

Preliminary communication

Préparation des iodures alléniques et propargyliques par coupure à l'iode des composés propargyliques et alléniques de l'étain

M. SIPEUHOU SIMO, A. JEAN et M. LEQUAN

*Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, Laboratoire de recherche de Chimie Organique,
 11 rue Pierre et Marie Curie, Paris 5e (France)*

(Reçu le 9 décembre 1971)

Les iodoallènes sont difficilement accessibles avec de bons rendements et surtout exempts d'isomères propargyliques ou d'autres impuretés. La synthèse de quelques iodoallènes a été signalée par Landor par action des iodométhylates de triphénylphosphite sur les alcools propargyliques correspondants¹. Plus récemment, une note a mentionné la formation d'iodoallènes à partir des acétates propargyliques par réaction avec l'iodure de méthyle magnésium².

La préparation des iodoallènes et des iodures de propargyles peut être effectuée avec des rendements quantitatifs, par coupure à l'iode des composés propargyliques et alléniques de l'étain⁴.

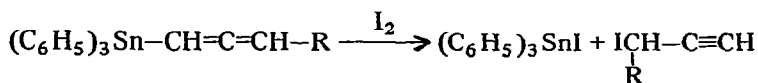
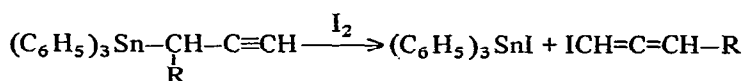


TABLEAU I

Produits de départ	Produits obtenus		Eb. (°C/20 mm)	Isomère majoritaire ^a (%)	Rdt. global ^b
1 (C ₆ H ₅) ₃ SnCH ₂ C≡CH	ICH=C=CH ₂	(A)	35-37	95	80
2 (C ₆ H ₅) ₃ SnCH=C=CH ₂	ICH ₂ C≡CH	(B)	35-37	95	80
3 (C ₆ H ₅) ₃ SnCHC≡CH	ICH=C=CHCH ₃	(C)	40-42	94	70
4 (C ₆ H ₅) ₃ SnCH=C=CHCH ₃	ICH ₃ C≡CH	(D)	40-42	90	70

^a Evaluation par RMN. ^b Reaction effectuée sur 10⁻² mole dans le pentane ou le chlorure de méthylène.

La réaction peut être conduite dans différents solvants tels le tétrachlorure de carbone, le chlorure de méthylène, l'éther ou mieux dans le pentane aux environs de 0–10°. Elle fournit en majorité le produit correspondant à un retournement de structure de la chaîne insaturée.

Le tableau 1 groupe les résultats obtenus. Tous les iodures alléniques et propargyliques sont obtenus à plus de 90% de pureté. Ce sont des liquides parfaitement stables qui se prêtent bien à la conservation à froid, le taux d'isomère minoritaire n'évolue pas avec le temps.

Le tableau 2 donne les déplacements chimiques et les couplages dans les composés obtenus.

TABLEAU 2 ^a

	Produits				
	(A)	(B)	(C)	(D)	
$\delta(\text{CH}_2)$	4.6	3.6	$\delta(\text{CH}_3)$	1.7	2.0
$\delta(\text{CH})$	5.7	2.4	$\delta(\text{C}-\text{CH}_3)$	5.0	4.5
$J(\text{HC}-\text{C}-\text{CH})$	6.0	2.7	$\delta(\text{HC}=\text{C}=\text{C}-\text{C})$	5.6	$\delta(\text{C}\equiv\text{CH})$ 2.6
			$J(\text{CHCH}_3)$	7.2	7.2
			$J(\text{CH}-\text{C}-\text{CCH}_3)$	2.5	2.5
			$J(\text{CH}=\text{C}=\text{CH})$	5.7	

^a Varian A60; en ppm (TMS référence interne); J en Hz, sans solvant.

Une étude cinétique par la méthode du "stop flow" est en cours. Les premiers résultats ont permis de classer les composés stanniques dans l'ordre de réactivité croissante suivant: $2 \approx 4 < 1 < 3$. Ces résultats sont très comparables à ceux obtenus pour la réactivité de ces mêmes composés avec les réactifs électrophiles, en particulier avec les dérivés carbonyles³.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 C.S.L. Baker, P.D. Landor, S.R. Landor et A.N. Patel, *J. Chem. Soc.*, (1965) 4348.
- 2 J. Gore et M.L. Roumestant, *Tetrahedron Letters*, (1971) 1027.
- 3 M. Lequan et G. Guillermin, résultats à publier.
- 4 M. Lequan et P. Cadiot, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1965) 45.

J. Organometal. Chem., 35 (1972)