

Journal of Organometallic Chemistry, 397 (1990) 127–137
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21186

Alcynylsilanes fonctionnels

I. Synthèse régiospécifique par voie organozincique d'alcools homopropargyliques trialkylsilylés α' - ou ω' -chlorés *

D. Mesnard et L. Miginiac *

Laboratoire de Synthèse Organique, UA 574 CNRS, Université de Poitiers, 40, avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers (France)

(Reçu le 24 avril 1990)

Abstract

In many cases, the reaction between α - or ω -chloro carbonyl derivatives and organozincs prepared from halides $R_3Si-C\equiv C-CH_2Br$ is chemo- and regioselective: it affords, in a good yield, trialkylsilyl homopropargylic alcohols α' - or ω' -substituted by a chlorine atom. This behaviour is different of this of organoaluminiums which lead mainly to trialkylsilyl α -allenyl α' - or ω' -chlorinated alcohols.

Résumé

L'action sur les dérivés carbonylés α - ou ω -chlorés des organozinciques issus de bromures $R_3Si-C\equiv C-CH_2Br$ est généralement chimio- et régiosélective, puisqu'elle conduit avec de bons rendements à des alcools homopropargyliques trialkylsilylés α' - ou ω' -chlorés. Ce comportement est différent de celui des aluminiques qui conduisent principalement à des alcools α -alléniques trialkylsilylés α' - ou ω' -chlorés.

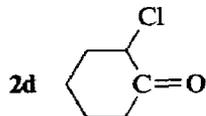
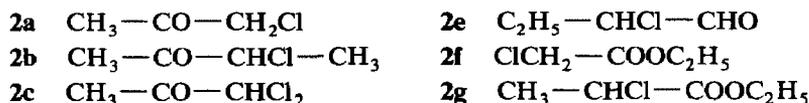
Introduction

Les alcynylsilanes sont des réactifs très intéressants en synthèse organique, car ils réagissent régiosélectivement avec de nombreux substrats électrophiles, dans des

* $R_3Si-C\equiv C-CH_2-C \begin{array}{l} | \\ | \\ OH \end{array} (C)_nCl$ ($n = 1$ à 5).

I. Etude de la réactivité des organométalliques 1a–1d vis à vis des dérivés carbonylés α -chlorés primaires et secondaires

Nos essais ont été réalisés avec les cétones, aldéhydes et esters α -chlorés suivants:

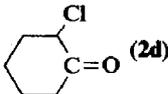
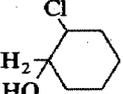


Dans tous les cas étudiés, nous observons une réaction uniquement avec la fonction carbonylée, conduisant ainsi à des chlorhydrines (Tableau 1).

De plus, nos premiers essais réalisés avec 2b nous ont montré (Tableau 1) que la régiosélectivité de la réaction est la même que celle observée dans le cas des aldéhydes et cétones simples [5,8], à savoir obtention de l'alcool homopropargylique triméthylsilylé α' -chloré 3 comme produit unique ou comme produit principal, respectivement dans les cas du zinc et du magnésium, et formation de l'alcool α -allénique triméthylsilylé α' -chloré 4 comme produit principal dans le cas de l'aluminium.

Tableau 1

Réactivité des organométalliques 1a–1d vis à vis des dérivés carbonylés α -chlorés primaires et secondaires

RM	Dérivé carbonylé α -chloré	Condi- tions ^a	Chlorhydrine	Rdt%
1a	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Cl}$ (2a)	a	$\left\{ \begin{array}{l} 92 \text{ Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CCH}_2\text{C(OH)(CH}_3\text{)CH}_2\text{Cl} \\ 8 \text{ CH}_2=\text{C}=\text{C(SiMe}_3\text{)C(OH)(CH}_3\text{)CH}_2\text{Cl} \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} 3a \\ 4a \end{array} \right\} 70$
1a	$\text{CH}_3\text{COCHClCH}_3$ (2b)	a	$\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CCH}_2\text{C(OH)(CH}_3\text{)CHClCH}_3$ ^b	3b 66
1b	$\text{CH}_3\text{COCHClCH}_3$ (2b)	a	$\left\{ \begin{array}{l} 75 \text{ Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CCH}_2\text{C(OH)(CH}_3\text{)CHClCH}_3 \\ 25 \text{ CH}_2=\text{C}=\text{C(SiMe}_3\text{)C(OH)(CH}_3\text{)CHClCH}_3 \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} 3b \\ 4b \end{array} \right\} 55$
1c	$\text{CH}_3\text{COCHClCH}_3$ (2b)	b	$\left\{ \begin{array}{l} 20 \text{ Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CCH}_2\text{C(OH)(CH}_3\text{)CHClCH}_3 \\ 80 \text{ CH}_2=\text{C}=\text{C(SiMe}_3\text{)C(OH)(CH}_3\text{)CHClCH}_3 \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} 3b \\ 4b \end{array} \right\} 65$
1a	$\text{CH}_3\text{COCHCl}_2$ (2c)	a	$\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CCH}_2\text{C(OH)(CH}_3\text{)CHCl}_2$	3c 65
1a	 (2d)	a	$\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CCH}_2-$ 	3d 65
1a	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CHClCHO}$ (2e)	a	$\left\{ \begin{array}{l} 90 \text{ Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CCH}_2\text{CHOHCHClC}_2\text{H}_5 \\ 10 \text{ CH}_2=\text{C}=\text{C(SiMe}_3\text{)CHOHCHClC}_2\text{H}_5 \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} 3e \\ 4e \end{array} \right\} 50$
1d	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CHClCHO}$ (2e)	a	$t\text{-Bu(Me)}_2\text{SiC}\equiv\text{CCH}_2\text{CHOHCHClC}_2\text{H}_5$	7e 55
1a	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOCH}_2\text{Cl}$ (2f)	c	$(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CCH}_2)_2\text{C(OH)CH}_2\text{Cl}$	3'f 70
1a	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOCHClCH}_3$ (2g)	c	$(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CCH}_2)_2\text{C(OH)CHClCH}_3$ ^b	3'g 70

^a Voir Partie Expérimentale. ^b Dans ce cas, la chlorhydrine attendue est en partie transformée en époxyde (voir Partie II).

Tableau 2

Réactivité des organométalliques 1a–1c vis à vis des cétones ω -chlorées primaires

RM	Cétone ω -chlorée	Condi- tions ^a	Chlorhydrine	Rdt%
1a	CH ₃ CO(CH ₂) ₂ Cl (2h)	a	Me ₃ SiC≡CCH ₂ C(OH)(CH ₃)(CH ₂) ₂ Cl	3h 58
1a	CH ₃ CO(CH ₂) ₃ Cl (2i)	a	Me ₃ SiC≡CCH ₂ C(OH)(CH ₃)(CH ₂) ₃ Cl	3i 63
1b	CH ₃ CO(CH ₂) ₃ Cl (2i)	a	{ 85 Me ₃ SiC≡CCH ₂ C(OH)(CH ₃)(CH ₂) ₃ Cl 15 CH ₂ =C=C(SiMe ₃)C(OH)(CH ₃)(CH ₂) ₃ Cl	{ 3i 4i } 84
1c	CH ₃ CO(CH ₂) ₃ Cl (2i)	b	{ 30 Me ₃ SiC≡CCH ₂ C(OH)(CH ₃)(CH ₂) ₃ Cl 70 CH ₂ =C=C(SiMe ₃)C(OH)(CH ₃)(CH ₂) ₃ Cl	{ 3i 4i } 82
1a	CH ₃ CO(CH ₂) ₄ Cl (2j)	a	Me ₃ SiC≡CCH ₂ C(OH)(CH ₃)(CH ₂) ₄ Cl	3j 71
1b	CH ₃ CO(CH ₂) ₄ Cl (2j)	a	{ 80 Me ₃ SiC≡CCH ₂ C(OH)(CH ₃)(CH ₂) ₄ Cl 20 CH ₂ =C=C(SiMe ₃)C(OH)(CH ₃)(CH ₂) ₄ Cl	{ 3j 4j } 73
1c	CH ₃ CO(CH ₂) ₄ Cl (2j)	b	{ 30 Me ₃ SiC≡CCH ₂ C(OH)(CH ₃)(CH ₂) ₄ Cl 70 CH ₂ =C=C(SiMe ₃)C(OH)(CH ₃)(CH ₂) ₄ Cl	{ 3j 4j } 72
1a	CH ₃ CO(CH ₂) ₅ Cl (2k)	a	Me ₃ SiC≡CCH ₂ C(OH)(CH ₃)(CH ₂) ₅ Cl	3k 60

^a Voir Partie Expérimentale.

Nous avons poursuivi cette étude avec les autres dérivés carbonylés **2** et les zinciques **1a** et **1d**, ce qui nous a permis de préparer avec des rendements de 50 à 70% des exemples variés d'alcools homopropargyliques trialkylsilylés α' -chlorés **3**. Dans le cas de **2f** et **2g**, on obtient les alcools tertiaires **3'f** et **3'g** résultant de l'action de deux molécules d'organozincique.

Enfin, notons d'une part que les chlorhydrines **3** ainsi obtenues sont des précurseurs d'époxydes **5** (voir Partie II) et que d'autre part, la préparation grâce à l'emploi de l'aluminique de chlorhydrines **4**, composés éventuellement cyclisables en époxydes **6**, est aussi très intéressante: elle fera l'objet d'un prochain mémoire.

II. Etude de la réactivité des organométalliques 1a–1c vis à vis de cétones ω -chlorées primaires

L'étude a été réalisée avec les quatre cétones ω -chlorées: CH₃-CO-(CH₂)_{*n*}-Cl, *n* = 2: **2h**, *n* = 3: **2i**, *n* = 4: **2j**, *n* = 5: **2k**.

Les résultats du Tableau 2 montrent que la réaction a lieu, ici encore, uniquement au niveau de la fonction carbonylée; en outre, la régiosélectivité observée en faisant varier la nature du métal M de l'organométallique est tout à fait comparable à celle remarquée dans le cas des cétones simples [5,8], le zincique **1a** conduisant dans tous les cas uniquement à l'halohydrine à groupe propargyltriméthylsilylé (Rdt = 58–71%).

Ces résultats constituent une généralisation utile des observations faites dans le cas des cétones α -chlorées.

III. Etude de la réactivité des organométalliques 1a–1c vis à vis des dérivés carbonylés α -chlorés tertiaires

Les essais ont été réalisés avec les deux composés: **2l** (CH₃)₂C(Cl)-CHO, **2m** (CH₃)₂C(Cl)-CO-CH₃.

Tableau 3

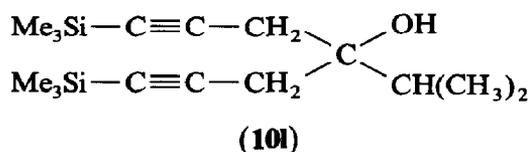
Réactivité des organométalliques 1a-1c vis à vis des dérivés carbonylés α -chlorés tertiaires

RM	Dérivé carbonylé α -chloré	Condi- tions ^a	Produits obtenus	Rdt%
1a	(CH ₃) ₂ CCl-CHO (2l)	a	(Me ₃ SiC≡CCH ₂) ₂ C(OH)CH(CH ₃) ₂ (10l)	50
1a	(CH ₃) ₂ CCl-CHO (2l)	c	(Me ₃ SiC≡CCH ₂) ₂ C(OH)CH(CH ₃) ₂ (10l)	80
1b	(CH ₃) ₂ CCl-CHO (2l)	a	(Me ₃ SiC≡CCH ₂) ₂ C(OH)CH(CH ₃) ₂ (10l)	45
1b	(CH ₃) ₂ CCl-CHO (2l)	c	(MeSiC≡CCH ₂) ₂ C(OH)CH(CH ₃) ₂ (10l)	78
1a	(CH ₃) ₂ CCl-C=O (2m) CH ₃	a	Me ₃ SiC≡CCH ₂ C(CH ₃) ₂ COCH ₃ (11m)	20
			Me ₃ SiC≡CCH ₂ C(OH)(CH ₃)-C(CH ₃) ₂ CH ₂ C≡CSiMe ₃ (12m)	< 5
			C ₁₇ H ₃₂ OSi ₂ (14m)	35
1a	(CH ₃) ₂ CCl-C=O (2m) CH ₃	c	{ 12m	< 5
			{ 14m	78
1a	3m	c	{ 12m	< 5
			{ 14m	65
1b	(CH ₃) ₂ CCl-C=O (2m) CH ₃	a	{ 11m	35
			{ 12m	30
1b	(CH ₃) ₂ CCl-C=O (2m) CH ₃	c	12m	68
1c	(CH ₃) ₂ CCl-C=O (2m) CH ₃	b	{ CH ₂ =C=C(SiMe ₃)C(CH ₃) ₂ COCH ₃ (13m)	20
			{ Me ₃ SiC≡CCH ₂ C(CH ₃)(OH)C(Cl)(CH ₃) ₂ (3m)	60

^a Voir Partie Expérimentale.

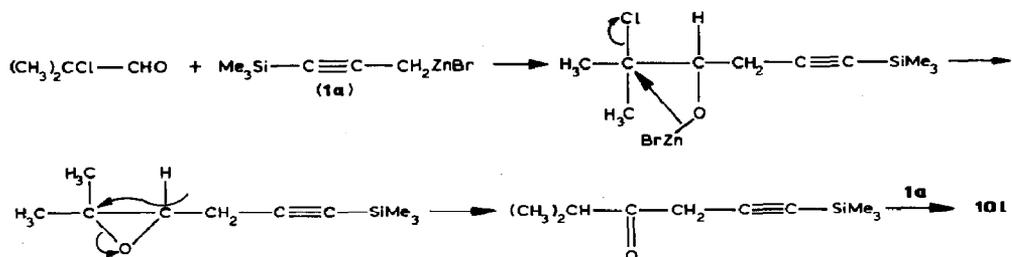
Les résultats du Tableau 3 montrent que, compte tenu de la mobilité de l'halogène en position tertiaire, la substitution de celui-ci peut intervenir concurremment à l'addition de l'organométallique sur la fonction carbonyle [11] et nous n'obtenons pas l'halohydrine normalement attendue, sauf dans un cas.

Avec l'aldéhyde 2l, seuls le zincique et le magnésien ont été étudiés, l'aluminique étant susceptible de conduire, comme dans le cas d'un aldéhyde simple [5], à un mélange de produits normaux et de produits d'oxydation. Ces deux organométalliques nous ont conduit uniquement à un alcool tertiaire résultant d'une bis-réaction, dont la structure s'est révélée être la suivante:



En accord avec [11,12], ce résultat peut s'expliquer par la formation initiale d'un alcoolate se transformant in situ en époxyde, l'isomérisation de ce dernier en cétone par migration d'ion hydrure, puis l'action de l'organométallique sur la cétone ainsi

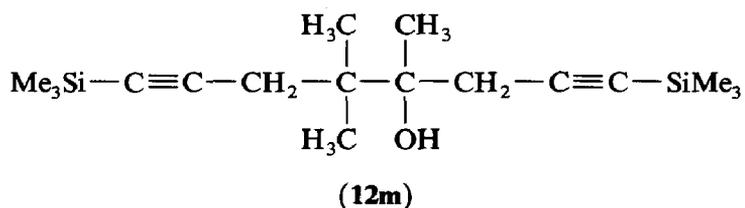
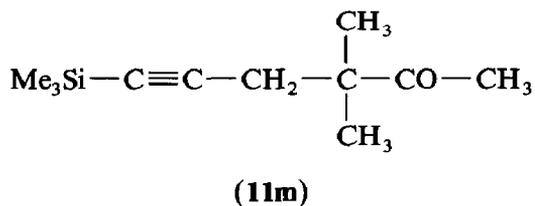
obtenue:



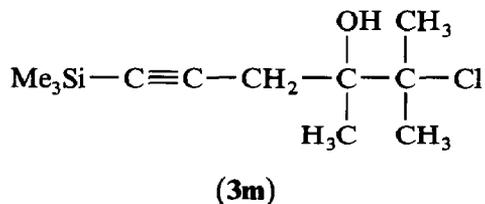
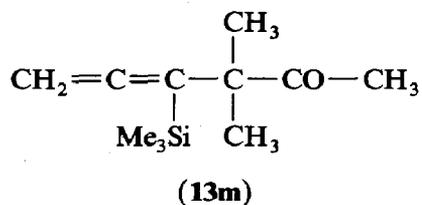
Signalons que des résultats similaires ont été observés lors de l'action sur **2l** de CH_3MgBr [13] (Rdt = 53%) et de $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{ZnBr}$ [27] (Rdt = 65%).

Avec la cétone **2m**, l'action de **1a-1c** a été envisagée.

Dans le cas du magnésien, on isole un mélange de cétone (mono-réaction) et d'alcool tertiaire (bis-réaction normale) en opérant mole à mole, et uniquement l'alcool tertiaire en utilisant deux équivalents de magnésien:



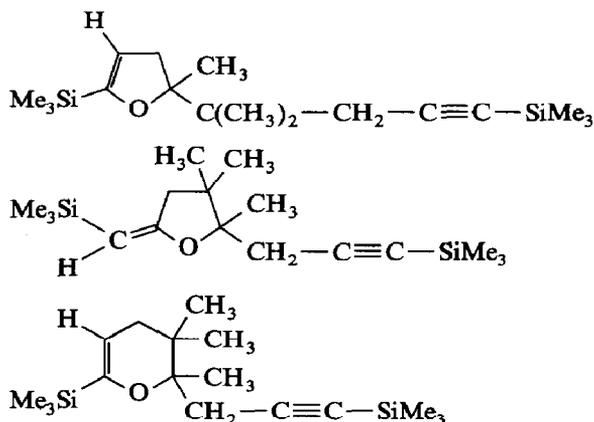
Dans le cas de l'aluminique, nous avons obtenu un mélange de cétone à substituant α -allénique et d'halohydrine **3m** à substituant propargyltriméthylsilylé:



La réaction sans transposition observée ici est vraisemblablement attribuable à l'encombrement stérique élevé au niveau du groupe carbonyle de la cétone **2m**.

Dans le cas du zincique, un comportement analogue à celui du magnésien semblait très probable: en fait, si nous observons bien la possibilité d'obtenir la même cétone par mono-réaction, par contre l'alcool de bis-réaction attendu n'apparaît qu'en très faible quantité, à côté d'un autre produit de bis-réaction **14m** déjà présent dans le mélange brut réactionnel, de formule $C_{17}H_{32}OSi_2$, et ceci aussi bien en opérant directement qu'en employant l'halohydrine **3m**.

Une étude spectrale (1H RMN à 300 MHz) a montré qu'il s'agissait en fait d'un mélange d'au moins trois produits isomères, non séparables par chromatographie, pour lesquels nous proposons les structures suivantes:



qui correspondent aux diverses possibilités d'addition intramoléculaire de l'alcoolate zincique intermédiaire sur l'une ou l'autre des triples liaisons. Signalons que la formation de tels hétérocycles est en accord avec les règles de fermeture de cycles de Baldwin [14].

Conclusion

Les organométalliques ($M = Zn, Mg, Al$) issus de bromures propargyliques trialkylsilylés agissent sélectivement sur la fonction carbonyle de dérivés carbonyles α - ou ω -chlorés, primaires ou secondaires, conduisant ainsi avec de très bons rendements à des halohydrines insaturées trialkylsilylées. De plus, la fixation sélective du groupe propargyltriméthylsilyle observée lors de l'action du zincique **1a** sur des cétones simples [5,8] a été confirmée et généralisée à plusieurs types d'exemples, permettant ainsi d'établir une méthode générale de préparation d'alcynylsilanes β -fonctionnels. Enfin, l'étude du comportement de dérivés carbonyles α -chlorés en position tertiaire a permis de mettre en évidence la formation de produits de bis-réaction de structure variée, selon le dérivé carbonyle ou l'organométallique employé.

Partie expérimentale

Introduction

Les chromatographies en phase gazeuse ont été effectuées avec un appareil Intersmat IGC 12M (détecteur à conductibilité thermique) équipé de colonnes analytiques de 2 m (diamètre: 0.63 cm) remplissage soit 20% SE30, soit 20%

Carbowax 20M sur Chromosorb W, ou avec un appareil 90P3 Aerograph (détecteur à conductibilité thermique) équipé de colonnes préparatives de 3 et 6 m (diamètre 0.95 cm), remplissage soit 30% SE30, soit 30% Carbowax 20 M sur Chromosorb W.

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

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

Les produits nouveaux ont donné des résultats analytiques correspondant à la formule à $\pm 0.3\%$ près.

L'appareillage classiquement utilisé est constitué par un ballon à trois tubulures de volume convenable, muni d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant à eau, d'un thermomètre, d'une ampoule à pression égalisée pour l'introduction des réactifs liquides et d'un dispositif permettant de travailler sous atmosphère d'azote.

Préparation des dérivés carbonylés α - ou ω -chlorés

Les produits commerciaux **2a–2d**, **2f**, **2g** et **2i** sont séchés sur K_2CO_3 et distillés avant utilisation.

Les autres dérivés ont été préparés par des méthodes classiques: **2e** selon [15], **2h** selon [16], **2j** et **2k** selon [17], **2l** selon [18] et **2m** selon [19,20].

Préparation des bromures propargyliques

(a) *Préparation des alcools.* Ils sont obtenus à partir de l'alcool propargylique selon [21–23]: $\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$, Rdt = 86%, Eb. $75^\circ\text{C}/17$ Torr, Litt [21]: Eb. $71^\circ\text{C}/15$ Torr; $(t\text{-C}_4\text{H}_9)(\text{Me})_2\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$, Rdt = 72%, Eb. $66\text{--}67^\circ\text{C}/0.3$ Torr, F < 50°C ; Litt [28]: Eb. $68\text{--}70^\circ\text{C}/0.3$ Torr, F = $36\text{--}38^\circ\text{C}$.

(b) *Préparation des bromures.* Ils sont obtenus selon [23] à partir des alcools précédents: $\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{Br}$, Rdt = 76%, Eb. $61^\circ\text{C}/17$ Torr; $(t\text{-C}_4\text{H}_9)(\text{Me})_2\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{Br}$, Rdt = 77%, Eb. $50\text{--}51^\circ\text{C}/0.1$ Torr.

Préparation des organométalliques

Organozinciques 1a et 1d selon [5,8,24,25]. Ils sont préparés sous atmosphère d'azote à partir de 0.05 mol de bromure, 0.1 mol (6.5 g) de Zn en poudre activé par 0.1 g de HgCl_2 et 45 ml de THF anhydre, en opérant à $25\text{--}30^\circ\text{C}$, puis maintien sous agitation pendant 4 h à 20°C ; Rdt = 80–85%.

Organomagnésien 1b selon [24,25]. Il est préparé sous atmosphère d'azote à partir de 0.05 mol (9.5 g) de bromure, 0.1 mol (2.4 g) de Mg en tournures activé par 0.1 g de HgCl_2 et 50 ml d'éther anhydre, en opérant à $18\text{--}20^\circ\text{C}$, puis maintien sous agitation pendant 4 h à 20°C ; Rdt = 80–85%.

Organoaluminique 1c selon [5,8,24–26]. Il est préparé sous atmosphère d'azote à partir de 0.05 mol (9.5 g) de bromure, 0.034 mol (0.9 g) d'Al en tournures activé par 0.1 g de HgCl_2 et 35 ml de THF anhydre, en opérant entre 40 et 50°C , puis maintien sous agitation pendant 4 h à 50°C ; Rdt = 80–85%.

Modes opératoires pour l'action de $R_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{M}$ sur les dérivés carbonylés α - ou ω -chlorés

Mode opératoire (a). A 0.042 mol de zincique ou de magnésien refroidi à 0°C , on ajoute goutte à goutte, à cette température, 0.035 mol de dérivé carbonylé en

solution dans un égal volume de solvant (THF ou éther). Après l'addition, on laisse revenir lentement à température ambiante, puis on maintient l'agitation pendant 15 h. Après hydrolyse (solution ammoniacale pour le zincique, solution de NH_4Cl pour le magnésien), on extrait par 5×50 ml d'éther, puis on sèche sur K_2CO_3 . Après élimination des solvants, les chlorhydrines sont isolées par distillation sous pression réduite; lors de l'obtention d'un mélange d'isomères allénique et acétylénique, les proportions sont déterminées par RMN.

Mode opératoire (b). A 0.042 mol d'aluminique refroidi à 0°C , on ajoute goutte à goutte, à cette température, 0.035 mol de dérivé carbonylé en solution dans un égal volume de THF. Le milieu réactionnel est ensuite maintenu sous agitation à 0°C pendant 1 h puis hydrolysé par une solution de NH_4Cl glacée. Après extraction à l'éther, séchage sur K_2CO_3 et élimination des solvants, le mélange de chlorhydrines allénique et acétylénique est isolé par distillation sous pression réduite; les proportions des deux isomères sont déterminées par RMN.

Mode opératoire (c). On opère comme dans (a) à partir de 0.042 mol de zincique ou de magnésien, mais on utilise seulement 0.018 mol de dérivé carbonylé.

Chlorhydrines à substituant propargylique trialkylsilylé

3a, produit obtenu pur par distillation fractionnée du mélange 92/8 de **3a/4a**, Eb. $72\text{--}73^\circ\text{C}/1$ Torr. IR (cm^{-1}): 3400 large (OH); 2180 F ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1250 F, 840 F, 760 m (SiMe_3). RMN (CCl_4 , δ ppm): 0.15 (s, 9H, SiMe_3); 1.30 (s, 3H, CH_3); 2.45 (s, 2H, CH_2); 2.55 (s, 1H, OH); 3.50 (s, 2H, CH_2Cl).

3b, Eb. $63\text{--}64^\circ\text{C}/0.1$ Torr. IR (cm^{-1}): 3500 large (OH); 2180 F ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1250 F, 840 F, 760 m (SiMe_3). RMN (CCl_4 , δ ppm): 0.15 (s, 9H, SiMe_3); 1.25 (s, 3H, CH_3); 1.48 (d, 3H, CH_3CH); 2.00 (s, 1H, OH); 2.45 (s, 2H, CH_2); 3.95 (q, 1H, CH).

3c, Eb. $77\text{--}78^\circ\text{C}/0.2$ Torr; F $< 50^\circ\text{C}$. IR (cm^{-1}): 3450 large (OH); 2180 F ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1250 F, 840 F, 760 m (SiMe_3). RMN (CCl_4 , δ ppm): 0.20 (s, 9H, SiMe_3); 1.45 (s, 3H, CH_3); 2.45 (s, 1H, OH); 2.65 (s, 2H, CH_2); 5.80 (s, 1H, CH).

3d, Eb. $91\text{--}92^\circ\text{C}/0.1$ Torr. IR (cm^{-1}): 3480 large (OH); 2180 F ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1250 F, 840 F, 760 m (SiMe_3). RMN (CCl_4 , δ ppm): 0.17 (s, 9H, SiMe_3); 1.15–2.15 (m, 9H, CH_2 -cycle, OH); 2.30–2.60 (m, 2H, CH_2); 4.0–4.30 (m, 1H, CH).

3e, produit obtenu pur par distillation fractionnée du mélange 90/10 de **3e/4e**, Eb. $73\text{--}74^\circ\text{C}/0.1$ Torr. IR (cm^{-1}): 3420 large (OH); 2180 F ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1250 F, 840 F, 760 m (SiMe_3). RMN (CCl_4 , δ ppm): 0.15 (s, 9H, SiMe_3); 1.05 (t, 3H, CH_3); 1.45–2.05 (m, 2H, CH_2); 2.35–2.70 (m, 3H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv$, OH); 3.50–3.95 (m, 2H, CH).

7e, Eb. $97\text{--}98^\circ\text{C}/0.1$ Torr. IR (cm^{-1}): 3430 large (OH); 2180 F ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1250 F, 840 F, 760 m ($\text{SiMe}_2\text{-t-C}_4\text{H}_9$). RMN (CCl_4 , δ ppm): 0.10 (s, 6H, SiMe_2); 0.90 (s, 9H, Si-t- C_4H_9); 1.05 (t, 3H, CH_3); 1.50–2.05 (m, 2H, CH_2); 2.10 (s, 1H, OH); 2.35–2.65 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv$); 3.50–3.95 (m, 2H, CH).

3'f, Eb. $108\text{--}109^\circ\text{C}/0.1$ Torr. IR (cm^{-1}): 3450 large (OH); 2180 F ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1250 F, 840 F, 760 m (SiMe_3). RMN (CCl_4 , δ ppm): 0.15 (s, 18H, SiMe_3); 2.42 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv$); 2.52 (s, 1H, OH); 3.48 (s, 2H, CH_2Cl).

3'g, produit isolé par évaporation-piégeage sous pression réduite, puis purifié par CPG préparative sur colonne à remplissage SE30. IR (cm^{-1}): 3500 large (OH); 2180 F ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1250 F, 840 F, 760 m (SiMe_3). RMN (CCl_4 , δ ppm): 0.18 (s, 18H, SiMe_3); 1.45 (d, 3H, CH_3); 2.18 (s, 1H, OH); 2.58 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv$); 4.15 (q, 1H, CHCl).

3h, Eb. 82–83°C/0.1 Torr. IR (cm^{-1}): 3420 large (OH); 2170 F ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1245 F, 840 F, 755 m (SiMe_3). RMN (CCl_4 , δ ppm): 0.18 (s, 9H, SiMe_3); 1.25 (s, 3H, CH_3); 1.65–2.15 (m, 3H, CH_2 , OH); 2.32 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv$); 3.55 (t, 2H, CH_2Cl).

3i, Eb. 86–87°C/0.07 Torr. IR (cm^{-1}): 3400 large (OH); 2180 F ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1250 F, 840 F, 760 m (SiMe_3). RMN (CCl_4 , δ ppm): 0.15 (s, 9H, SiMe_3); 1.20 (s, 3H, CH_3); 1.45–2.00 (m, 4H, CH_2); 2.10 (s, 1H, OH); 2.30 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv$); 3.50 (t, 2H, CH_2Cl).

3j, Eb. 101–102°C/0.1 Torr. IR (cm^{-1}): 3420 large (OH); 2180 F ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1250 F, 840 F, 760 m (SiMe_3). RMN (CCl_4 , δ ppm): 0.15 (s, 9H, SiMe_3); 1.17 (s, 3H, CH_3); 1.30–1.90 (m, 6H, CH_2); 2.05 (s, 1H, OH); 2.25 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv$); 3.45 (t, 2H, CH_2Cl).

3k, Eb. 110–112°C/0.1 Torr. IR (cm^{-1}): 3400 large (OH); 2180 F ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1250 F, 840 F, 760 m (SiMe_3). RMN (CCl_4 , δ ppm): 0.15 (s, 9H, SiMe_3); 1.15 (s, 3H, CH_3); 1.25–2.00 (m, 9H, CH_2 , OH); 2.25 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv$); 3.40 (t, 2H, CH_2Cl).

3m, produit obtenu seulement avec **1c**, Eb. 67–68°C/0.1 Torr. IR (cm^{-1}): 3520 large (OH); 2180 F ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1250 F, 840 F, 760 m (SiMe_3). RMN (CCl_4 , δ ppm): 0.15 (s, 9H, SiMe_3); 1.40 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{C}-\text{O}$); 1.65 (s, 6H, CH_3CCl); 2.30 (s, 1H, OH); 2.68 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv$).

Chlorhydrines à substituant α -allénique α -triméthylsilylé obtenues avec le zincique

4a, Eb. 59–60°C/0.1 Torr. IR (cm^{-1}): 3520 large (OH); 1930 F ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$); 1250 F, 840 F, 760 m (SiMe_3). RMN (CCl_4 , δ ppm): 0.15 (s, 9H, SiMe_3); 1.35 (s, 3H, CH_3); 2.25 (s, 1H, OH); 3.35–3.75 (m, 2H, CH_2); 4.45 (s, 2H, $\text{CH}_2=$).

4e, Eb. 70–71°C/0.1 Torr. IR (cm^{-1}): 3450 large (OH); 1930 F ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$); 1250 F (SiMe_3). RMN (CCl_4 , δ ppm): 0.15 (s, 9H, SiMe_3); 1.02 (t, 3H, CH_3); 1.50–2.10 (m, 2H, CH_2); 2.35 (s, 1H, OH); 3.80–4.15 (m, 1H, CHCl); 4.25–4.50 (m, 3H, $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$ et CHOH).

Autres produits formés dans le cas du zincique

10l, Eb. 93–95°C/0.1 Torr. IR (cm^{-1}): 3520 large (OH); 2180 F ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1250 F, 840 F, 760 m (SiMe_3). RMN (CCl_4 , δ ppm): 0.15 (s, 18H, SiMe_3); 0.95 (d, 6H, CH_3); 1.45–2.15 (m, 2H, CH , OH); 2.45 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv$).

11m, Eb. 44–45°C/0.1 Torr. IR (cm^{-1}): 2180 F ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1710 F ($\text{C}=\text{O}$); 1250 F, 840 F, 760 m (SiMe_3). RMN (CCl_4 , δ ppm): 0.15 (s, 9H, SiMe_3); 1.18 (s, 6H, CH_3); 2.10 (s, 3H, CH_3CO); 2.32 (s, 2H, CH_2).

12m, produit minoritaire avec **1a** et majoritaire avec **1b**, Eb. 107–109°C/0.1 Torr. IR (cm^{-1}): 3540 large (OH); 2175 F ($\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$); 1245 F (SiMe_3). RMN (CCl_4 , δ ppm): 0.15 et 0.18 (2s, 18H, SiMe_3); 1.02 (s, 6H, CH_3); 1.25 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{C}-\text{O}$); 1.90 (s, 1H, OH); 2.20–2.55 (m, 4H, CH_2).

14m, Eb. 96–97°C/0.1 Torr. IR (cm^{-1}): 2180 F ($\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$); 1640 F ($\text{CH}=\text{C}-\text{OR}$); 1250 F (SiMe_3). RMN (CCl_4 , δ ppm): 0.02 et 0.12 (2s, 18H, SiMe_3); 1.02 (s, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$); 1.23 (s, 3H, CH_3); 2.20–2.55 (m, 4H, CH_2); 3.70–3.80 (m, 1H, $\text{CH}=\text{C}$). Spectre de masse: M théorique 308.19916; M trouvée 308.1973. m/e (%): 308 (M^+ , 6.5); 293 (11.3); 221 (14.5); 197 (62.3); 147 (50.5); 125 (31.4); 75 (23.4); 73 (100); 57 (17.6); 43 (13) inter alia.

Autres chlorhydrines à substituant α -allénique α -triméthylsilylé obtenues avec le magnésien et/ou l'aluminique

4b, produit obtenu pur par distillation fractionnée du mélange 20/80 de **3b/4b**,

Eb. 64–65 °C/0.1 Torr. IR (cm⁻¹): 3520 large (OH); 1925 F (CH₂=C=C); 1245 F, 840 F, 760 m (SiMe₃). RMN (CCl₄, δ ppm): 0.15 (s, 9H, SiMe₃); 1.45 (s, 3H, CH₃); 1.50 (d, 3H, CH₃CH); 1.90 (s, 1H, OH); 4.10 (q, 1H, CH); 4.32 (s, 2H, CH₂=).

4i, produit obtenu pur par distillation fractionnée du mélange 30/70 de **3i/4i**, Eb. 81–83 °C/0.1 Torr. IR (cm⁻¹): 3510 large (OH); 1925 F (CH₂=C=C); 1250 F, 840 F, 760 m (SiMe₃). RMN (CCl₄, δ ppm): 0.20 (s, 9H, SiMe₃); 1.30 (s, 3H, CH₃); 1.55–2.05 (m, 5H, CH₂, OH); 3.50 (t, 2H, CH₂Cl); 4.40 (s, 2H, CH₂=).

4j, produit obtenu pur par distillation fractionnée du mélange 30/70 de **3j/4j**, Eb. 92–94 °C/0.1 Torr. IR (cm⁻¹): 3500 large (OH); 1940 F (CH₂=C=C); 1250 F, 840 F, 760 m (SiMe₃). RMN (CCl₄, δ ppm): 0.15 (s, 9H, SiMe₃); 1.27 (s, 3H, CH₃); 1.30–1.95 (m, 7H, CH₂, OH); 3.45 (t, 2H, CH₂Cl); 4.35 (s, 2H, CH₂=).

Autre produit formé dans le cas de l'aluminique

13m, Eb. 44–45 °C/0.1 Torr. IR (cm⁻¹): 1925 F (CH₂=C=C); 1710 F (C=O); 1250 F, 840 F, 760 m (SiMe₃). RMN (CCl₄, δ ppm): 0.10 (s, 9H, SiMe₃); 1.20 (s, 6H, CH₃); 2.00 (s, 3H, CH₃CO); 4.50 (s, 2H, CH₂=).

Bibliographie

- 1 E.W. Colvin, *Silicon in Organic Synthesis*, Butterworths, London, 1981, p. 165 et références incluses; W.P. Weber, *Silicon Reagents for Organic Synthesis*, Springer Verlag, Berlin, 1983, p. 129 et références incluses.
- 2 T.A. Blumenkopf et L.E. Overman, *Chem. Rev.*, 86 (1986) 857 et références incluses.
- 3 Y. Yamakado, M. Ishiguro, N. Ikeda et H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 5568.
- 4 E.J. Corey et C. Rucker, *Tetrahedron Lett.*, 23 (1982) 719.
- 5 R.G. Daniels et L.A. Paquette, *Tetrahedron Lett.*, 22 (1981) 1579 et références incluses.
- 6 G. Zweifel et G. Hahn, *J. Org. Chem.*, 49 (1984) 4565.
- 7 K. Eiter, F. Lieb, H. Disselnkötter et H. Oediger, *Justus Liebig Ann.*, (1978) 658.
- 8 J.F. Chollet, B. Mauzé et L. Miginiac, *J. Organomet. Chem.*, 368 (1989) 1.
- 9 K.K. Wang, S.S. Nikam et C.D. Ho, *J. Org. Chem.*, 48 (1983) 5376.
- 10 J. Nokami, T. Tamaoka, T. Koguchi et R. Okawara, *Chem. Lett.*, (1984) 1939.
- 11 M. Karasch et O. Reinmuth, *Grignard Reactions of Nonmetallic Substances*, Prentice Hall Inc., New York, 1954, p. 182 et références incluses.
- 12 Ch. Prévost et Ph. Miginiac, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1966) 704.
- 13 L. Henry, *C.R. Acad. Sci.*, 144 (1907) 308; *Bull. Acad. Roy. Belg., Classe Sci.*, (1907) 162.
- 14 J. Baldwin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1976) 734.
- 15 C.L. Stevens, E. Farkas et B.T. Gillis, *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (1954) 2695.
- 16 L.T. Smith et J.A. Sprung, *J. Am. Chem. Soc.*, 65 (1943) 1276.
- 17 J.W. Wilt et J.W. Hill, *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 3523.
- 18 C.L. Stevens et B.T. Gillis, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 3448.
- 19 Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1962, Vol V/3, p. 877 et références incluses.
- 20 P. Delbaere, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 51 (1942) 1.
- 21 L. Brandsma et H.D. Verkruijse, *Synthesis of acetylenes, allenes and cumulenes*, Elsevier, Amsterdam, 1981, p. 11 et p. 58.
- 22 L.E. Overman, M.E. Okazaki et P. Mishra, *Tetrahedron Lett.*, 27 (1986) 4391.
- 23 R.B. Miller, *Synth. Commun.*, 2 (1972) 267.
- 24 M. Gaudemar, *Ann. Chim.*, 1 (1956) 161.
- 25 J.L. Moreau, *Organometallic derivatives of allenes and ketenes dans S. Patai (Ed.), The Chemistry of ketenes, allenes and related compounds*, J. Wiley, New York, 1980, p. 363 et références incluses.
- 26 F. Barbot, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1984) II-83 et références incluses.
- 27 D. Mesnard, *Résultats inédits*.
- 28 R.L. Danheiser, E.J. Stoner, H. Koyama, D.S. Yamashita et C.A. Klade, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 4407.