90	s		9H	8	32.8	+	7
					32.6	+	10
					29.8	+	5
					28.4	+	3
					27.6	-	8
					26.8	+	11

IR (KBr, cm⁻¹):	2961 et 2872 (C-H), 1717 (C=O), 1478, 1446, 1123, 1054
Masse (EI) <i>m/z</i> (intensités relatives)	302 [M] ⁺ (1%), 225 [M-C ₃ H ₆ Cl] ⁺ (100%), 151 (24%), 149 [M-C ₇ H ₁₀ O] ⁺ (79%), 105 [M-C ₄ H ₆ ClO] ⁺ (6%)
Analyse élémentaire	Calculée : C : 63.46 % , H : 8.99 % Trouvée : C : 63.45 % , H : 8.97 %

X.2.4.8. 2-[2-(3-Chloro-propyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]-4-isopropyl-cyclohexanone (561) et (562)



Dans un monocol de 100 ml, 0.97 g de dichlorure de zinc (7.1 mmol, 0.6 éq.) sont ajoutés à 2.75 g de 2-éthoxy-2-(3-chloro-propyl)-[1,3]dioxolane (14.1 mmol, 1.2 éq.) et à 2.45 g de (4-isopropyl-cyclohex-1-ényloxy)-triméthyl-silane (11.5 mmol, 1.2 éq.) dissous dans 60 ml de dichlorométhane. Après 7 heures d'agitation à température ambiante, 30 ml d'une solution aqueuse saturée en bicarbonate de sodium sont additionnés à la réaction. Après décantation, la phase organique est extraite par 2 x 50 ml de dichlorométhane, séchée sur sulfate de magnésium et filtrée. Le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Les composés sont purifiés par chromatographie éclairée sur gel de silice avec comme éluant un mélange éther de pétrole/acétate d'éthyle (85/15) et dont le rapport frontal est de 0.50 pour le *trans* et de 0.31 pour le *cis*. Le *trans* β-cétocétal obtenu avec un rendement de 45 % est une huile incolore tandis que le *cis* β-cétocétal est un solide blanc isolé avec un rendement de 28 %.

Formule brute :	C ₁₅ H ₂₅ ClO ₃	Poids moléculaire :	288,81
-----------------	--	---------------------	--------

<i>Trans (561)</i>							
RMN ¹ H (200 MHz)					RMN ¹³ C (50 MHz)		
δ (ppm)	Multipl.	J (Hz)	Int.	Attrib.	δ (ppm)	Phase	Attrib.
3.99	m		4H	13 et 14	212.1	+	1
3.59-3.49	m		2H	12	111.3	+	9
2.73	t	5.2	1H	2	65.4	+	13 et 14
2.59-2.49	m		2H	4 et 6_{ax.}	65.0	+	
2.39	dt	13 et 4	1H	6_{éq.}	54.4	-	2
2.12-1.49	m		9H	3, 5, 7, 10 et 11	45.0	+	12
					41.0	+	6
0.93	d	6.7	6H	8	38.5	-	4
					34.0	+	10
					31.5	-	7
					30.1	+	3 et 5
					29.8	+	
					27.1	+	11
					20.2	-	8
					20.0	-	

IR (Film, cm⁻¹):	2959 et 2874 (C-H), 1715 (C=O), 1461, 1445, 1163, 1050
Masse (CI+) m/z (intensités relatives)	289 [M+H] ⁺ (2%), 253 [M-Cl] ⁺ (15%), 151 (46%), 149 [M-C ₇ H ₁₁ O] ⁺ (100%), 113 (23%)

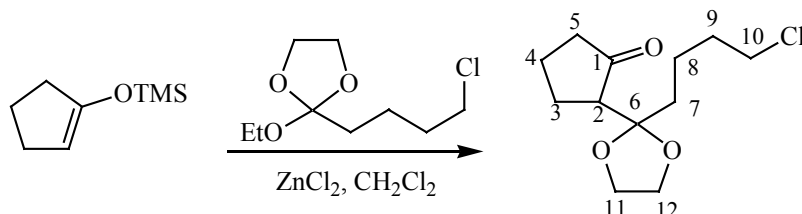
<i>Cis (562)</i>							
RMN ¹ H (200 MHz)					RMN ¹³ C (50 MHz)		
δ (ppm)	Multipl.	J (Hz)	Int.	Attrib.	δ (ppm)	Phase	Attrib.
3.99-3.94	m		4H	13 et 14	209.9	+	1
3.54	td	6.6 et 2.2	2H	12	110.6	+	9
2.73	dd	13 et 4.7	1H	2	65.5	+	13 et 14
2.39-1.31	m		11H	3, 4, 5, 6, 7, 10 et 11	65.4	+	
					56.1	-	2
					45.1	+	12
0.93	d	6.7	6H	8	43.0	-	4
					42.4	+	6
					32.2	-	7
					32.7	+	10
					32.0	+	3 et 5
					30.4	+	
					26.8	+	11
					20.0	-	8
					19.7	-	

IR (KBr, cm⁻¹):	2959 et 2874 (C-H), 1718 (C=O), 1446, 1367, 1133, 1052
-----------------------------------	--

Masse (CI+) m/z (intensités relatives)	289 $[M+H]^+$ (1%), 253 $[M-Cl]^+$ (18%), 211 $[M-C_3H_6Cl]^+$ (15%), 151 (34%), 149 $[M-C_7H_{11}O]^+$ (100%), 113 (18%)
--	---

X.2.5. Produits de condensation avec l'orthoester chloré à cinq carbones

X.2.5.1. 2-[2-(4-Chloro-butyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]-cyclopentanone (420)



Dans un monocol de 20 ml, 195 mg de dichlorure de zinc (2.8 mmol, 0.7 éq.) sont ajoutés à 1.08 g 2-(4-chloro-butyl)-2-éthoxy-[1,3]dioxolane (5.3 mmol, 1.3 éq.) et à 625 mg de (cyclopent-1-ényloxy)-triméthyl-silane (4 mmol, 1 éq.) dissous dans 10 ml de dichlorométhane. Après 4 heures d'agitation à température ambiante, 10 ml d'une solution aqueuse saturée en bicarbonate de sodium sont additionnés à la réaction. Après décantation, la phase organique est extraite par 3 x 10 ml de dichlorométhane, séchée sur sulfate de magnésium et filtrée. Le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Le composé est purifié par chromatographie éclairée sur gel de silice avec comme éluant un mélange éther de pétrole/acétate d'éthyle (8/2) ($R_f=0.30$). Le produit ainsi obtenu avec un rendement de 67 % est une huile incolore.

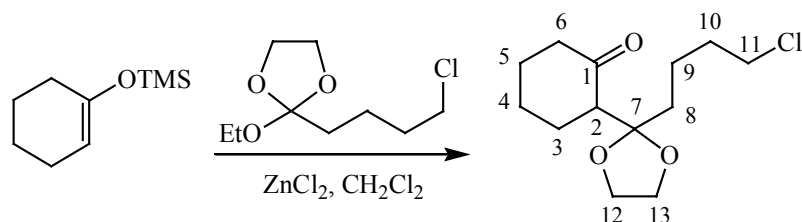
Formule brute :	$C_{12}H_{19}ClO_3$	Poids moléculaire :	246,73
-----------------	---------------------	---------------------	--------

RMN 1H (200 MHz)					RMN ^{13}C (50 MHz)		
δ (ppm)	Multipl.	J (Hz)	Int.	Attrib.	δ (ppm)	Phase	Attrib.
4.04-3.92	m		4H	11 et 12	216.7	+	1
3.54	t	6.6	2H	10	111.6	+	6
2.53	t	8.9	1H	2	65.6	+	11 et 12
2.30-1.41	m		12H	3, 4, 5, 7, 8 et 9	65.0	+	
					53.8	-	2
					44.8	+	10
					39.8	+	5
					35.5	+	7
					32.6	+	9
					25.7	+	3
					21.2	+	8
					20.2	+	4

IR (Film, cm^{-1}):	2961 et 2985 (C-H), 1741 (C=O), 1453, 1288, 1108
Masse (CI+) m/z (intensités relatives)	247 $[M+H]^+$ (0.5%), 211 $[M-Cl]^+$ (4%), 165 (40%), 163 $[M-C_5H_7O]^+$ (100%), 120 (45%), 118 (97%), 82 (42%)

Analyse élémentaire	Calculée : C : 58.42 % , H : 7.76 % Trouvée : C : 58.43% , H : 7.91%
----------------------------	---

X.2.5.2. 2-[2-(4-Chloro-butyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]-cyclohexanone (421)



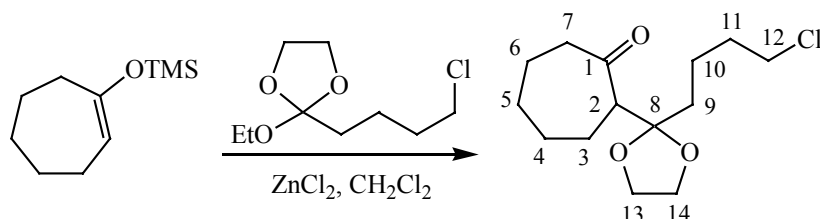
Dans un monocol de 20 ml, 194 mg de dichlorure de zinc (2.8 mmol, 0.7 éq.) sont ajoutés à 1.08 g 2-(4-chloro-butyl)-2-éthoxy-[1,3]dioxolane (5.3 mmol, 1.3 éq.) et à 682 mg de (cyclohex-1-ényloxy)-triméthyl-silane (4 mmol, 1 éq.) dissous dans 10 ml de dichlorométhane. Après 5 heures d'agitation à température ambiante, 10 ml d'une solution aqueuse saturée en bicarbonate de sodium sont additionnés à la réaction. Après décantation, la phase organique est extraite par 3 x 10 ml de dichlorométhane, séchée sur sulfate de magnésium et filtrée. Le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Le composé est purifié par chromatographie éclairée sur gel de silice avec comme éluant un mélange éther de pétrole/acétate d'éthyle (8/2) ($R_f=0.33$). Le produit ainsi obtenu avec un rendement de 62 % est une huile incolore.

Formule brute :	$C_{13}H_{21}ClO_3$	Poids moléculaire :	260,76
-----------------	---------------------	---------------------	--------

RMN 1H (200 MHz)					RMN ^{13}C (50 MHz)		
δ (ppm)	Multipl.	J (Hz)	Int.	Attrib.	δ (ppm)	Phase	Attrib.
3.98-3.95	m		4H	12 et 13	210.4	+	1
3.53	t	6.5	2H	11	110.9	+	7
2.75-2.67	m		1H	2	65.4	+	12 et 13
2.49-1.39	m		14H	3, 4, 5, 6, 8, 9 et 10	65.3	+	
					56.8	-	2
					44.9	+	11
					43.1	+	6
					35.0	+	8
					32.7	+	10
					28.7	+	5
					27.9	+	4
					24.5	+	3
					20.8	+	9

IR (Film, cm⁻¹):	2941 et 2872 (C-H), 1716 (C=O), 1449, 1221, 1123
Masse (CI+) m/z (intensités relatives)	261 [M+H] ⁺ (2%), 225 [M-Cl] ⁺ (5%), 169 (26%) 165 (38%), 163 [M-C ₆ H ₉ O] ⁺ (100%), 127 (30%)
Analyse élémentaire	Calculée : C : 59.88 % , H : 8.12 % Trouvée : C : 59.42% , H : 8.15%

X.2.5.3. 2-[2-(4-Chloro-butyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]-cycloheptanone (422)



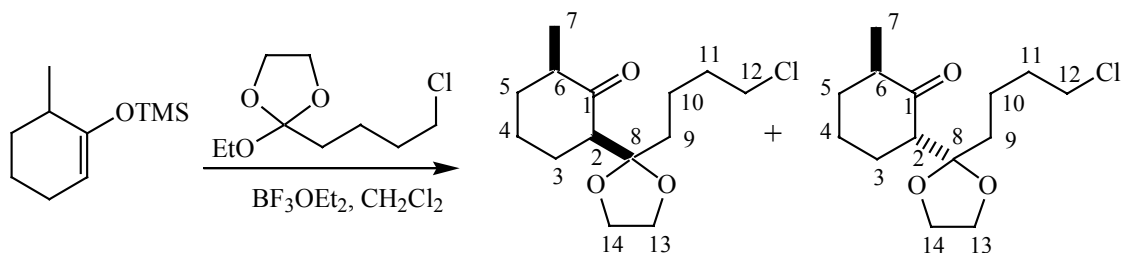
Dans un monocol de 20 ml, 194 mg de dichlorure de zinc (2.8 mmol, 0.7 éq.) sont ajoutés à 1.08 g 2-(4-chloro-butyl)-2-éthoxy-[1,3]dioxolane (5.3 mmol, 1.3 éq.) et à 737 mg de (cyclohept-1-ényloxy)-triméthyl-silane (4 mmol, 1 éq.) dissous dans 10 ml de dichlorométhane. Après 5 heures d'agitation à température ambiante, 10 ml d'une solution aqueuse saturée en bicarbonate de sodium sont additionnés à la réaction. Après décantation, la phase organique est extraite par 3 x 10 ml de dichlorométhane, séchée sur sulfate de magnésium et filtrée. Le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Le composé est purifié par chromatographie éclairée sur gel de silice avec comme éluant un mélange éther de pétrole/acétate d'éthyle (85/15) (R_f=0.34). Le produit ainsi obtenu avec un rendement de 70 % est une huile incolore.

Formule brute :	C ₁₄ H ₂₃ ClO ₃	Poids moléculaire :	274,78
-----------------	--	---------------------	--------

RMN ¹ H (200 MHz)					RMN ¹³ C (50 MHz)		
δ (ppm)	Multipl.	J (Hz)	Int.	Attrib.	δ (ppm)	Phase	Attrib.
3.96-3.94	m		4H	13 et 14	214.1	+	1
3.53	t	6.6	2H	12	111.5	+	8
2.84-2.66	m		1H	2	65.6	+	13 et 14
2.44-2.36	m		1H	7_{ax.}	65.2	+	
2.05-1.17	m		15H	3, 4, 5, 6, 7_{éq.}, 9, 10 et 11	59.1	-	2
					44.8	+	12
					43.0	+	7
					35.3	+	9
					32.6	+	11
					30.0	+	3, 4 et 5
					27.4	+	
					26.1	+	
					25.3	+	6
					20.8	+	10

IR (Film, cm⁻¹):	2932 et 2862 (C-H), 1701 (C=O), 1456, 1206, 1111
Masse (CI+) m/z (intensités relatives)	275 [M+H] ⁺ (3%), 239 [M-Cl] ⁺ (5%), 201 (11%), 183 (17%), 165 (40%), 163 [M-C ₇ H ₁₁ O] ⁺ (100%), 120 (37%), 118 (88%)
Analyse élémentaire	Calculée : C : 61.19 % , H : 8.44 % Trouvée : C : 60.64 % , H : 8.44 %

X.2.5.4. 2-[2-(4-Chloro-butyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]-6-méthyl-cyclohexanone (455) et (456)



Dans un ballon de 50 ml à -78°C , 2 ml de trifluoroborate (49 %, 16 mmol, 1.6 éq.) sont ajoutés goutte-à-goutte à 2.95 g de triméthyl-(6-méthyl-cyclohex-1-ényloxy)-silane (16 mmol, 1.6 éq.) et à 2.16 g de 2-(4-chloro-butyl)-2-éthoxy-[1,3]dioxolane (10.3 mmol, 1 éq.) dissous dans 20 ml de dichlorométhane. Après 5 minutes, la solution devient légèrement blanche. On laisse la solution revenir doucement à température ambiante sur une période de trois heures. Dès que cette température a été atteinte, 20 ml d'une solution aqueuse saturée en bicarbonate de sodium sont additionnés. Après décantation, la phase organique est extraite par 2 x 20 ml de dichlorométhane, séchée sur sulfate de magnésium et filtrée. Le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Les composés sont purifiés par chromatographie éclairée sur gel de silice avec comme éluant un mélange éther de pétrole/acétate d'éthyle (8/2) ($R_f=0.33$). Ceux-ci sont isolés en mélange avec un rendement de 46 % sous forme d'une huile incolore.

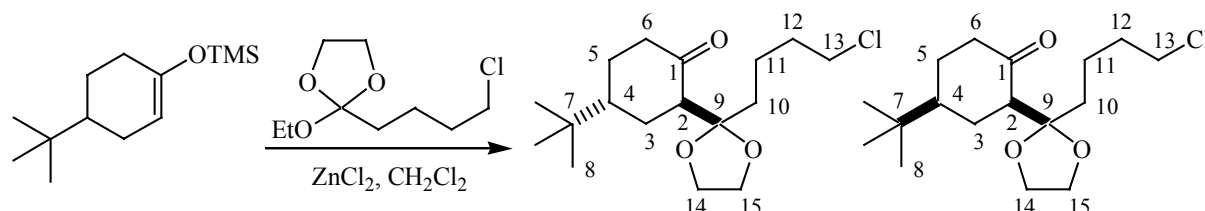
Formule brute :	$\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{ClO}_3$	Poids moléculaire :	274,78
-----------------	--	---------------------	--------

RMN ^1H (200 MHz)					RMN ^{13}C (50 MHz)		
δ (ppm)	Multipl.	J (Hz)	Int.	Attrib.	δ (ppm)	Phase	Attrib.
4.00-3.98	m		4H	13 et 14	213.6 et 210.7	+	1
3.52 et 3.50	t	6.7	2H	12	111.4 et 110.8	+	8
2.84-2.64	m		2H	2 et 6	65.5 , 65.3 et 65.2	+	13 et 14
2.12-1.38	m		12H	3, 4, 5, 9 10 et 11	57.4 et 55.3	-	2
					46.5 et 44.3	-	6
1.04 et 1.03	d	6.7	3H	7	44.9 et 44.7	+	12
					37.5 et 36.5	+	3, 4, 5, 9, 10 et 11
					35.3 et 34.6	+	
					32.7 et 32.6	+	
					30.1 et 27.5	+	
					25.4 et 21.5	+	
					21.1 et 20.7	+	7
					15.7 et 14.3	-	

IR (Film, cm^{-1}):	2957, 2933 et 2870 (C-H), 1740 et 1702 (C=O), 1458, 1107, 1055
-------------------------------	--

Masse (CI+) m/z (intensités relatives)	275 $[M+H]^+$ (1%), 239 $[M-Cl]^+$ (4%), 165 (38%), 163 $[M-C_7H_{11}O]^+$ (100%)
Analyse élémentaire	Calculée : C : 61.20%, H : 8.44 % Trouvée : C : 61.11%, H : 8.46 %

**X.2.5.5. 4-tert-Butyl-2-[2-(4-chloro-butyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]-cyclohexanone
(494) et (495)**



Dans un monocol de 50 ml, 0.761 g de dichlorure de zinc (5.6 mmol, 0.7 éq.) sont ajoutés à 2.16 g de 2-(4-chloro-butyl)-2-éthoxy-[1,3]dioxolane (10.3 mmol, 1.3 éq.) et à 1.8 g de (4-*tert*-butyl-cyclohex-1-ényloxy)-triméthyl-silane (8 mmol, 1 éq.) dissous dans 20 ml de dichlorométhane. Après 14 heures d'agitation à température ambiante, 20 ml d'une solution aqueuse saturée en bicarbonate de sodium sont additionnés à la réaction. Après décantation, la phase organique est extraite par 2 x 20 ml de dichlorométhane, séchée sur sulfate de magnésium et filtrée. Le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Les composés sont purifiés par chromatographie éclairée sur gel de silice avec comme éluant un mélange éther de pétrole/ acétate d'éthyle (9/1) et dont le rapport frontal est de 0.40 pour le *trans* et de 0.25 pour le *cis*. Le *trans* β -cétocétal obtenu avec un rendement de 28 % est une huile incolore tandis que le *cis* β -cétocétal est un solide blanc isolé avec un rendement de 16 %.

Formule brute :	C ₁₇ H ₂₉ ClO ₃	Poids moléculaire :	316,86
-----------------	--	---------------------	--------

<i>Trans (494)</i>							
RMN ¹ H (200 MHz)					RMN ¹³ C (50 MHz)		
δ (ppm)	Multipl.	J (Hz)	Int.	Attrib.	δ (ppm)	Phase	Attrib.
3.99	s		4H	14 et 15	212.9	+	1
3.52	t	6.4	2H	13	111.5	+	9
2.76	d	6	1H	2	65.4	+	14 et 15
2.56	dd	13.7 et 5.9	1H	6_{ax}	64.9	+	
2.42-2.32	m		2H	4 et 6_{eq}	54.5	-	2
2.24-1.40	m		10H	3, 5, 10 11 et 12	44.7	+	13
					41.9	-	4
0.90	s		9H	8	41.4	+	6
					36.3	+	10
					32.5	+	12
					32.4	+	7
					27.5	+	5
					27.4	-	8
					27.2	+	3
					21.1	+	11

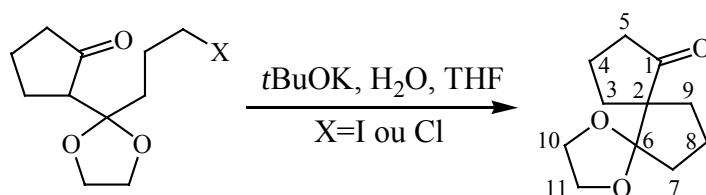
IR (Film, cm⁻¹):	2959 et 2871 (C-H), 1707 (C=O), 1479, 1446, 1366, 1159, 1056
Masse (CI+) m/z (intensités relatives)	317 [M] ⁺ (5%), 273 [M-C ₂ H ₃ O] ⁺ (8%), 165 (15%), 163 [M-C ₁₀ H ₁₇ O] ⁺ (100%), 119 (26%)
Analyse élémentaire	Calculée : C : 64.44 % , H : 9.23 % Trouvée : C : 63.76 % , H : 9.23 %

<i>Cis (495)</i>							
RMN ¹ H (200 MHz)					RMN ¹³ C (50 MHz)		
δ (ppm)	Multipl.	J (Hz)	Int.	Attrib.	δ (ppm)	Phase	Attrib.
3.98-3.93	m		4H	14 et 15	210.1	+	1
3.53	t	6.6	2H	13	110.9	+	9
2.70	dd	13.1 et 4.8	1H	2	65.5	+	14 et 15
1.95-1.79	m		13H	3, 4, 5, 6, 10, 11 et 12	65.4	+	
					56.1	-	2
					46.9	-	4
0.93	s		9H	8	44.9	+	13
					42.4	+	6
					37.7	+	10
					32.7	+	12
					32.6	+	7
					29.7	+	5
					28.5	+	3
					27.6	-	8
					20.8	+	11

IR (KBr, cm⁻¹):	2957 et 2872 (C-H), 1716 (C=O), 1466, 1446, 1363, 1113, 1038
Masse (EI) <i>m/z</i> (intensités relatives)	317 [M] ⁺ (2%), 281 [M-Cl] ⁺ (8%), 165 (35%), 163 [M-C ₁₀ H ₁₇ O] ⁺ (100%), 127 (26%)
H.R.M.S (CI⁺, [M-H]⁺) pour C₁₇H₂₉ClO₃	Calculée: 315.1727 Trouvée: 315.1739

X.2.6. Spiroannélation

X.2.6.1. 1,4-Dioxa-dispiro[4.0.4.3]tridécan-7-one (416)



Au départ du β -cétocétaI iodé (412)

Dans un monocol de 50 ml, 630 mg de *tert*-butanolate de potassium (5.6 mmol, 1.4 éq.) sont ajoutés à 1.3 g de β -cétocétaI iodé (4 mmol, 1 éq.) et à 0.07 ml d'eau (4 mmol, 1 éq.) dissous dans 30 ml de tétrahydrofurane. Le mélange réactionnel chauffe légèrement et devient orange. Après 15 minutes d'agitation à température ambiante, 30 ml d'une solution aqueuse saturée en bicarbonate de sodium sont additionnés à la réaction. Après décantation, la phase organique est extraite par 3 x 30 ml de diéthyl éther, séchée sur sulfate de magnésium et filtrée. Le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Le composé est purifié par chromatographie éclair sur gel de silice avec comme éluant un mélange hexane / acétate d'éthyle (8/2) ($R_f=0.34$). Le produit ainsi obtenu avec un rendement de 85% est une huile incolore.

Au départ du β -cétocétaI chloré (414)

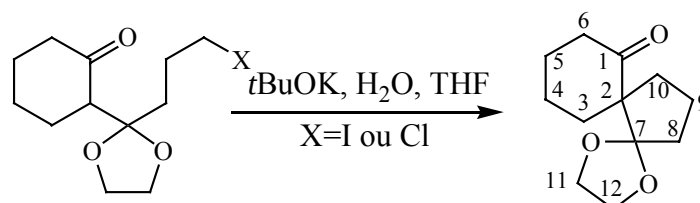
Dans un monocol de 100 ml, 600 mg de *tert*-butanolate de potassium (5.3 mmol, 1.2 éq.) sont ajoutés à 1 g β -cétocétaI chloré (4.3 mmol, 1 éq.) et à 0.08 ml d'eau (4.3 mmol, 1 éq.) dissous dans 30 ml de tétrahydrofurane. Le mélange réactionnel chauffe légèrement et devient jaune. Après 120 minutes d'agitation à température ambiante, 30 ml d'une solution aqueuse saturée en bicarbonate de sodium est additionnée à la réaction. Après décantation, la phase organique est extraite par 3 x 30 ml de diéthyl éther, séchée sur sulfate de magnésium et filtrée. Le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Le composé est purifié par chromatographie éclair sur gel de silice avec comme éluant un mélange hexane/acétate d'éthyle (8/2) ($R_f=0.34$). Le produit ainsi obtenu avec un rendement de 89% est une huile incolore.

Formule brute :	C ₁₁ H ₁₆ O ₃	Poids moléculaire :	196,24
-----------------	--	---------------------	--------

RMN ¹ H (200 MHz)					RMN ¹³ C (50 MHz)		
∂ (ppm)	Multipl.	J (Hz)	Int.	Attrib.	∂ (ppm)	Phase	Attrib.
3.97-3.89	m		4H	10 et 11	219.9	+	1
2.33-2.22	m		3H	4_{éq.}, 5	118.4	+	6
2.05-1.60	m		9H	3, 4_{ax.}, 7, 8 et 9	65.1	+	10 et 11
					64.3	+	
					59.6	+	2
					38.7	+	5
					34.7	+	7
					33.3	+	3
					31.9	+	9
					19.6	+	4 et 8
					19.4	+	

IR (Film, cm⁻¹):	2961 et 2883 (C-H), 1736 (C=O), 1326, 1242, 1036
Masse (EI) m/z (intensités relatives)	197 [M+H] ⁺ (16%), 196 [M] ⁺ (56%), 112 [M-C ₅ H ₈ O] ⁺ (34%), 99 (100%)
Analyse élémentaire	Calculée : C : 67.32% , H : 8.22% Trouvée : C : 67.23% , H : 8.19%

X.2.6.2. 1,4-Dioxa-dispiro[4.0.5.3]tétradécan-7-one (350)



Au départ du β -céto-cétal iodé (**348**)

Dans un monocol de 10 ml, 100 mg de *tert*-butanolate de potassium (0.9 mmol, 1.5 équ.) sont ajoutés à 200 mg de β -céto-cétal iodé (0.6 mmol, 1 équ.) et à 11 mg d'eau (0.6 mmol, 1 équ.) dissous dans 6 ml de tétrahydrofurane. Le mélange réactionnel chauffe légèrement et devient orange. Après 20 minutes d'agitation à température ambiante, 20 ml d'une solution aqueuse saturée en bicarbonate de sodium sont additionnés à la réaction. Après décantation, la phase organique est extraite par 3 x 20 ml de diéthyl éther, séchée sur sulfate de magnésium et filtrée. Le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Le composé est purifié par chromatographie éclairée sur gel de silice avec comme éluant un mélange hexane/acétate d'éthyle (7/3) ($R_f=0.64$). Le produit ainsi obtenu avec un rendement de 95 % est une huile incolore.

Au départ du β -cétocétal chloré (398)

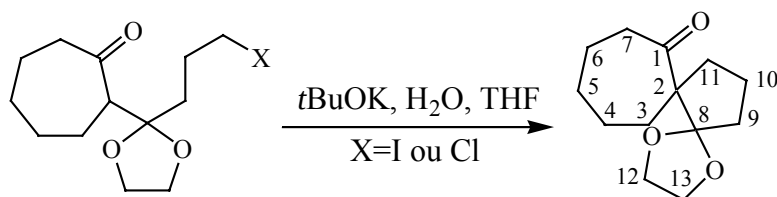
Dans un monocol de 50 ml, 630 mg de *tert*-butanolate de potassium (5.6 mmol, 1.4 éq.) sont ajoutés à 1 g de β -cétocétal chloré (4 mmol, 1 éq.) et à 72 mg d'eau (4 mmol, 1 éq.) dissous dans 30 ml de tétrahydrofurane. Le mélange réactionnel chauffe légèrement et devient jaune. Après 60 minutes d'agitation à température ambiante, 20 ml d'une solution aqueuse saturée en bicarbonate de sodium sont additionnés à la réaction. Après décantation, la phase organique est extraite par 3 x 20ml de diéthyl éther, séchée sur sulfate de magnésium et filtrée. Le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Le composé est purifié par chromatographie éclairée sur gel de silice avec comme éluant un mélange hexane/acétate d'éthyle (7/3) ($R_f=0.64$). Le produit ainsi obtenu avec un rendement de 98 % est une huile incolore.

Formule brute :	$C_{12}H_{18}O_3$	Poids moléculaire :	210,27
-----------------	-------------------	---------------------	--------

RMN 1H (200 MHz)					RMN ^{13}C (50 MHz)		
δ (ppm)	Multipl.	J (Hz)	Int.	Attrib.	δ (ppm)	Phase	Attrib.
4.04-3.93	m		3H	11 et 12	212.5	+	1
3.92-3.86	m		1H		118.0	+	7
2.63-2.18	m		4H	5 et 6	64.4	+	11 et 12
2.03-1.21	m		10 H	3, 4, 8, 9 et 10	64.2	+	
					59.4	+	2
					41.4	+	6
					34.6	+	8
					34.5	+	3 et 10
					33.8	+	
					26.9	+	5
					22.2	+	4
					18.8	+	9

IR (Film, cm^{-1}):	2942 et 2886 (C-H), 1700 (C=O), 1463, 1443, 1312
Masse (EI) m/z (intensités relatives)	210 $[M]^{+}$ (16%), 122 (6%), 112 (12%), 99 (100%)
Analyse élémentaire	Calculée : C : 68.55 % , H : 8.63 % Trouvée : C : 68.29 % , H : 8.53 %

X.2.6.3. 1,4-Dioxa-dispiro[4.0.6.3]pentadécane-7-one (417)



Au départ du β -cétocétal iodé (413)

Dans un monocol de 100 ml, 600 mg de *tert*-butanolate de potassium (5.4 mmol, 1.5 éq.) sont ajoutés à 1.26 g de β -cétocétal iodé (3.6 mmol, 1 éq.) et à 0.07 ml d'eau (3.6 mmol, 1 éq.) dissous dans 40 ml de tétrahydrofurane. Le mélange réactionnel chauffe légèrement et devient orange. Après 15 minutes d'agitation à température ambiante, 50 ml d'une solution aqueuse saturée en bicarbonate de sodium sont additionnés à la réaction. Après décantation, la phase organique est extraite par 3 x 75 ml de diéthyl éther, séchée sur sulfate de magnésium et filtrée. Le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Le composé est purifié par chromatographie éclairée sur gel de silice avec comme éluant un mélange hexane/acétate d'éthyle (7/3) ($R_f=0.56$). Le produit ainsi obtenu avec un rendement de 88 % est une huile incolore.

Au départ du β -cétocétal chloré (415)

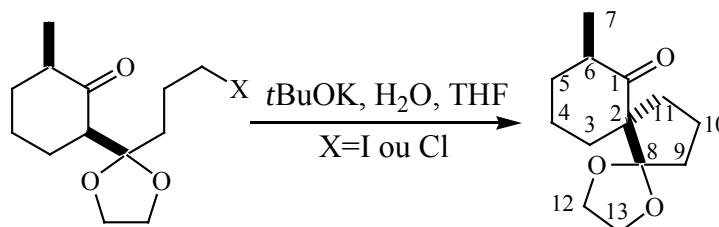
Dans un monocol de 50 ml, 630 mg de *tert*-butanolate de potassium (5.6 mmol, 1.4 éq.) sont ajoutés à 1.04 g de β -cétocétal chloré (4 mmol, 1 éq.) et à 72 mg d'eau (4 mmol, 1 éq.) dissous dans 30 ml de tétrahydrofurane. Le mélange réactionnel chauffe légèrement et devient jaune. Après 60 minutes d'agitation à température ambiante, 20 ml d'une solution aqueuse saturée en bicarbonate de sodium est additionnée à la réaction. Après décantation, la phase organique est extraite par 3 x 30 ml de diéthyl éther, séchée sur sulfate de magnésium et filtrée. Le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Le composé est purifié par chromatographie éclairée sur gel de silice avec comme éluant un mélange hexane/acétate d'éthyle (7/3) ($R_f=0.56$). Le produit ainsi obtenu avec un rendement de 78 % est une huile incolore.

Formule brute :	$C_{13}H_{20}O_3$	Poids moléculaire :	224,30
-----------------	-------------------	---------------------	--------

RMN 1H (200 MHz)					RMN ^{13}C (50 MHz)		
δ (ppm)	Multipl.	J (Hz)	Int.	Attrib.	δ (ppm)	Phase	Attrib.
3.91-3.82	m		4H	12 et 13	214.7	+	1
2.78	td	11.7 et 2.6	1H	7_{ax.}	118.5	+	8
2.48-2.22	m		2H	7_{éq.} et 6_{éq.}	64.8	+	12 et 13
1.98-1.29	m		13H	6_{ax.}, 3, 4, 5, 9, 10 et 11	64.5	+	
					62.8	+	2
					42.1	+	7
					34.6	+	9
					31.8	+	3 et 11
					31.7	+	
					30.5	+	5
					27.3	+	4 et 6
					24.9	+	
					18.7	+	10

IR (Film, cm⁻¹):	2930 (C-H), 1701 (C=O), 1458, 1313, 1141, 1039
Masse (EI) <i>m/z</i> (intensités relatives)	224 [M] ⁺ (16%), 136 (12%), 112 (24%), 99 (100%)
Analyse élémentaire	Calculée : C : 69.61 % , H : 8.99 % Trouvée : C : 69.81 % , H : 9.03%

X.2.6.4. 8-Méthyl-1,4-dioxa-dispiro[4.0.5.3]tétradécan-7-one (457)



Au départ du cis-β-cétocétal iodé (452)

Dans un monocol de 25 ml, 150 mg de *tert*-butanolate de potassium (1.35 mmol, 1.4 équ.) sont ajoutés à 325 mg de β-cétocétal iodé (0.9 mmol, 1 équ.) et à 16 mg d'eau (0.9 mmol, 1 équ.) dissous dans 10 ml de tétrahydrofurane. Le mélange réactionnel chauffe légèrement et devient orange. Après 15 minutes d'agitation à température ambiante, 10 ml d'une solution aqueuse saturée en bicarbonate de sodium sont additionnés à la réaction. Après décantation, la phase organique est extraite par 3 x 10 ml de diéthyl éther, séchée sur sulfate de magnésium et filtrée. Le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Le composé est purifié par chromatographie éclairée sur gel de silice avec comme éluant un mélange hexane/acétate d'éthyle (7/3) ($R_f=0.64$). Le produit ainsi obtenu avec un rendement de 78% est une huile incolore.

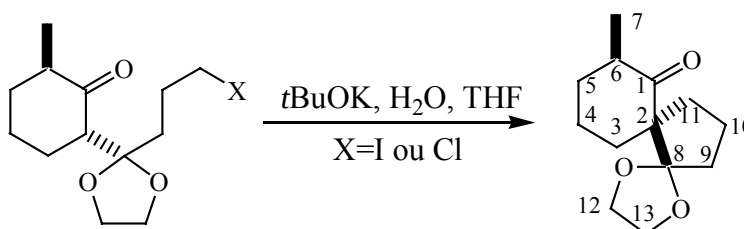
Au départ du cis-β-cétocétal chloré (454)

Dans un monocol de 25 ml, 103 mg de *tert*-butanolate de potassium (0.92 mmol, 1.5 équ.) sont ajoutés à 160 mg de β-cétocétal chloré (0.61 mmol, 1 équ.) dissous dans 10 ml de tétrahydrofurane non séché. Le mélange réactionnel chauffe légèrement et devient jaune. Après 25 minutes d'agitation à température ambiante, 10 ml d'eau sont additionnés à la réaction. Après décantation, la phase organique est extraite par 3 x 10 ml de diéthyl éther, séchée sur sulfate de magnésium et filtrée. Le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Le composé est purifié par chromatographie éclairée sur gel de silice avec comme éluant un mélange hexane/acétate d'éthyle (7/3) ($R_f=0.64$). Le produit ainsi obtenu avec un rendement de 89% est une huile incolore.

Formule brute :	C ₁₃ H ₂₀ O ₃	Poids moléculaire :	224,30
-----------------	--	---------------------	--------

RMN ¹ H (200 MHz)					RMN ¹³ C (50 MHz)		
δ (ppm)	Multipl.	J (Hz)	Int.	Attrib.	δ (ppm)	Phase	Attrib.
4.02-3.94	m		3H	12 et 13	213.4	+	1
3.92-3.84	m		1H		118.1	+	8
2.72	sept.	6.5	1H	6	64.3	+	12 et 13
2.58-2.42	m		1H	9a	64.1	+	
2.34	dq	13.5 et 3.3	1H	4_{éq.}	59.1	+	2
2.17-1.93	m		2H	4_{ax.} et 9b	44.2	-	6
1.81-1.17	m		8H	3, 5, 10 et 11	36.0	+	5 et 9
					35.9	+	
1.02	d	6.5	3H	7	34.7	+	3 et 11
					33.7	+	
					22.3	+	
					18.8	+	10
					15.0	-	7

IR (Film, cm⁻¹):	2961, 2933 et 2887 (C-H), 1699 (C=O), 1458, 1311, 1125, 1069
Masse (EI) m/z (intensités relatives)	225 [M+H] ⁺ (16%), 224 [M] ^{+•} (24%), 112 (20%), 99 (100%)
H.R.M.S. (EI⁺, [M]^{+•}) pour C₁₃H₂₀O₃	Calculée : 224.1412 Trouvée : 224.1409



Au départ du *trans*-β-cétocétal iodé (451)

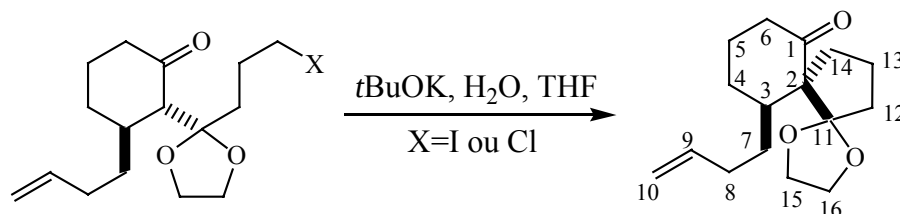
Dans un monocol de 100 ml, 600 mg de *tert*-butanolate de potassium (5.4 mmol, 1.4 éq.) sont ajoutés à 1.3 g de β-cétocétal iodé (3.7 mmol, 1 éq.) et à 67 mg d'eau (3.7 mmol, 1 éq.) dissous dans 40 ml de tétrahydrofurane. Le mélange réactionnel chauffe légèrement et devient orange. Après 30 minutes d'agitation à température ambiante, 50 ml d'une solution aqueuse saturée en bicarbonate de sodium sont additionnés à la réaction. Après décantation, la phase organique est extraite par 3 x 50 ml de diéthyl éther, séchée sur sulfate de magnésium et filtrée. Le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Le composé est purifié par distillation à 125°C sous une pression de 0.27 mbar. Le produit ainsi obtenu avec un

rendement de 89 % est une huile incolore à un R_f de 0.64 en utilisant comme éluant un mélange hexane/acétate d'éthyle (7/3). Les analyses sont décrites ci-dessus.

Au départ du trans- β -cétocétal chloré (453)

Dans un monocol de 25 ml, 194 mg de *tert*-butanolate de potassium (1.7 mmol, 1.5 éq.) sont ajoutés à 300 mg de β -cétocétal chloré (1.1 mmol, 1 éq.) dissous dans 15 ml de tétrahydrofurane non séché. Le mélange réactionnel chauffe légèrement et devient jaune. Après 30 minutes d'agitation à température ambiante, 10 ml d'eau sont additionnés à la réaction. Après décantation, la phase organique est extraite par 3 x 10 ml de diéthyl éther, séchée sur sulfate de magnésium et filtrée. Le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Le composé est purifié par chromatographie éclairée sur gel de silice avec comme éluant un mélange hexane/acétate d'éthyle (7/3) (R_f =0.64). Le produit ainsi obtenu avec un rendement de 92 % est une huile incolore. Les analyses sont décrites ci-dessus.

X.2.6.5. 11-But-3-ényl-1,4-dioxa-dispiro[4.0.5.3]tétradécan-7-one (490)



Au départ du β -cétocétal iodé (478)

Dans un monocol de 25 ml, 161 mg de *tert*-butanolate de potassium (1.43 mmol, 1.4 éq.) sont ajoutés à 402 mg de β -cétocétal iodé (1.02 mmol, 1 éq.) dissous dans 8 ml de tétrahydrofurane. Le mélange réactionnel chauffe légèrement et devient orange-brun. Après 30 minutes d'agitation à température ambiante, 10 ml d'une solution aqueuse saturée en bicarbonate de sodium sont additionnés à la réaction. Après décantation, la phase organique est extraite par 3 x 10 ml de diéthyl éther, séchée sur sulfate de magnésium et filtrée. Le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Le composé est purifié par chromatographie éclairée sur gel de silice avec comme éluant un mélange éther de pétrole/acétate d'éthyle (9/1) (R_f =0.42). Le produit ainsi obtenu avec un rendement de 55 % est une huile incolore.

Au départ du β -cétocétal chloré (480)

Dans un monocol de 100 ml, 1.03 g de *tert*-butanolate de potassium (9.2 mmol, 1.4 éq.) sont ajoutés à 2 g de β -cétocétal chloré (6.6 mmol, 1 éq.) et à 0.12 ml d'eau (6.6 mmol, 1 éq.) dissous dans 50 ml de tétrahydrofurane. Le mélange réactionnel chauffe légèrement et devient rouge. Après 120 minutes d'agitation à température ambiante, 50 ml d'une solution aqueuse saturée en bicarbonate de sodium sont additionnés à la réaction. Après décantation, la

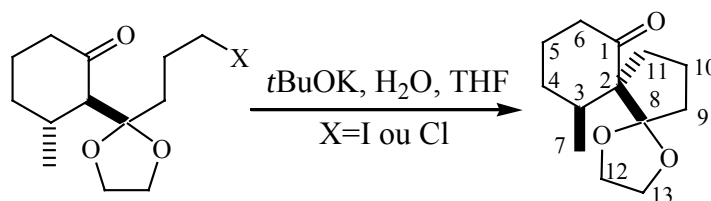
phase organique est extraite par 3 x 40 ml de diéthyl éther, séchée sur sulfate de magnésium et filtrée. Le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Le composé est purifié par chromatographie éclairée sur gel de silice avec comme éluant un mélange éther de pétrole/acétate d'éthyle (9/1) ($R_f=0.42$). Le produit ainsi obtenu avec un rendement de 74 % est une huile incolore.

Formule brute :	$C_{16}H_{24}O_3$	Poids moléculaire :	264,36
-----------------	-------------------	---------------------	--------

RMN 1H (200 MHz)					RMN ^{13}C (50 MHz)		
δ (ppm)	Multipl.	J (Hz)	Int.	Attrib.	δ (ppm)	Phase	Attrib.
5.79	ddt	17.1, 10.1 et 7	1H	9	210.6	+	1
5.07-4.91	m		2H	10	138.7	-	9
4.07-3.80	m		4H	15 et 16	119.3	+	10
2.74-2.62	m		1H	6_{ax.}	114.6	+	11
2.49-2.44	m		2H	8	64.2	+	15 et 16
2.32-2.13	m		1H	6_{éq.}	63.2	+	
2.01-1.44	m		13H	3, 4, 5, 7, 12, 13 et 14	62.8	+	2
					47.1	-	3
					41.0	+	6
					37.1	+	4, 7, 8, 12 et 14
					32.8	+	
					30.9	+	
					30.2	+	
					26.4	+	5
					25.1	+	
					20.5	+	13

IR (Film, cm^{-1}):	3076 (=C-H), 2943 et 2876 (C-H), 1739 et 1710 (C=O), 1459, 1316, 1307, 1245, 1145, 1069
Masse (EI) m/z (intensités relatives)	265 $[M+H]^+$ (12%), 264 $[M]^+$ (24%), 223 $[M-C_3H_5]^+$ (16%), 209 $[M-C_4H_7]^+$ (98%), 112 (100%)
Analyse élémentaire	Calculée : C : 72.69% , H : 9.15% Trouvée : C : 72.52% , H : 9.14%

X.2.6.6. 11-Méthyl-1,4-dioxa-dispiro[4.0.5.3]tétradécan-7-one (483)



Au départ du β -cétocétal iodé (481)

Dans un monocol de 25 ml, 235 mg de *tert*-butanolate de potassium (2.1 mmol, 1.4 éq.) sont ajoutés à 528 mg de β -cétocétal iodé (1.5 mmol, 1 éq.) et à 27 mg d'eau (1.5 mmol,

1 éq.) dissous dans 10 ml de tétrahydrofurane. Le mélange réactionnel chauffe légèrement et devient rouge. Après 30 minutes d'agitation à température ambiante, 10 ml d'une solution aqueuse saturée en bicarbonate de sodium est additionnée à la réaction. Après décantation, la phase organique est extraite par 3 x 10 ml de diéthyl éther, séchée sur sulfate de magnésium et filtrée. Le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Le composé est purifié par chromatographie éclairée sur gel de silice avec comme éluant un mélange éther de pétrole/acétate d'éthyle (9/1) ($R_f=0.32$). Le produit ainsi obtenu avec un rendement de 52 % est un solide blanc.

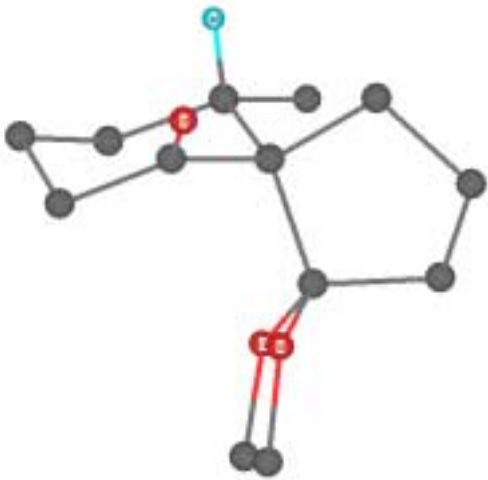
Au départ du β -cétocétal chloré (**482**)

Dans un monocol de 250 ml, 2.05 g de *tert*-butanolate de potassium (18 mmol, 1.4 éq.) sont ajoutés à 3.4 g de β -cétocétal chloré (13 mmol, 1 éq.) et à 0.2 ml d'eau (13 mmol, 1 éq.) dissous dans 75 ml de tétrahydrofurane. Le mélange réactionnel chauffe légèrement et devient jaune. Après 60 minutes d'agitation à température ambiante, 50 ml d'une solution aqueuse saturée en bicarbonate de sodium sont additionnés à la réaction. Après décantation, la phase organique est extraite par 3 x 50 ml de diéthyl éther, séchée sur sulfate de magnésium et filtrée. Le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Le composé est purifié par chromatographie éclairée sur gel de silice avec comme éluant un mélange hexane/acétate d'éthyle (7/3) ($R_f=0.51$). Le produit ainsi obtenu avec un rendement de 85 % est un solide blanc.

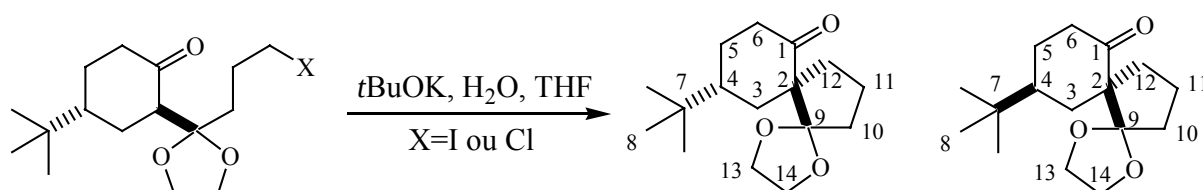
Formule brute :	$C_{13}H_{20}O_3$	Poids moléculaire :	224,30
-----------------	-------------------	---------------------	--------

RMN 1H (200 MHz)					RMN ^{13}C (50 MHz)		
δ (ppm)	Multipl.	J (Hz)	Int.	Attrib.	δ (ppm)	Phase	Attrib.
4.06-3.91	m		3H	12 et 13	211.0	+	1
3.88-3.80	m		1H		119.2	+	8
2.68-2.62	m		1H	6_{ax}	64.2	+	12 et 13
2.46-2.39	m		2H	3 et 6_{eq}	63.0	+	
2.09-1.43	m		10H	4, 5, 9, 10 et 11	62.7	+	2
					42.4	-	3
1.17	d	6.8	3H	7	40.7	+	6
					36.8	+	9
					31.0	+	4
					30.4	+	11
					26.1	+	5
					20.2	+	10
					17.5	-	7

IR (KBr, cm^{-1}):	2962 (C-H), 1739 et 1712 (C=O), 1470, 1459, 1318, 1307, 1145, 1069
Masse (CI+) m/z (intensités relatives)	225 $[M+1]^+$ (100%), 224 $[M]^+$ (10%), 112 (20%), 99 (20%)

Analyse élémentaire	Calculée : C : 69.61 % , H : 8.99 % Trouvée : C : 69.69 % , H : 9.21 %
R.X. :	

X.2.6.7. 10-tert-Butyl-1,4-dioxa-dispiro[4.0.5.3]tétradécan-7-one (498) et (499)



Au départ du cis- β -cétocétal iodé (493)

Dans un monocol de 10 ml, 54 mg de *tert*-butanolate de potassium (0.48 mmol, 1.4 équ.) sont ajoutés à 140 mg de β -cétocétal iodé (0.35 mmol, 1 équ.) dissous dans 5 ml de tétrahydrofurane non distillé. Le mélange réactionnel chauffe légèrement et devient blanc laiteux. Après 20 minutes d'agitation à température ambiante, 5 ml d'une solution aqueuse saturée en bicarbonate de sodium sont additionnés à la réaction. Après décantation, la phase organique est extraite par 3 x 10 ml de diéthyl éther, séchée sur sulfate de magnésium et filtrée. Le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Les composés sont purifiés par chromatographie éclairée sur gel de silice avec comme éluant un mélange éther de pétrole/acétate d'éthyle (8/2) et dont le rapport frontal est de 0.43 pour le *trans* et de 0.24 pour le *cis*. Le *trans* β -cétocétal obtenu avec un rendement de 16 % est une huile incolore tandis que le *cis* β -cétocétal est isolé avec un rendement de 35 %.

Au départ du cis- β -cétocétal chloré (495)

Dans un monocol de 25 ml, 313 mg de *tert*-butanolate de potassium (2.8 mmol, 1.4 équ.) sont ajoutés à 606 mg de β -cétocétal chloré (2 mmol, 1 équ.) et à 36 mg d'eau (2 mmol, 1 équ.)

dissous dans 14 ml de tétrahydrofurane. Le mélange réactionnel chauffe légèrement et devient rouge. Après 24 heures d'agitation à température ambiante, 20 ml d'eau sont additionnés à la réaction. Après décantation, la phase organique est extraite par 3 x 20 ml de dichlorométhane, séchée sur sulfate de magnésium et filtrée. Le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Les composés sont purifiés par chromatographie éclairée sur gel de silice avec comme éluant un mélange éther de pétrole/acétate d'éthyle (8/2) et dont le rapport frontal est de 0.43 pour le *trans* et de 0.24 pour le *cis*. Le *trans* β -cétocétal obtenu avec un rendement de 19 % est une huile incolore tandis que le *cis* β -cétocétal est isolé avec un rendement de 42 %.

Formule brute :	C ₁₆ H ₂₆ O ₃	Poids moléculaire :	266,38
-----------------	--	---------------------	--------

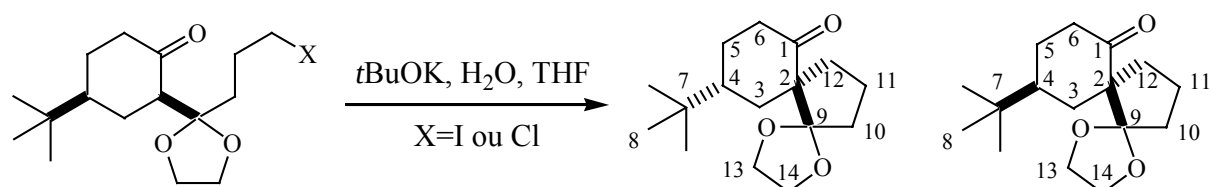
<i>Trans</i> ¹ (499)							
RMN ¹ H (500 MHz)					RMN ¹³ C (125 MHz)		
δ (ppm)	Multipl.	<i>J</i> (Hz)	Int.	Attrib.	δ (ppm)	Phase	Attrib.
4.03-3.95	m		3H	13 et 14	212.9	+	1
3.92-3.86	m		1H		117.7	+	9
2.67	td	14.5 et 6	1H	6_{ax.}	64.4	+	13 et 14
2.45-2.37	m		2H	6_{éq.} et 12a	64.2	+	
2.32	dt	13.5 et 6	1H	3_{éq.}	58.6	+	2
1.99	dq	12.5 et 3	1H	5_{éq.}	42.5	-	4
1.80	tt	12.5 et 3	1H	4_{ax.}	41.6	+	6
1.73-1.64	m		3H	10 et 11a	35.9	+	3
1.61-1.52	m		1H	11b	34.8	+	10
1.35	qd	13 et 4	1H	5_{ax.}	34.2	+	12
1.26-1.21	m		1H	12b	32.2	+	7
1.17	t	13	1H	3_{ax.}	27.2	+	5
0.88	s		9H	8	27.4	-	8
					19.0	+	11

IR (Film, cm⁻¹):	2957 (C-H), 1702 (C=O), 1467, 1365, 1223
Masse (EI) <i>m/z</i> (intensités relatives)	267 [M+H] ⁺ (2%), 266 [M] ⁺ (10%), 99 [C ₆ H ₁₁ O] ⁺ (100%)
H.R.M.S. (EI, [M]⁺) pour C₁₆H₂₆O₃	Calculée : 266.1882 Trouvée : 266.1875

¹ La stéréochimie a été assignée sur base d'expérience NOE effectué sur les deux composés.

<i>Cis (498)</i>							
RMN ¹ H (500 MHz)					RMN ¹³ C (125 MHz)		
δ (ppm)	Multipl.	J (Hz)	Int.	Attrib.	δ (ppm)	Phase	Attrib.
9.97-3.8m	m		4H	13 et 14	219.3	+	1
2.45	dtd	14.5, 7 et 2	1H	6_{ax.}	118.4	+	9
2.39	dtd	14.5, 7 et 1.5	1H	6_{éq.}	65.6	+	13 et 14
2.12-2.07	m		2H	10a et 12a	64.0	+	
1.90-1.88	m		1H	5_{éq.}	60.2	+	2
1.85	dt	16 et 2.5	1H	3_{éq.}	42.6	-	4
1.77-1.74	m		1H	12a	38.6	+	6
1.69-1.62	m		4H	3_{ax.}, 10b et 11	34.2	+	10
					34.1	+	12
1.59-1.52	m		1H	5_{ax.}	32.4	+	7
1.39-1.33	m		1H	4	32.3	+	3
0.89	s		9H	8	27.2	-	8
					25.6	+	5
					18.9	+	11

IR (Film, cm⁻¹):	2961 et 2872 (C-H), 1710 (C=O), 1469, 1366, 1224
Masse (EI) m/z (intensités relatives)	267 [M+H] ⁺ (2%), 266 [M] ⁺ (14%), 99 [C ₆ H ₁₁ O] ⁺ (100%)
H.R.M.S. (EI, [M]⁺) pour C₁₆H₂₆O₃	Calculée : 266.1882 Trouvée : 266.1875



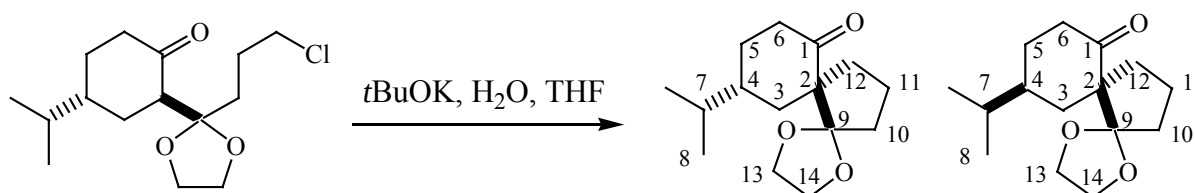
Au départ du trans-β-cétocétal iodé (492)

Dans un monocol de 10 ml, 72 mg de *tert*-butanolate de potassium (0.64 mmol, 1.4 éq.) sont ajoutés à 180 mg de β-cétocétal iodé (0.46 mmol, 1 éq.) dissous dans 5 ml de tétrahydrofurane. Le mélange réactionnel chauffe légèrement et devient hétérogène. Après 15 minutes d'agitation à température ambiante, 5 ml d'une solution aqueuse saturée en bicarbonate de sodium sont additionnés à la réaction. Après décantation, la phase organique est extraite par 3 x 5 ml de diéthyl éther, séchée sur sulfate de magnésium et filtrée. Le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Les composés sont purifiés par chromatographie éclairée sur gel de silice avec comme éluant un mélange éther de pétrole/ acétate d'éthyle (8/2) et dont le rapport frontal est de 0.43 pour le *trans* et de 0.24 pour le *cis*. Le *trans* β-cétocétal obtenu avec un rendement de 18 % est une huile incolore tandis que le *cis* β-cétocétal est isolé avec un rendement de 42 %. Les analyses sont décrites ci-dessus.

Au départ du trans-β-cétocétal chloré (494)

Dans un monocol de 100 ml, 1.03 g de *tert*-butanolate de potassium (9.1 mmol, 1.4 éq.) sont ajoutés à 2 g de β-cétocétal chloré (6.6 mmol, 1 éq.) dissous dans 50 ml de tétrahydrofurane non séché. Le mélange réactionnel chauffe légèrement et devient jaune. Après 30 minutes d'agitation à température ambiante, 30 ml d'une solution aqueuse saturée en bicarbonate de sodium sont additionnés à la réaction. Après décantation, la phase organique est extraite par 3 x 30 ml de diéthyl éther, séchée sur sulfate de magnésium et filtrée. Le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Les composés sont purifiés par chromatographie éclairée sur gel de silice avec comme éluant un mélange éther de pétrole/acétate d'éthyle (8/2) et dont le rapport frontal est de 0.43 pour le *trans* et de 0.24 pour le *cis*. Le *trans* β-cétocétal obtenu avec un rendement de 22 % est une huile incolore tandis que le *cis* β-cétocétal est isolé avec un rendement de 56 %. Les analyses sont décrites ci-dessus.

X.2.6.8. 10-Isopropyl-1,4-dioxa-dispiro[4.0.5.3]tétradecan-7-one (565) et (566)



Au départ du trans-β-cétocétal chloré (561)

Dans un monocol de 50 ml, 712 mg de *tert*-butanolate de potassium (6.4 mmol, 1.4 éq.) sont ajoutés à 1.3 g de *trans*-β-cétocétal chloré (4.5 mmol, 1 éq.) dissous dans 30 ml de tétrahydrofurane non séché. Le mélange réactionnel chauffe légèrement. Après 180 minutes d'agitation à température ambiante, 20 ml d'une solution aqueuse saturée en bicarbonate de sodium sont additionnés à la réaction. Après décantation, la phase organique est extraite par 3 x 30 ml de diéthyl éther, séchée sur sulfate de magnésium et filtrée. Le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Les composés sont purifiés par chromatographie éclairée sur gel de silice avec comme éluant un mélange éther de pétrole/acétate d'éthyle (85/15) et dont le rapport frontal est de 0.54 pour le *trans* et de 0.40 pour le *cis*. Le *trans* β-cétocétal obtenu avec un rendement de 18 % est une huile incolore tandis que le *cis* β-cétocétal est isolé avec un rendement de 60 %.

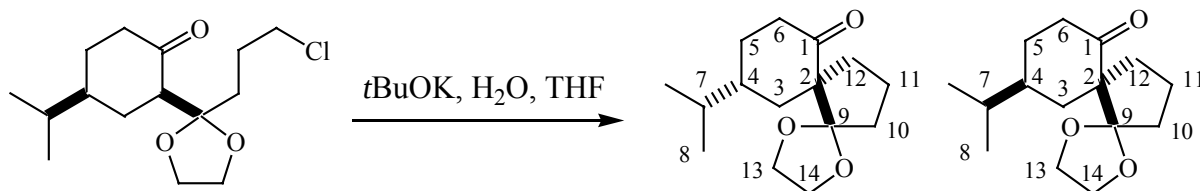
Formule brute :	C ₁₅ H ₂₄ O ₃	Poids moléculaire :	252,35
-----------------	--	---------------------	--------

<i>Trans (566)</i>							
RMN ¹ H (300 MHz)					RMN ¹³ C (75 MHz)		
δ (ppm)	Multipl.	J (Hz)	Int.	Attrib.	δ (ppm)	Phase	Attrib.
4.05-3.95	m		3H	13 et 14	213.1	+	1
3.90-3.86	m		1H		117.6	+	9
2.66	td	14.1 et 6	1H	6_{ax.}	64.2	+	13 et 14
2.48-2.36	m		2H	6_{éq.} et 7	58.6	+	2
2.28	dt	13.8 et 3.5	1H	4	41.5	+	6
1.99-1.04	m		10H	3, 5, 10, 11 et 12	38.9	-	4
					38.3	+	10
0.91	d	6.7	3H	8	34.8	+	3 et 12
0.89	d	6.7	3H		34.1	+	
					32.3	-	7
					30.0	+	5
					19.9	-	8
					19.8	-	
					19.0	+	11

IR (Film, cm⁻¹):	2958 et 2875 (C-H), 1700 (C=O), 1463, 1311, 1220, 1136
Masse (CI+) m/z (intensités relatives)	253 [M+H] ⁺ (5%), 252 [M] ⁺ (2%), 151 (25%), 149 (65%), 141 (100%)
H.R.M.S. (EI, [M]⁺) pour C₁₅H₂₄O₃	Calculée : 252.1725 Trouvée : 252.1729

<i>Cis (565)</i>							
RMN ¹ H (300 MHz)					RMN ¹³ C (75 MHz)		
δ (ppm)	Multipl.	J (Hz)	Int.	Attrib.	δ (ppm)	Phase	Attrib.
4.01-3.86	m		4H	13 et 14	213.0	+	1
2.46-2.40	m		2H	6	118.5	+	9
2.09-2.05	m		2H	4 et 7	65.7	+	13 et 14
1.92-1.44	m		10H	3, 5, 10, 11 et 12	63.9	+	
					60.3	+	2
0.92	d	6.2	3H	8	38.9	-	4
0.90	d	6.7	3H		38.6	+	6
					34.6	+	3, 10 et 12
					34.4	+	
					34.1	+	
					32.4	-	7
					27.8	+	5
					19.9	-	8
					19.5	-	
					18.9	+	11

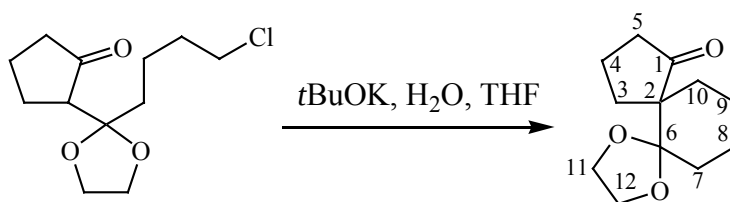
IR (KBr, cm⁻¹):	2958 et 2875 (C-H), 1708 (C=O), 1465, 1315, 1216, 1145
Masse (CI+) m/z (intensités relatives)	253 [M+H] ⁺ (8%), 252 [M] ⁺ (3%), 106 [M-C ₉ H ₁₄ O] ⁺ (35%), 104 (100%)



Au départ du cis- β -cétocétal chloré (562)

Dans un monocol de 50 ml, 490 mg de *tert*-butanolate de potassium (4.4 mmol, 1.4 éq.) sont ajoutés à 890 mg de *cis*- β -cétocétal chloré (3 mmol, 1 éq.) dissous dans 20 ml de tétrahydrofurane non séché. Le mélange réactionnel chauffe légèrement. Après 30 minutes d'agitation à température ambiante, 20 ml d'une solution aqueuse saturée en bicarbonate de sodium sont additionnés à la réaction. Après décantation, la phase organique est extraite par 3 x 30 ml de diéthyl éther, séchée sur sulfate de magnésium et filtrée. Le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Les composés sont purifiés par chromatographie éclairée sur gel de silice avec comme éluant un mélange éther de pétrole/acétate d'éthyle (85/15) et dont le rapport frontal est de 0.54 pour le *trans* et de 0.40 pour le *cis*. Le *trans* β -cétocétal obtenu avec un rendement de 21 % est une huile incolore tandis que le *cis* β -cétocétal est isolé avec un rendement de 74 %. Les analyses sont décrites ci-dessus.

X.2.6.9. 1,4-Dioxa-dispiro[4.0.4]tétradécan-7-one (423)



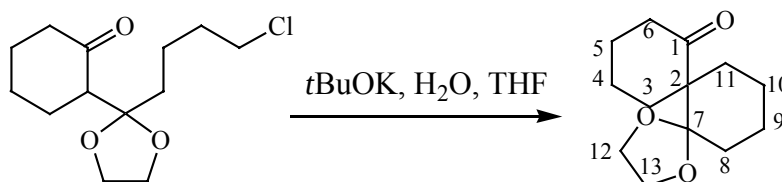
Dans un monocol de 50 ml, 336 mg de *tert*-butanolate de potassium (3 mmol, 1.4 éq.) sont ajoutés à 530 mg de β -cétocétal chloré (2.15 mmol, 1 éq.) et à 36 mg d'eau (2 mmol, 1 éq.) dissous dans 15 ml de tétrahydrofurane. Le mélange réactionnel chauffe légèrement et devient rouge. Après 4 heures d'agitation à température ambiante, 20 ml d'une solution aqueuse saturée en bicarbonate de sodium sont additionnés à la réaction. Après décantation, la phase organique est extraite par 3 x 20 ml de diéthyl éther, séchée sur sulfate de magnésium et filtrée. Le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Le composé est purifié par chromatographie éclairée sur gel de silice avec comme éluant un mélange éther de pétrole/acétate d'éthyle (8/2) (R_f =0.54). Le produit ainsi obtenu avec un rendement de 65 % est une huile incolore.

Formule brute :	C ₁₂ H ₁₈ O ₃	Poids moléculaire :	210,27
-----------------	--	---------------------	--------

RMN ¹ H (200 MHz)					RMN ¹³ C (50 MHz)		
δ (ppm)	Multipl.	J (Hz)	Int.	Attrib.	δ (ppm)	Phase	Attrib.
3.95-3.90	m		4H	11 et 12	218.7	+	1
2.32-2.24	m		2H	5	110.9	+	6
2.06-1.35	m		12H	3, 4, 7, 8, 9 et 10	65.0	+	11 et 12
					64.6	+	
					55.3	+	2
					39.7	+	5
					32.7	+	3 et 10
					32.3	+	
					31.2	+	7
					23.1	+	8 et 9
					20.4	+	
					18.4	+	4

IR (Film, cm⁻¹):	2961, 2936 et 2884 (C-H), 1732 (C=O), 1446, 1349, 1291, 1276
Masse (EI) m/z (intensités relatives)	211 [M+H] ⁺ (8%), 210 [M] ⁺ (37%), 166 [M-C ₂ H ₄ O] ⁺ (7%), 165 [M-C ₂ H ₅ O] ⁺ (27%), 99 (100%)
Analyse élémentaire	Calculée : C : 68.55% , H : 8.63% Trouvée : C : 68.20 % , H : 8.63%

X.2.6.10. 1,4-Dioxa-dispiro[4.0.5.4]pentadécan-7-one (424)



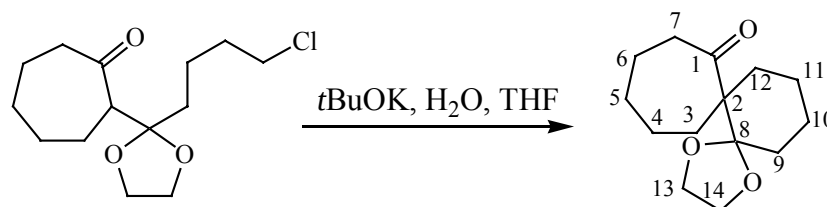
Dans un monocol de 25 ml, 341 mg de *tert*-butanolate de potassium (3 mmol, 1.4 éq.) sont ajoutés à 566 mg de β-cétocétal chloré (2.2 mmol, 1 éq.) dissous dans 16 ml de tétrahydrofurane. Le mélange réactionnel chauffe légèrement et devient orange. Après 60 minutes d'agitation à température ambiante, 15 ml d'une solution aqueuse saturée en bicarbonate de sodium sont additionnés à la réaction. Après décantation, la phase organique est extraite par 3 x 15 ml de diéthyl éther, séchée sur sulfate de magnésium et filtrée. Le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Le composé est purifié par chromatographie éclairée sur gel de silice avec comme éluant un mélange éther de pétrole/acétate d'éthyle (85/15) (R_f=0.44). Le produit ainsi obtenu avec un rendement de 58 % est une huile incolore.

Formule brute :	C ₁₃ H ₂₀ O ₃	Poids moléculaire :	224,30
-----------------	--	---------------------	--------

RMN ¹ H (200 MHz)					RMN ¹³ C (50 MHz)		
δ (ppm)	Multipl.	J (Hz)	Int.	Attrib.	δ (ppm)	Phase	Attrib.
3.98-3.82	m		4H	12 et 13	212.6	+	1
2.47-1.42	m		15H	3, 4, 5, 6, 8,	110.7	+	7
1.32-1.15	m		1H	9, 10 et 11	64.7	+	12 et 13
					63.9	+	
					56.6	+	2
					40.2	+	6
					33.1	+	3, 8 et 11
					32.6	+	
					31.5	+	
					26.9	+	5
					23.0	+	4, 9 et 10
					20.9	+	
					20.4	+	

IR (Film, cm ⁻¹):	2931 et 2866 (C-H), 1706 (C=O), 1448, 1348, 1233, 1183
Masse (EI) m/z (intensités relatives)	225 [M+H] ⁺ (12%), 224 [M] ^{o+} (45%), 180 [M-C ₂ H ₄ O] ^{o+} (17%), 180 [M-C ₂ H ₅ O] ⁺ (88%), 99 (100%)
Analyse élémentaire	Calculée : C :69.61% , H : 8.99% Trouvée : C :69.52 % , H : 9.10%

X.2.6.11. 1,4-Dioxa-dispiro[4.0.6.4]hexadécan-7-one (425)



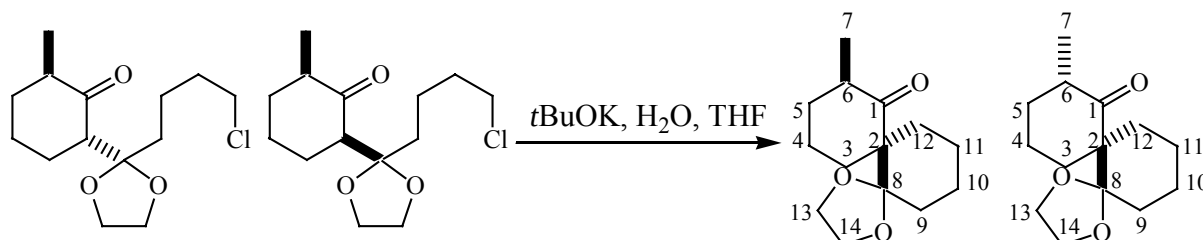
Dans un monocol de 50 ml, 480 mg de *tert*-butanolate de potassium (4.3 mmol, 1.4 éq.) sont ajoutés à 729 mg de β-cétocétal chloré (3.1 mmol, 1 éq.) et à 54 mg d'eau (3 mmol, 1 éq.) dissous dans 24 ml de tétrahydrofurane. Le mélange réactionnel chauffé légèrement et devient rouge. Après 60 minutes d'agitation à température ambiante, 20 ml d'une solution aqueuse saturée en bicarbonate de sodium sont additionnés à la réaction. Après décantation, la phase organique est extraite par 3 x 20 ml de diéthyl éther, séchée sur sulfate de magnésium et filtrée. Le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Le composé est purifié par chromatographie éclairée sur gel de silice avec comme éluant un mélange éther de pétrole/acétate d'éthyle (85/15) (*R_f*=0.33). Le produit ainsi obtenu avec un rendement de 59 % est une huile incolore.

Formule brute :	C ₁₄ H ₂₂ O ₃	Poids moléculaire :	238,32
-----------------	--	---------------------	--------

RMN ¹ H (200 MHz)					RMN ¹³ C (50 MHz)		
δ (ppm)	Multipl.	J (Hz)	Int.	Attrib.	δ (ppm)	Phase	Attrib.
3.95-3.80	m		4H	13 et 14	215.6	+	1
3.02	td	11.2 et 2.7	1H	7_{ax.}	111.5	+	8
2.38	t	7.6	1H	7_{éq.}	64.6	+	13 et 14
2.18-1.22	m		15H	3, 4, 5, 6, 9, 10, 11 et 12	64.1	+	
1.12-1.02	m		1H		58.1	+	2
					42.8	+	7
					31.6	+	3, 9 et 12
					30.8	+	
					29.6	+	
					29.0	+	5 et 6
					27.8	+	
					24.0	+	4, 10 et 11
					22.8	+	
					20.8	+	

IR (Film, cm⁻¹):	2948 et 2855 (C-H), 1698 (C=O), 1450, 1351, 1178, 1085
Masse (EI) m/z (intensités relatives)	239 [M+H] ⁺ (8%), 238 [M] ⁺ (28%), 194 [M-C ₂ H ₄ O] ⁺ (18%), 193 [M-C ₂ H ₅ O] ⁺ (37%), 99 (100%)
Analyse élémentaire	Calculée : C : 70.56% , H : 9.30% Trouvée : C : 70.43% , H : 9.29%

X.2.6.12. 8-Méthyl-1,4-dioxa-dispiro[4.0.5.4]pentadécan-7-one (474) et (475)



Dans un monocol de 25 ml, 313 mg de *tert*-butanolate de potassium (2.8 mmol, 1.4 éq.) sont ajoutés à 550 mg du mélange de *cis*- et de *trans*-β-cétocétal chloré (2 mmol, 1 éq.) dissous dans 16 ml de tétrahydrofurane non séché. Le mélange réactionnel chauffe légèrement et devient jaune. Après 180 minutes d'agitation à température ambiante, 15 ml d'une solution aqueuse saturée en bicarbonate de sodium sont additionnés à la réaction. Après décantation, la phase organique est extraite par 3 x 15 ml de diéthyl éther, séchée sur sulfate de magnésium et filtrée. Le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Les composés sont purifiés par chromatographie éclairée sur gel de silice avec comme éluant un mélange éther de pétrole/acétate d'éthyle (9/1) et dont le rapport frontal est de 0.47 pour le (474) et de 0.32

pour le (475). Le β -cétocétal (474) obtenu avec un rendement de 16 % est une huile incolore tandis que le (475). β -cétocétal est isolé avec un rendement de 28 %.

Formule brute :	C ₁₄ H ₂₂ O ₃	Poids moléculaire :	238,32
-----------------	--	---------------------	--------

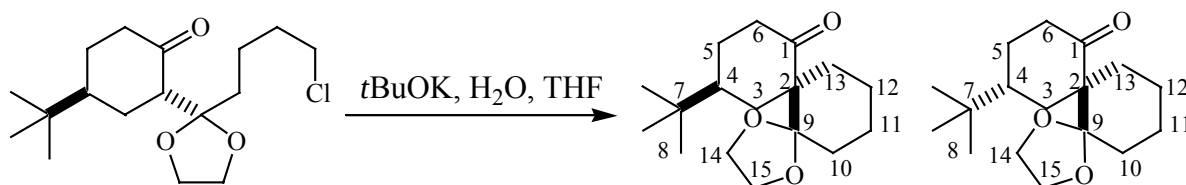
474							
RMN ¹ H (200 MHz)					RMN ¹³ C (50 MHz)		
δ (ppm)	Multipl.	J (Hz)	Int.	Attrib.	δ (ppm)	Phase	Attrib.
3.96-3.86	m		4H	13 et 14	215.4	+	1
2.96-2.86	m		1H	6	111.4	+	8
2.50-2.41	m		1H	9a	64.3	+	13 et 14
2.22-2.00	m		3H	3, 4, 5, 9b,	63.8	+	
1.80-1.20	m		10H	10, 11 et 12	55.2	+	2
1.04-0.97	m		3H	7	44.3	-	6
					35.6	+	3 et 12
					35.0	+	
					33.6	+	5
					31.3	+	9
					22.9	+	4
					21.3	+	10 et 11
					20.7	+	
					15.2	-	7

IR (Film, cm ⁻¹):	2957, 2931 et 2867 (C-H), 1702 (C=O), 1448, 1189, 1082, 948
Masse (EI) m/z (intensités relatives)	239 [M+H] ⁺ (17%), 238 [M] ⁺ (75%), 194 [M-C ₂ H ₄ O] ⁺ (22%), 193 [M-C ₂ H ₅ O] ⁺ (100%), 99 (81%)
Analyse élémentaire	Calculée : C : 70.56% , H : 9.30% Trouvée : C : 70.51% , H : 9.32%

475							
RMN ¹ H (200 MHz)					RMN ¹³ C (50 MHz)		
δ (ppm)	Multipl.	J (Hz)	Int.	Attrib.	δ (ppm)	Phase	Attrib.
4.09-3.92	m		3H	13 et 14	213.6	+	1
3.88-3.76	m		1H		110.9	+	8
2.62	sextuplet	6.3	1H	6	65.5	+	13 et 14
2.38-2.21	m		2H	9	64.0	+	
2.08-1.22	m		12H	3, 4, 5, 10, 11 et 12	59.9	+	2
					41.5	-	6
0.98	D	6.3	3H	7	36.6	+	3, 4, 5 et 9
					33.5	+	
					32.4	+	
					31.8	+	
					23.5	+	10, 11 et 12
					21.5	+	
					20.4	+	7
					15.0	-	

IR (Film, cm⁻¹):	2932 et 2868 (C-H), 1708 (C=O), 1451, 1179, 1103, 1042, 951
Masse (EI) <i>m/z</i> (intensités relatives)	239 [M+H] ⁺ (15%), 238 [M] ^{o+} (80%), 194 [M-C ₂ H ₄ O] ^{o+} (14%), 193 [M-C ₂ H ₅ O] ⁺ (100%), 99 (96%)

X.2.6.13. 10-*tert*-Butyl-1,4-dioxa-dispiro[4.0.5.4]pentadécan-7-one (508) et (509)



Au départ du trans-β-cétocétal chloré (496)

Dans un monocol de 25 ml, 156 mg de *tert*-butanolate de potassium (1.4 mmol, 1.4 éq.) sont ajoutés à 316 mg de *trans*-β-cétocétal chloré (1 mmol, 1 éq.) dissous dans 8 ml de tétrahydrofurane. Le mélange réactionnel chauffe légèrement et devient orange. Après 180 minutes d'agitation à température ambiante, 10 ml d'une solution aqueuse saturée en bicarbonate de sodium sont additionnés à la réaction. Après décantation, la phase organique est extraite par 3 x 10 ml de diéthyl éther, séchée sur sulfate de magnésium et filtrée. Le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Les composés sont purifiés par chromatographie éclairée sur gel de silice avec comme éluant un mélange éther de pétrole/acétate d'éthyle (9/1) et dont le rapport frontal est de 0.43 pour le *trans* et de 0.33 pour le *cis*. Le β-cétocétal *trans* obtenu avec un rendement de 12 % est une huile incolore tandis que le β-cétocétal *cis* est isolé avec un rendement de 15 %.

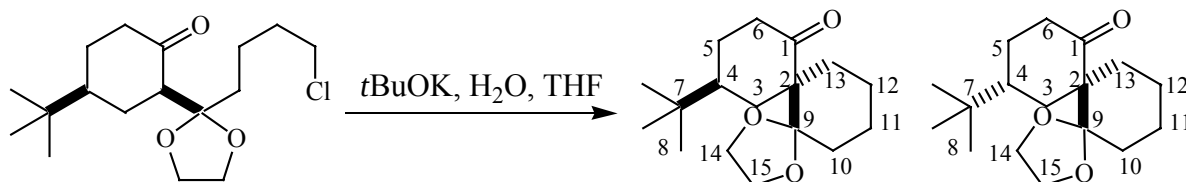
Formule brute :	C ₁₇ H ₂₈ O ₃	Poids moléculaire :	280,40
-----------------	--	---------------------	--------

<i>Trans (509)</i>							
RMN ¹ H (200 MHz)					RMN ¹³ C (50 MHz)		
δ (ppm)	Multipl.	J (Hz)	Int.	Attrib.	δ (ppm)	Phase	Attrib.
4.02-3.86	m		4H	14 et 15	214.6	+	1
2.71	td	13.6 et 5.9	1H	6_{ax.}	111.4	+	9
2.49-2.33	m		2H	6_{éq.} et 10a	64.3	+	14 et 15
2.11-1.96	m		3H	5 et 10b	63.6	+	
1.71-1.22	m		9H	3, 4, 11, 12 et 13	54.3	+	2
					42.3	+	6
0.89	s		9H	8	41.9	-	4
					36.9	+	3
					34.9	+	10
					32.3	+	7
					31.2	+	13
					28.0	+	5
					27.4	-	8
					22.9	+	11 et 12
					20.6	+	

IR (Film, cm⁻¹):	2958 et 2868 (C-H), 1702 (C=O), 1448, 1365, 1220, 1181, 1094
Masse (CI) m/z (intensités relatives)	281 [M+H] ⁺ (20%), 280 [M] ⁺ (49%), 236 [M-C ₂ H ₄ O] ⁺ (32%), 235 [M-C ₂ H ₅ O] ⁺ (100%), 99 (79%)
H.R.M.S. (EI, [M]⁺) pour C₁₇H₂₈O₃	Calculée : 280.2038 Trouvée : 280.2035

<i>Cis (508)</i>							
RMN ¹ H (200 MHz)					RMN ¹³ C (50 MHz)		
δ (ppm)	Multipl.	J (Hz)	Int.	Attrib.	δ (ppm)	Phase	Attrib.
4.03-3.80	m		4H	14 et 15	213.4	+	1
2.62-1.87	m		6H	6, 10 et 12	111.0	+	9
1.71-1.21	m		9H	3, 4, 5, 11 et 13	65.4	+	14 et 15
					64.3	+	
0.90	s		9H	8	56.5	+	2
					40.9	-	4
					39.3	+	6
					36.4	+	13
					32.9	+	10
					32.4	+	7
					32.0	+	3
					27.2	+	5
					27.5	-	8
					23.2	+	11 et 12
					21.2	+	

IR (Film, cm⁻¹):	2953 et 2869 (C-H), 1707 (C=O), 1448, 1366, 1229, 1178, 1098
Masse (EI) m/z (intensités relatives)	281 [M+H] ⁺ (1%), 280 [M] ⁺ (5%), 236 [M-C ₂ H ₄ O] ⁺ (2%), 235 [M-C ₂ H ₅ O] ⁺ (6%), 99 (6%), 84 (100%)
H.R.M.S. (EI, [M]⁺) pour C₁₇H₂₈O₃	Calculée : 280.2038 Trouvée : 280.2037

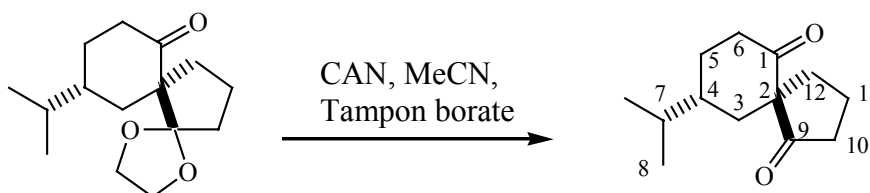


Au départ du *cis*- β -cétocétal chloré (**497**)

Dans un monocol de 25 ml, 302 mg de *tert*-butanolate de potassium (2.7 mmol, 1.4 éq.) sont ajoutés à 610 mg de *trans*- β -cétocétal chloré (1.9 mmol, 1 éq.) dissous dans 16 ml de tétrahydrofurane. Le mélange réactionnel chauffe légèrement et devient orange. Après 75 minutes d'agitation à température ambiante, 20 ml d'une solution aqueuse saturée en bicarbonate de sodium sont additionnés à la réaction. Après décantation, la phase organique est extraite par 3 x 20ml de diéthyl éther, séchée sur sulfate de magnésium et filtrée. Le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Les composés sont purifiés par chromatographie éclairée sur gel de silice avec comme éluant un mélange éther de pétrole/acétate d'éthyle (9/1) et dont le rapport frontal est de 0.43 pour le *trans* et de 0.33 pour le *cis*. Le *trans* β -cétocétal obtenu avec un rendement de 17 % est une huile incolore tandis que le *cis* β -cétocétal est isolé avec un rendement de 21 %.

X.2.7.Synthèse des dicétones spirannique

X.2.7.1. *Trans*-9-isopropyl-spiro[4.5]decane-1,6-dione (**537**)



Dans un monocol de 10 ml, 18 mg de CAN (0.03 mmol, 0.03 éq.) sont ajoutés à 252 mg du cétal spirannique (1 mmol, 1 éq.) dissous dans un mélange de 3 ml d'acétonitrile et 3 ml de tampon borate. La solution est agitée pendant 6 heures à température ambiante. Après cette période, 10 ml d'eau sont additionnés. La phase organique est extraite par 2 x 10 ml de dichlorométhane, séchée sur sulfate de magnésium et filtrée. Le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Le composé est purifié par chromatographie éclairée sur gel

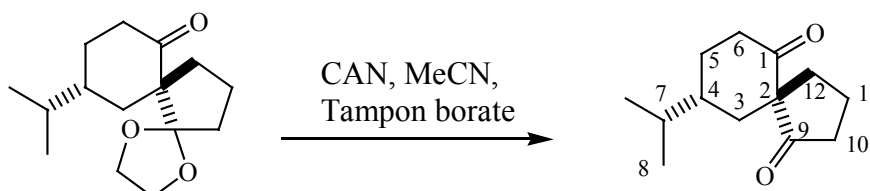
de silice avec comme éluant un mélange éther de pétrole /acétate d'éthyl (9/1) ($R_f=0.49$). Le spirocétone ainsi obtenu avec un rendement de 99 % est un solide blanc.

Formule brute :	$C_{13}H_{20}O_2$	Poids moléculaire :	208,30	R.N. :	187971-53-5
-----------------	-------------------	---------------------	--------	--------	-------------

RMN 1H (300 MHz)					RMN ^{13}C (75 MHz)		
δ (ppm)	Multipl.	J (Hz)	Int.	Attrib.	δ (ppm)	Phase	Attrib.
2.88-2.76	m		2H	10	214.8	+	9
2.44-2.20	m		3H	4 et 6	207.1	+	1
2.14-1.85	m		5H	3, 7 et 11	64.0	+	2
1.57-1.24	m		4H	5 et 12	40.3	+	6
0.88	d	6.6	3H	8	39.7	+	10
0.86	d	6.9	3H		38.6	+	12
					37.2	-	4
					33.3	+	3
					31.8	-	7
					29.3	+	5
					19.9	-	8
					19.4	-	
					19.0	+	11

IR (Film, cm^{-1}):	2960 et 2872 (C-H), 1735 et 1701 (C=O), 1444, 1387, 1334, 1136
Masse (CI+) m/z (intensités relatives)	209 $[M+H]^+$ (100%), 208 $[M]^{v+}$ (8%), 191 (15%), 180 $[M-C_2H_4]^{v+}$ (7%), 164 $[C_{10}H_{11}O_2]^+$ (6%), 163 (18%)
H.R.M.S. (EI, $[M]^{v+}$) pour $C_{13}H_{20}O_2$	Calculée : 208.1463 Trouvée : 208.1466

X.2.7.2. *Cis-9-isopropyl-spiro[4.5]décane-1,6-dione (542)*



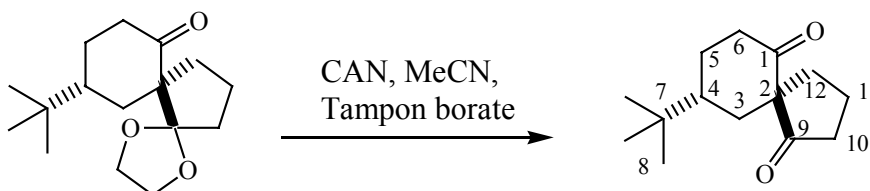
Dans un monocol de 25 ml, muni d'un réfrigérant, 23 mg de CAN (0.04 mmol, 0.03 éq.) sont ajoutés à 320 mg du cétal spirannique (1 mmol, 1 éq.) dissous dans un mélange de 3.5 ml d'acétonitrile et 3.5 ml de tampon borate. La solution est chauffée pendant 6 heures à 60°C. Après cette période, 10 ml d'eau sont additionnés. La phase organique est extraite par 2 x 10 ml de dichlorométhane, séchée sur sulfate de magnésium et filtrée. Le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Le composé est purifié par chromatographie éclairée sur gel de silice avec comme éluant un mélange éther de pétrole/acétate d'éthyl (9/1) ($R_f=0.35$). Le spirocétone ainsi obtenu avec un rendement de 99 % est un liquide incolore.

Formule brute :	C ₁₃ H ₂₀ O ₂	Poids moléculaire :	208,30	R.N. :	187971-55-7
-----------------	--	---------------------	--------	--------	-------------

RMN ¹ H (300 MHz)					RMN ¹³ C (75 MHz)		
δ (ppm)	Multipl.	J (Hz)	Int.	Attrib.	δ (ppm)	Phase	Attrib.
2.52-2.04	m		5H	4, 6 et 10	217.7	+	9
2.04-1.72	m		5H	3, 7 et 11	211.5	+	1
1.58-1.38	m		4H	5 et 12	63.5	+	2
0.85	d	6.3	6H	8	38.9	-	4
					38.4	+	6 et 10
					38.2	+	
					36.6	+	3 et 12
					36.1	+	
					32.0	-	7
					28.8	+	5
					19.8	-	8
					19.6	-	
					19.1	+	11

IR (Film, cm⁻¹):	2960, 2931 et 2873 (C-H), 1747 et 1698 (C=O), 1444, 1370
Masse (CI+) m/z (intensités relatives)	209 [M+H] ⁺ (55%), 191 (7%), 163 (22%), 107 (100%)
H.R.M.S. (EI, [M]⁺) pour C₁₃H₂₀O₂	Calculée : 208.1463 Trouvée : 208.1457

X.2.7.3. *Trans*-9-tert-butyl-spiro[4.5]décane-1,6-dione



Dans un monocol de 25 ml, muni d'un réfrigérant, 27 mg de CAN (0.04 mmol, 0.03 éq.) sont ajoutés à 400 mg du cétal spirannique (1.5 mmol, 1 éq.) dissous dans un mélange de 4.5 ml d'acétonitrile et 4.5 ml de tampon borate. La solution est chauffée pendant 6 heures à 60°C. Après cette période, 10 ml d'eau sont additionnés. La phase organique est extraite par 2 x 10 ml de dichlorométhane, séchée sur sulfate de magnésium et filtrée. Le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Le composé est purifié par chromatographie éclairée sur gel de silice avec comme éluant un mélange éther de pétrole/acétate d'éthyl (9/1) ($R_f=0.56$). Le spirocétone ainsi obtenu avec un rendement de 82 % est un liquide incolore.

Formule brute :	C ₁₄ H ₂₂ O ₂	Poids moléculaire :	222,32
-----------------	--	---------------------	--------

RMN ¹ H (300 MHz)					RMN ¹³ C (75 MHz)		
δ (ppm)	Multipl.	J (Hz)	Int.	Attrib.	δ (ppm)	Phase	Attrib.
2.83	td	17 et 5.7	1H	10a	215.0	+	9
2.77	t	7.8	1H	10b	207.3	+	1
2.42	m		2H	6	63.9	+	2
2.30	dt	18.6 et 7.8	1H	3_{éq.}	41.0	-	4
2.14-1.41	m		7H	3_{ax.}, 4, 5_{éq.}, 11 et 12	39.9	+	6, 7 et 10
					38.7	+	
1.34	dq	13.5 et 4.2	1H	5_{ax.}	38.1	+	
0.88	s		9H	8	33.5	+	3 et 12
					32.2	+	
					27.6	+	
					27.4	-	
					19.1	+	

IR (Film, cm⁻¹):	2960, 2931 et 2873 (C-H), 1747 et 1698 (C=O), 1444, 1370
Masse (CI+) m/z (intensités relatives)	223 [M+H] ⁺ (100%), 222 [M] ⁺ (8%), 209 (15%), 194 [M-C ₂ H ₄] ⁺ (5%), 164 [C ₁₀ H ₁₁ O ₂] ⁺
Masse (CI-) m/z (intensités relatives)	222 [M] ⁻ (12%), 221 [M+H] ⁻ (100%), 207 (15%), 153 [C ₁₀ H ₁₇ O] ⁻ (33%)
H.R.M.S. (EI, [M]⁺) pour C₁₄H₂₂O₂	Calculée : 222.1620 Trouvée : 222.1625

X.2.7.4. 7-Méthyl-spiro[4.5]décane-1,6-dione (471)



Dans un monocol de 10 ml, muni d'un réfrigérant, 18 mg de CAN (0.03 mmol, 0.03 éq.) sont ajoutés à 224 mg du cétal spirannique (1 mmol, 1 éq.) dissous dans un mélange de 3 ml d'acétonitrile et 3 ml de tampon borate. La solution est agitée pendant 6 heures à 60 °C. Après cette période, 10 ml d'eau sont additionnés. La phase organique est extraite par 2 x 10 ml de dichlorométhane, séchée sur sulfate de magnésium et filtrée. Le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Le composé est purifié par chromatographie éclairée sur gel de silice avec comme éluant un mélange éther de pétrole /acétate d'éthyl (9/1) (R_f =0.43). Le spirocétone ainsi obtenu avec un rendement de 99 % est un solide blanc.

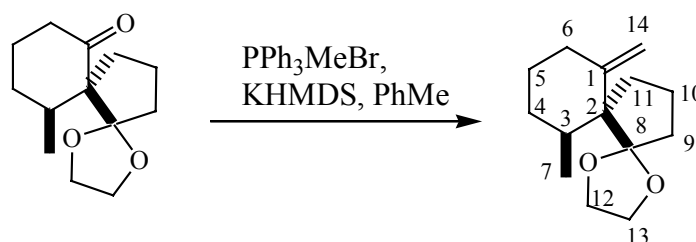
Formule brute :	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	Poids moléculaire :	180,24
-----------------	--	---------------------	--------

RMN ¹ H (500 MHz)					RMN ¹³ C (50 MHz)		
δ (ppm)	Multipl.	J (Hz)	Int.	Attrib.	δ (ppm)	Phase	Attrib.
2.98	sept	6.5	1H	6	215.0	+	8
2.80	dt	13.5 et 7.5	1H	9a	207.7	+	1
2.37	dt	18.5 et 7	1H	11a	64.5	+	2
2.23	dt	18.5 et 7.7	1H	11b	42.9	-	6
2.16	dt	15.5 et 4	1H	3_{éq.}	38.7	+	9
2.15-2.11	m		2H	4_{éq.}, 5_{éq.}	37.7	+	11
1.92	dtd	13, 7 et 2	1H	10a	35.8	+	3 et 5
1.87-1.81	m		1H	10b	33.2	+	
1.62-1.53	m		3H	3_{ax.}, 4_{ax.} et 9b	20.9	+	4
					19.0	+	10
1.39	qd	13 et 3.5	1H	5_{ax.}	14.8	-	7
1.02	d	6.5	3H	7			

IR (Film, cm⁻¹):	2974, 2935 et 2865 (C-H), 1723 et 1697 (C=O), 1455, 1372, 1167
Masse (CI+) m/z (intensités relatives)	181 [M+H] ⁺ (100%), 180 [M] ⁺ (26%), 164 [C ₁₀ H ₁₁ O ₂] ⁺ (7%), 163 (41%), 145 (27%)
H.R.M.S. (EI, [M]⁺) pour C₁₁H₁₆O₂	Calculée : 180.1150 Trouvée : 180.1158

X.2.8.Synthèse de l'Agarospirrol

X.2.8.1. 7-Méethyl-11-méthylène-1,4-dioxa-dispiro[4.0.5.3]tétradécane (669)



Dans un ballon de 10 ml maintenu à 0°C, 4 ml de potassium hexaméthylène disilazane (0.5 M dans le toluène, 2 mmol, 4 éq.) sont additionnés lentement à 729 mg de sel de phosphonium (2 mmol, 4 éq.). La solution rouge est agitée durant une heure à cette température. A température ambiante, 112 mg de cétone (0.5 mmol, 1 éq.) dissous dans 0.8 ml de toluène sont additionnés. Après deux heures à reflux, 10 ml d'une solution aqueuse saturée en NaCl sont additionnés. La phase organique est extraite par 2 x 10 ml de diéthyl éther, séchée sur sulfate de magnésium et filtrée. Le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Le composé est purifié par chromatographie éclairée sur gel de silice avec comme

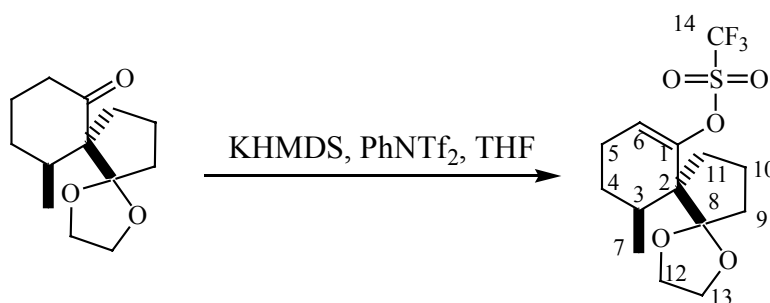
éluant un mélange hexane/cétate d'éthyle (9/1) ($R_f=0.65$). Le produit ainsi obtenu avec un rendement de 52 % est un solide incolore.

Formule brute :	$C_{14}H_{22}O_2$	Poids moléculaire :	222,32
-----------------	-------------------	---------------------	--------

RMN 1H (200 MHz)					RMN ^{13}C (50 MHz)		
δ (ppm)	Multipl.	J (Hz)	Int.	Attrib.	δ (ppm)	Phase	Attrib.
5.25	s		1H	14	147.8	+	1
5.05	s		1H		119.1	+	8
4.03-3.95	m		4H	12 et 13	111.2	+	14
2.48-1.51	m		13H	3, 4, 5, 6, 9, 10 et 11	62.9	+	12
					61.9	+	13
					55.8	+	2
1.01	d	6.9	3H	7	40.5	+	9
					36.7	-	3
					35.0	+	4, 6 et 11
					34.2	+	
					34.1	+	
					23.2	+	5 et 10
					17.9	+	
					15.6	-	7

IR (Film, cm^{-1}): 2934 et 2883 (C-H), 1634 (C=C), 1436, 1212, 1119

X.2.8.2. Ester trifluoro-méthanesulfonique 11-méthyl-1,4-dioxadiispiro[4.0.5.3]tétradéc-7-èn-7-yl (685)



Dans un ballon de 100 ml maintenu à $-78^\circ C$ à l'aide d'un bain acétone-carboglace, 4 ml de potassium hexaméthylène disilazane (0.5 M dans le toluène, 2 mmol, 1.9 éq.) sont additionnés lentement à 240 mg de cétone (1.1 mmol, 1 éq.) dissous dans 20 ml de tétrahydrofurane. La solution passe de l'incolore au jaune. Après 10 minutes, toujours à $-78^\circ C$, 690 mg de $PhNTf_2$ (1.9 mmol, 1.8 éq.) en solution dans 10 ml de tétrahydrofurane sont ajoutés goutte-à-goutte sur une période de dix minutes. La solution prend une couleur orange. Après quatre heures à $-78^\circ C$, 20 ml d'une solution aqueuse saturée en NH_4Cl sont additionnés. La phase organique est extraite par 2 x 20 ml de diéthyl éther, lavée par 20 ml

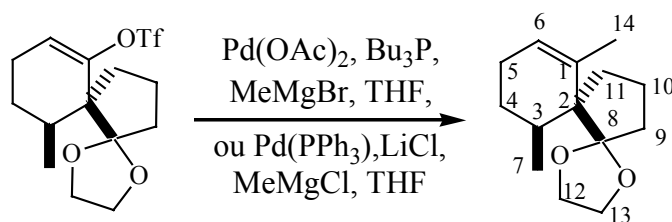
d'une solution aqueuse saturée en chlorure de sodium, séchée sur sulfate de magnésium et filtrée. Le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Le composé est purifié par chromatographie éclairée sur gel de silice avec comme éluant un mélange hexane/cétate d'éthyle (9/1) ($R_f=0.65$). Le produit ainsi obtenu avec un rendement de 95 % est un solide incolore.

Formule brute :	$C_{14}H_{19}F_3O_5S$	Poids moléculaire :	356,36
-----------------	-----------------------	---------------------	--------

RMN 1H (200 MHz)					RMN ^{13}C (50 MHz)		
δ (ppm)	Multipl.	J (Hz)	Int.	Attrib.	δ (ppm)	Phase	Attrib.
5.68	t	3.9	1H	6	152.8	+	1
3.98-3.79	m		4H	12 et 13	119.4	-	6
2.24-2.02	m		3H	3 et 5	117.4	+	8
1.98-1.42	m		8H	4, 9, 10 et 11	115.2	+	14
					64.7	+	12 et 13
1.17	d	6.7	3H	7	63.9	+	
					53.0	+	2
					39.8	-	3
					38.3	+	4 et 9
					34.8	+	
					26.1	+	5, 10 et 11
					23.2	+	
					21.5	+	
					16.7	-	7

IR (Film, cm^{-1}):	2966 et 2884 (C-H), 1677 (C=C), 1412, 1243, 1038
Masse (D-APCI) m/z (intensités relatives)	357 $[M+H]^+$ (40%), 207 $[M-SO_3CF_3]^+$ (18%), 163 (100%), 149 $[SO_3CF_3]^+$ (10%), 145 (45%)
H.R.M.S. (EI, $[M]^+$) pour $C_{14}H_{19}F_3O_5S$	Calculée : 356.9050 Trouvée : 356.0912

X.2.8.3. 7,11-Diméthyl-1,4-dioxa-dispiro[4.0.5.3]tétradec-7-ene (665)



Couplage réalisé à l'aide de la méthode de Tsuji

Préalablement, le montage et le solvant ont été séchés et dégazés. Dans un bicol de 25 ml, muni d'un réfrigérant, 63 mg de diacétate de palladium (0.28 mmol, 1 éq) sont dissous dans 2 ml de tétrahydrofurane. A cette solution hétérogène rouge, 0.14 ml de *n*-tributylphosphine (0.56 mmol, 2 éq.) sont ajoutés goutte-à-goutte. La solution devient jaune homogène. Ensuite, 100 mg d'éther d'énol triflique (0.28 mmol, 1 éq.) en solution dans 0.5 ml de tétrahydrofurane et 0.5 ml de MeMgBr (3 M, 1.5 mmol, 5 éq.) sont successivement additionnés à température ambiante. Le mélange réactionnel est chauffé à reflux durant 2h30. Après cette période, 5 ml d'eau sont ajoutés. La phase organique est extraite par 2 x 10 ml de diéthyl éther, lavée par 20 ml d'une solution aqueuse saturée en chlorure de sodium, séchée sur sulfate de magnésium et filtrée. Le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Le composé est purifié par chromatographie éclairée sur gel de silice avec comme éluant un mélange éther de pétrole/dichlorométhane (75/25) ($R_f=0.30$). Le produit ainsi obtenu avec un rendement de 40 % est un solide ($P_{fus.}=34-36^{\circ}C$) incolore.

Couplage réalisé à l'aide de palladium tetrakis

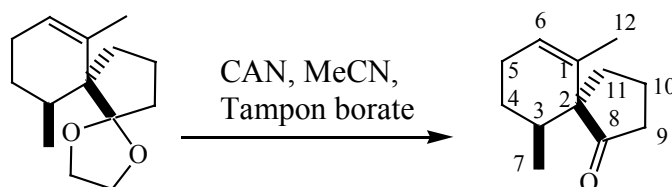
Préalablement, le montage et le solvant ont été séchés et dégazés. Dans un bicol de 25 ml, muni d'un réfrigérant, 158 mg de chlorure de lithium (3.7 mmol, 6.6 éq.) sont ajoutés à 63 mg de palladium tetrakis (0.28 mmol, 0.5 éq.) dissous dans 10 ml de tétrahydrofurane. A cette solution orange, 200 mg d'éther d'énol triflique (0.56 mmol, 1 éq.) dissous dans 4 ml de tétrahydrofurane sont additionnés. Ensuite, 0.4 ml de MeMgBr (3M, 1.2 mmol, 2 éq.) sont ajoutés. La solution devient jaune. Après 6 heures de reflux, 50 ml d'eau sont additionnés. La phase organique est extraite par 2 x 50 ml de diéthyl éther, lavée par 20 ml d'une solution aqueuse saturée en chlorure de sodium, séchée sur sulfate de magnésium et filtrée. Le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Le composé est purifié par chromatographie éclairée sur gel de silice avec comme éluant un mélange éther de pétrole/dichlorométhane (75/25) ($R_f=0.30$). Le produit ainsi obtenu avec un rendement de 65 % est un solide incolore.

Formule brute :	C ₁₄ H ₂₂ O ₂	Poids moléculaire :	222,32
-----------------	--	---------------------	--------

RMN ¹ H (200 MHz)					RMN ¹³ C (50 MHz)		
δ (ppm)	Multipl.	J (Hz)	Int.	Attrib.	δ (ppm)	Phase	Attrib.
5.39	s		1H	6	133.9	+	1
3.98-3.95	m		1H	12 et 13	123.7	-	6
3.92-3.83	m		3H		120.2	+	8
1.95-1.57	m		14H	3, 4, 5, 9, 10, 11 et 14	63.8	+	12 et 13
					63.1	+	
1.00	d	6.8	3H	7	52.1	+	2
					38.8	+	4 et 9
					37.4	+	
					36.8	-	3
					27.1	+	5 et 11
					23.2	+	
					23.1	-	14
					20.9	+	10
					16.1	-	7

IR (Film, cm ⁻¹):	2956 et 2880 (C-H), 1654 (C=C), 1465, 1212, 1141, 1037
Masse (CI+) m/z (intensités relatives)	223 [M+H] ⁺ (100%), 221 [M-H] ⁺ (36%), 161 (28%), 99 (37%)
H.R.M.S. (EI, [M] ⁺) pour C ₁₄ H ₂₂ O ₂	Calculée : 222.1620 Trouvée : 222.1623

X.2.8.4. 6,10-Diméthyl-spiro[4.5]dec-6-en-1-one (666)



Dans un monocol de 10 ml, muni d'un réfrigérant, 22 mg de CAN (0.03 mmol, 0.03 éq.) sont ajoutés à 200 mg du cétal spirannique (0.9 mmol, 1 éq.) dissous dans un mélange de 3 ml d'acétonitrile et 3 ml de tampon borate. La solution est chauffée pendant 6 heures à 80°C. Après cette période, 20 ml d'eau sont additionnés. La phase organique est extraite par 2 x 20 ml de dichlorométhane, séchée sur sulfate de magnésium et filtrée. Le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Le composé est purifié par chromatographie éclairée sur gel de silice avec comme éluant un mélange éther de pétrole / dichlorométhane (75/25) (R_f=0.16). Le spirocétone ainsi obtenu avec un rendement de 94 % est un liquide incolore

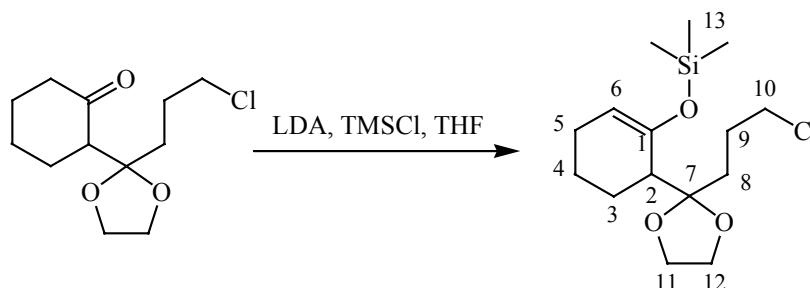
Formule brute :	C ₁₂ H ₁₈ O	Poids moléculaire :	178,27	R.N. :	71539-91-8
-----------------	-----------------------------------	---------------------	--------	--------	------------

RMN ¹ H (200 MHz)					RMN ¹³ C (50 MHz)		
δ (ppm)	Multipl.	J (Hz)	Int.	Attrib.	δ (ppm)	Phase	Attrib.
5.78	s large		1H	6	221.6	+	8
2.58-1.74	m		14H	3, 4, 5, 9, 10, 11 et 12	133.2	+	1
					125.5	-	6
1.08	d	6.8	3H	7	56.6	+	2
					39.5	+	9
					35.0	-	3
					34.7	+	4
					26.2	+	5 et 11
					22.7	+	
					20.2	-	12
					19.4	+	10
					16.1	-	7

IR (Film, cm ⁻¹):	2967 (C-H), 1715 (C=O), 1452, 1332
-------------------------------	------------------------------------

X.2.9.Divers

X.2.9.1. {6-[2-(3-Chloro-propyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]-cyclohex-1-ényloxy}-triméthyl-silyle (411)



Dans un ballon de 10 ml refroidi à 0°C, 1.22 ml de *n*-butyllithium (1.6 M, 1.94 mmol, 0.95 éq.) sont additionnés à 0.3 ml de diisopropylamine (2.2 mmol, 1.1 éq.) dissous dans 3 ml de tétrahydrofurane. Après 30 minutes d'agitation à cette température, la solution est refroidie à -78°C à l'aide d'un bain carboglace-acétone. Puis 200 mg de 2-[2-(3-Chloro-propyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]-cyclohexanone (2 mmol, 1 éq.) dissous dans 1 ml de tétrahydrofurane sont ajoutés goutte-à-goutte à la solution de diisopropylamidure de lithium. Après 2 heure d'agitation à -78°C, la température de la solution remonte à 0°C, sur une période de 1h30. A cette température, 0.6 ml de chlorure de triméthylsilyle (4.84 mmol, 2.2 éq.) sont lentement additionnés. La température de la solution remonte à température ambiante sur une période de 30 minutes. Puis 5 ml d'une solution aqueuse saturée en bicarbonate de sodium sont ajoutés. La phase organique est extraite par 3 x 5 ml d'éther puis séchée sur du sulfate de magnésium. Après filtration, le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Le produit, obtenu

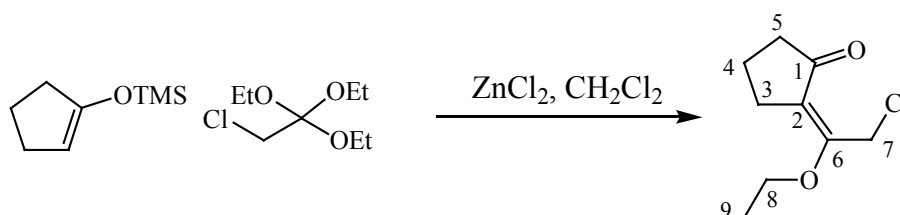
avec un rendement de 68 %, est un liquide légèrement jaunâtre ne nécessitant pas de purification supplémentaire.

Formule brute :	C ₁₅ H ₂₇ ClO ₃ Si	Poids moléculaire :	318,91
-----------------	---	---------------------	--------

RMN ¹ H (200 MHz)					RMN ¹³ C (50 MHz)		
δ (ppm)	Multipl.	J (Hz)	Int.	Attrib.	δ (ppm)	Phase	Attrib.
4.97	td	3.7 et 1.3	1H	6	152.5	+	1
3.96-3.90	m		4H	11 et 12	112.6	+	7
3.53	t	5.3	2H	10	107.5	-	6
2.34-2.25	m		1H	2	65.1	+	11 et 12
2.18-1.54	m		10H	3, 4, 5, 8 et 9	64.9	+	
					45.5	+	10
					45.0	-	2
					33.5	+	8
					27.2	+	3, 4, 5 et 9
					25.2	+	
					24.1	+	
					20.8	+	
					0.3	-	13

IR (Film, cm⁻¹):	2958 (C-H), 1664 (C=C), 1452, 1252, 1193
------------------------------------	--

X.2.9.2. 2-(2-Chloro-1-éthoxy-éthylidène)-cyclopentanone (435)

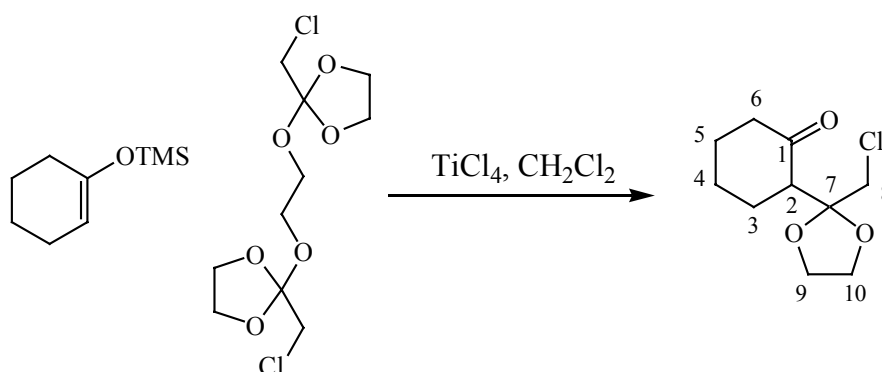


Dans un monocol de 25 ml, 192 mg de dichlorure de zinc (1.4 mmol, 0.7 éq.) sont ajoutés à 470 mg d'orthoester (2.4 mmol, 1.2 éq.) et à 312 mg de (cyclopent-1-ényloxy)-triméthyl-silane (2 mmol, 1 éq.) dissous dans 5 ml de dichlorométhane. Après 4 heures d'agitation à température ambiante, 10 ml d'une solution aqueuse saturée en bicarbonate de sodium sont additionnés à la réaction. Après décantation, la phase organique est extraite par 3 x 10 ml de dichlorométhane, séchée sur sulfate de magnésium et filtrée. Le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite.. Le composé est purifié par chromatographie éclairée sur gel de silice avec comme éluant un mélange éther de pétrole/acétate d'éthyle (9/1) ($R_f=0.3$). Le produit ainsi obtenu avec un rendement de 60 % est une huile incolore. Ce composé se dégrade -10°C après une nuit.

Formule brute :	C ₉ H ₁₃ ClO ₂	Poids moléculaire :	188,65
-----------------	---	---------------------	--------

RMN ¹ H (200 MHz)					RMN ¹³ C (50 MHz)		
δ (ppm)	Multipl.	J (Hz)	Int.	Attrib.	δ (ppm)	Phase	Attrib.
4.90	s		2H	7	206.7	+	1
4.22	q	7	2H	8	158.3	+	6
2.68	t	7.2	2H	5	117.8	+	2
2.37	t	8	2H	3	63.5	+	8
1.85	quint.	7.4	2H	4	40.7	+	7
1.37	t	7	3H	9	35.0	+	5
					27.6	+	4
					19.1	+	3
					15.3	-	9

X.2.9.3. 2-(2-Chlorométhyl-[1,3]dioxolan-2-yl)-cyclohexanone (436)

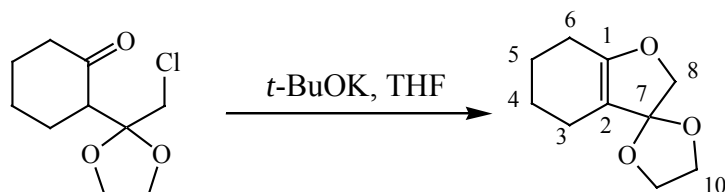


A -78°C , dans un monocol de 10 ml, 0.06 ml de tétrachlorure de titane (0.5 mmol, 0.5 équ.) sont ajoutés à 151 mg 2-Chloro-1-[2-(2-chloro-1,1-[1,3]dioxolane-éthoxy)-éthoxy]-1,1-[1,3]dioxolane-éthane (0.5 mmol, 0.5 équ.) et à 170 mg de (cyclohex-1-ényloxy)-triméthylsilane (1 mmol, 1 équ.) dissous dans 4 ml de dichlorométhane. La solution devient rouge. Après 2 heures d'agitation à -78°C , la température de la solution, jaune laiteuse, remonte à -40°C sur une période d'une heure. A cette température, 5 ml d'une solution aqueuse saturée en bicarbonate de sodium sont additionnés à la réaction. Après décantation, la phase organique est extraite par 3 x 5 ml de dichlorométhane, séchée sur sulfate de magnésium et filtrée. Le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Le composé est purifié par chromatographie éclairée sur gel de silice avec comme éluant un mélange éther de pétrole/acétate d'éthyle (8/2) ($R_f=0.26$). Le produit ainsi obtenu avec un rendement de 54 % est une huile incolore.

Formule brute :	C ₁₀ H ₁₅ ClO ₃	Poids moléculaire :	218,68
-----------------	--	---------------------	--------

RMN ¹ H (200 MHz)					RMN ¹³ C (50 MHz)		
δ (ppm)	Multipl.	J (Hz)	Int.	Attrib.	δ (ppm)	Phase	Attrib.
4.18-3.74	m		5H	8a, 9 et 10	209.3	+	1
3.60	d _{AB}	11.4	1H	8b	108.8	+	7
3.10	dd	11 et 5	1H	2	66.5	+	9 et 10
2.48-2.18	m		3H	6 et 3_{éq.}	66.4	+	
2.16-1.92	m		3H	4 et 3_{ax.}	54.6	-	2
1.78-1.58	m		2H	5	46.4	+	8
					43.0	+	6
					27.9	+	3, 4 et 5
					27.8	+	
					27.7	+	
IR (Film, cm ⁻¹):		2932 (C-H), 1712 (C=O), 1537, 1331, 992					

X.2.9.4. Ether bicyclique (443)

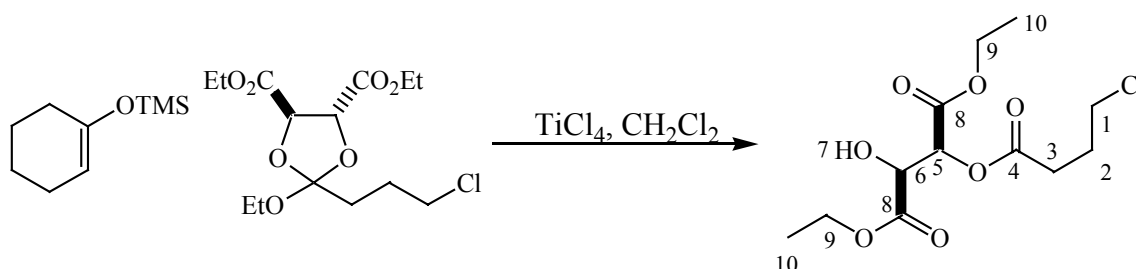


Dans un monocol de 10 ml, 52 mg de *tert*-butanolate de potassium (0.46 mmol, 1.4 éq.) sont ajoutés à 68 mg de β-cétocétal chloré (0.31 mmol, 1 éq.) dissous dans 5 ml de tétrahydrofurane non distillé. Le mélange réactionnel chauffe légèrement et devient blanc laiteux. Après 5 minutes d'agitation à température ambiante, 5 ml d'une solution aqueuse saturée en bicarbonate de sodium sont additionnés à la réaction. Après décantation, la phase organique est extraite par 3 x 10 ml de diéthyl éther, séchée sur sulfate de magnésium et filtrée. Le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Aucune purification supplémentaire n'a été effectué sur ce produit.

Formule brute :	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	Poids moléculaire :	182,22
-----------------	--	---------------------	--------

RMN ¹ H (200 MHz)					RMN ¹³ C (50 MHz)		
δ (ppm)	Multipl.	J (Hz)	Int.	Attrib.	δ (ppm)	Phase	Attrib.
4.23-4.15	m		2H	9 et 10	148.7	+	1
4.11-4.06	m		2H		129.3	+	2
2.77	s large		2H	8	104.7	+	7
2.09-2.00	m		4H	3 et 6	64.6	+	9 et 10
1.71-1.61	m		4H	4 et 5	39.9	+	8
					23.0	+	3 à 6
					22.7	+	
					22.6	+	

X.2.9.5. Acide 2-(4-Chloro-butyryloxy)-3-hydroxy-succinique diéthylester (766)



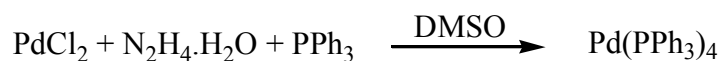
A -78°C , dans un monocol de 25 ml, 0.18 ml de tétrachlorure de titane (1.5 mmol, 1.5 éq.) sont ajoutés à 375 mg d'orthoester (1.1 mmol, 1 éq.) et à 370 mg de (cyclohex-1-ényloxy)-triméthyl-silane (2.2 mmol, 1.2 éq.) dissous dans 7 ml de dichlorométhane. La solution devient rouge. Après 6 heures d'agitation à -78°C , la température de la solution remonte à -30°C sur une période de 30 minutes. A cette température, 10 ml d'une solution aqueuse saturée en bicarbonate de sodium sont additionnés à la réaction. Cette solution est filtrée sur célite. La célite est lavée par 3 x 10 ml de dichlorométhane. Après décantation, la phase organique est séchée sur sulfate de magnésium et filtrée. Le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite. Le composé est purifié par chromatographie éclairée sur gel de silice avec comme éluant un mélange éther de pétrole/acétate d'éthyle (8/2) ($R_f=0.24$). Le produit ainsi obtenu avec un rendement de 58 % est une huile incolore.

Formule brute : $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{ClO}_7$ Poids moléculaire : 310,73

RMN ^1H (200 MHz)					RMN ^{13}C (50 MHz)		
δ (ppm)	Multipl.	J (Hz)	Int.	Attrib.	δ (ppm)	Phase	Attrib.
5.48	d	2.2	1H	5	171.3	+	8
4.76	dd	7.4 et 2.2	1H	6	170.6	+	
4.28	q	7	4H	9	164.4	+	4
3.61	t	6.3	2H	1	73.0	+	6
3.18	d	7.5	1H	7	62.6	+	9
2.61	td	7.1 et 2.3	2H	3	62.2	+	
2.15-2.05	m		2H	2	43.6	+	1
1.30	t	7.1	3H	10	30.7	+	8
1.29	t	7.1	3H		27.5	+	9
					14.1	-	10
					13.8	-	

IR (Film, cm^{-1}): 3488 (O-H), 2983 et 2940 (C-H), 1747 et 1635 (C=O), 1446, 1371, 1017

X.2.9.6. Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0)



Un tricol de 100 ml, muni d'un réfrigérant, est séché et purgé à l'argon. 0.443 g de dichlorure de palladium (II) (2.5 mmol, 1 éq.) et 3.28 g de triphenylphosphine (12.5 mmol, 5 éq.) sont introduits dans ce ballon puis à nouveau dégazé. 30 ml de DMSO qui fût préalablement dégazé sont ajouté. Le mélange est chauffé à 140°C pour dissoudre les solides. La solution devient verte. 0.5 ml d'hydrazine monohydrate (10.3 mmol, 4.1 éq.) est additionné rapidement. On retire le ballon du bain d'huile et on coupe l'agitation. Durant 90 minutes, la solution est laissée à température ambiante. Le précipité est filtré sous argon et est lavé par 30 ml d'éthanol puis par 30 ml d'éther éthylique. Le précipité jaune est séché sous vide à l'abri de la lumière.

Chapitre X. Partie expérimentale	154
X.1. Matériel et techniques	154
X.1.1. Analyses	154
X.1.2. Techniques	154
X.2. Modes opératoires et analyses	156
X.2.1. Synthèse des éthers d'énol silylés	156
X.2.1.1. (Cyclopent-1-ényloxy)-triméthyl-silane (306a)	156
X.2.1.2. (Cyclohex-1-ényloxy)-triméthyl-silane (306b)	157
X.2.1.3. (Cyclohept-1-ényloxy)-triméthyl-silane (306c)	158
X.2.1.4. Triméthyl-(6-méthyl-cyclohex-1-ényloxy)-silane (391)	158
X.2.1.5. (4-Isopropyl-cyclohex-1-ényloxy)-triméthyl-silane (559)	160
X.2.1.6. (4-tert-Butyl-cyclohex-1-ényloxy)-triméthyl-silane (393)	160
X.2.1.7. Triméthyl-(3-méthyl-cyclohex-1-ényloxy)-silane (395)	161
X.2.1.8. (3-But-3-ényl-cyclohex-1-ényloxy)-triméthyl-silane (397)	162
X.2.2. Synthèse des orthoesters	164
X.2.2.1. Acide 4-chloro-butyrimidique éthyl ester (376)	164
X.2.2.2. 2-(3-Chloro-propyl)-2-éthoxy-[1,3]dioxolane (377)	164
X.2.2.3. 2-Ethoxy-2-(3-iodo-propyl)-[1,3]dioxolane (10)	165
X.2.2.4. Acide 5-chloro-pentanimidique éthyl ester (379)	166
X.2.2.5. 2-(4-Chloro-butyl)-2-éthoxy-[1,3]dioxolane (380)	167
X.2.2.6. Acide 2-chloro-acétimidique éthyl ester (382)	168
X.2.2.7. 2-Chloro-1-[2-(2-chloro-1,1-[1,3]dioxolane-éthoxy)-éthoxy]-1,1-[1,3]dioxolane-éthane (384)	168
X.2.2.8. 2-Chloro-1,1,1-triéthoxy-éthane (385)	169
X.2.2.9. 4-Chloro-1,1,1-triéthoxy-butane	170
X.2.2.10. Acide 2-(3-Chloro-propyl)-2-éthoxy-[1,3]dioxolane-4,5-dicarboxy-lique diéthyl ester	171
X.2.3. Produits de condensation avec l'orthoester iodé	172
X.2.3.1. 2-[2-(3-Iodo-propyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]-cyclopentanone (412)	172
X.2.3.2. 2-[2-(3-Iodo-propyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]-cyclohexanone (348)	173
X.2.3.3. 2-[2-(3-Iodo-propyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]-cycloheptanone (413)	174
X.2.3.4. 2-[2-(3-Iodo-propyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]-6-méthyl-cyclohexanone (451) et (452)	175
X.2.3.5. 2-[2-(3-Iodo-propyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]-3-méthyl-cyclohexanone (481)	176
X.2.3.6. 3-But-3-ényl-2-[2-(3-iodo-propyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]-cyclohexanone (478)	177
X.2.3.7. 4-tert-Butyl-2-[2-(3-iodo-propyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]-cyclohexanone (492) et (493)	178
X.2.4. Produits de condensation avec l'orthoester chloré à quatre carbones	180

X.2.4.1. 2-[2-(3-Chloro-propyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]-cyclopentanone (414)	180
X.2.4.2. 2-[2-(3-Chloro-propyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]-cyclohexanone (398)	181
X.2.4.3. 2-[2-(3-Chloro-propyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]-cycloheptanone (415)	182
X.2.4.4. 2-[2-(3-Chloro-propyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]-6-méthyl-cyclohexanone (453) et (454)	184
X.2.4.5. 2-[2-(3-Chloro-propyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]-3-méthyl-cyclohexanone (482)	186
X.2.4.6. 3-But-3-ényl-2-[2-(3-chloro-propyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]-cyclohexanone (480)	187
X.2.4.7. 4-tert-Butyl-2-[2-(3-chloro-propyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]-cyclohexanone (494) et (495)	188
X.2.4.8. 2-[2-(3-Chloro-propyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]-4-isopropyl-cyclohexanone (561) et (562)	190
X.2.5. Produits de condensation avec l'orthoester chloré à cinq carbones	193
X.2.5.1. 2-[2-(4-Chloro-butyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]-cyclopentanone (420)	193
X.2.5.2. 2-[2-(4-Chloro-butyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]-cyclohexanone (421)	194
X.2.5.3. 2-[2-(4-Chloro-butyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]-cycloheptanone (422)	195
X.2.5.4. 2-[2-(4-Chloro-butyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]-6-méthyl-cyclohexanone (455) et (456)	197
X.2.5.5. 4-tert-Butyl-2-[2-(4-chloro-butyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]-cyclohexanone (494) et (495)	198
X.2.6. Spiroannélation	200
X.2.6.1. 1,4-Dioxa-dispiro[4.0.4.3]tridécan-7-one (416)	200
X.2.6.2. 1,4-Dioxa-dispiro[4.0.5.3]tétradécan-7-one (350)	201
X.2.6.3. 1,4-Dioxa-dispiro[4.0.6.3]pentadécan-7-one (417)	202
X.2.6.4. 8-Méthyl-1,4-dioxa-dispiro[4.0.5.3]tétradécan-7-one (457)	204
X.2.6.5. 11-But-3-ényl-1,4-dioxa-dispiro[4.0.5.3]tétradécan-7-one (490)	206
X.2.6.6. 11-Méthyl-1,4-dioxa-dispiro[4.0.5.3]tétradécan-7-one (483)	207
X.2.6.7. 10-tert-Butyl-1,4-dioxa-dispiro[4.0.5.3]tétradécan-7-one (498) et (499)	209
X.2.6.8. 10-Isopropyl-1,4-dioxa-dispiro[4.0.5.3]tétradécan-7-one (565) et (566)	212
X.2.6.9. 1,4-Dioxa-dispiro[4.0.4.4]tétradécan-7-one (423)	214
X.2.6.10. 1,4-Dioxa-dispiro[4.0.5.4]pentadécan-7-one (424)	215
X.2.6.11. 1,4-Dioxa-dispiro[4.0.6.4]hexadécan-7-one (425)	216
X.2.6.12. 8-Méthyl-1,4-dioxa-dispiro[4.0.5.4]pentadécan-7-one (474) et (475)	217
X.2.6.13. 10-tert-Butyl-1,4-dioxa-dispiro[4.0.5.4]pentadécan-7-one (508) et (509)	219
X.2.7. Synthèse des dicétones spirannique	221
X.2.7.1. Trans-9-isopropyl-spiro[4.5]decane-1,6-dione (537)	221
X.2.7.2. Cis-9-isopropyl-spiro[4.5]décane-1,6-dione (542)	222
X.2.7.3. Trans-9-tert-butyl-spiro[4.5]décane-1,6-dione	223
X.2.7.4. 7-Méthyl-spiro[4.5]décane-1,6-dione (471)	224

X.2.8. Synthèse de l'Agarospirrol	225
X.2.8.1. 7-Méthyl-11-méthylène-1,4-dioxa-dispiro[4.0.5.3]tétradécane (669)	225
X.2.8.2. Ester trifluoro-méthanesulfonique 11-méthyl-1,4-dioxa-dispiro[4.0.5.3]tétradéc-7-ène-7-yl (685)	226
X.2.8.3. 7,11-Diméthyl-1,4-dioxa-dispiro[4.0.5.3]tétradéc-7-ène (665)	228
X.2.8.4. 6,10-Diméthyl-spiro[4.5]dec-6-ène-1-one (666)	229
X.2.9. Divers	230
X.2.9.1. {6-[2-(3-Chloro-propyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]-cyclohex-1-ényloxy}-triméthylsilyle (411)	230
X.2.9.2. 2-(2-Chloro-1-éthoxy-éthylidène)-cyclopentanone (435)	231
X.2.9.3. 2-(2-Chlorométhyl-[1,3]dioxolan-2-yl)-cyclohexanone (436)	232
X.2.9.4. Ether bicyclique (443)	233
X.2.9.5. Acide 2-(4-Chloro-butyryloxy)-3-hydroxy-succinique diéthylester (766)	234
X.2.9.6. Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0)	235