Preliminary communication

Réaction des halogenures de titane (IV) avec les alcynes: formation d'halogénoalcènes

D. LEMARCHAND, NIASSE M'BAYE et J. BRAUN

Laboratoire de Recherches de Chimie Organique, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75 - Paris Ve (France)

(Reçu le 20 avril 1972)

SUMMARY

The behaviour of some mono- and disubstituted acetylenes with respect to tetrachloro- and tetrabromo-titanium is studied.

The structure of the insertion products is proved by chemical methods.

Au cours des dernières années, de nombreux travaux ont portés sur l'insertion des alcynes dans la liaison titane—azote¹; cependant il ne semble pas qu'une réaction analogue ait été mentionnée avec les halogénures de titane(IV).

Un certain nombre d'essais faits dans notre laboratoire, concernant l'addition du tétrachlorure et du tétrabromure de titane sur le phénylacétylène, phénylméthylacétylène et propyne ont conduit à des résultats intéressants.

Dans des conditions excluant la présence d'oxygène et d'humidité, le tétrahalogénure de titane est additionné à 0° à une solution d'alcyne dans un hydrocarbure saturé; après une durée de 2 à 20 h pour le TiBr₄ et de 48 à 70 h pour TiCl₄, la solution est hydrolysée par un mélange méthanol—eau et la phase organique analysée par chromatographie en phase gazeuse et par résonance magnétique nucléaire.

On obtient un halogénoalcène dans le cas des acétyléniques vrais et deux halogénoalcènes isomères avec les alcynes substitués:

TiX₄ + R-C=CH
$$\xrightarrow{R(X)C=CH_2}$$

TiX₄ + C₆H₅-C=C-CH₃ $\xrightarrow{C_6H_5}$ $\xrightarrow{C$

Quelques uns des résultats sont présentés dans le tableau 1. L'étude du mécanisme et du composé intermédiaire est en cours.

TABLEAU 1

Acêtylênique	Conditions opératoires	Acétylénique recupéré (%)	Composés obtenus	Rendement (%)
TiCl ₄ a				
C ₆ H ₅ C≡CH	72h, 20°C	15	C ₆ H ₅ (Cl)C=CH ₂	54
C ₆ H ₅ C≡C−CH ₃	72h, 20°C	C ₆ H ₅	C=C CH ₃ (79%)	
		C ₆ H ₅	C=C H (21%)	70–75
CH₃−C≡CH	48h, 0-20°C	CH ₃ (Cl)	C=CH ₂	15
TiBr ₄ b				
C ₆ H ₅ C≡CH	2h, 20°C	26	$C_6H_5(Br)C=CH_2$	65
C ₆ H ₅ C≡C−CH ₃	22h, 20°C	C ₆ H ₅	C=C CH ₃ (82%)	
		C ₆ H₅	, H	75

^aTiCl₄/acétylénique = 1 mole / 4 moles.

REFERENCE

- 1 G. Chandra, A.D. Jenkins et M.F. Lappert, J. Chem. Soc. A, (1970) 2550
- J. Organometal Chem., 39 (1972)

 $^{^{}b}$ TiBr₄/acétylénique = 1 mole / 1 mole.