

*Journal of Organometallic Chemistry*, 403 (1991) 299–309  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 21382

## Allénylsilanes fonctionnels: synthèse régiosélective par voie organoaluminique d'alcools alléniques triméthylsilylés $\alpha'$ - ou $\omega'$ -chlorés \*

Danielle Mesnard et Léone Miginiac \*

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

(Reçu le 16 juillet 1990)

### Abstract

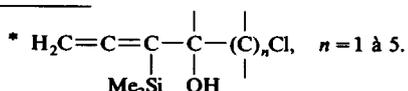
In many cases, the reaction between  $\alpha$ - or  $\omega$ -chloro carbonyl derivatives and organoaluminium compound prepared from  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{Br}$  is chemo- and regioselective: it affords, in a good yield, trimethylsilyl  $\alpha$ -allenyl alcohols  $\alpha'$ - or  $\omega'$ -substituted by a chlorine atom; some of these functional alcohols have produced oxygenated heterocycles.

### Résumé

L'action sur les dérivés carbonyles  $\alpha$ - ou  $\omega$ -chlorés de l'organoaluminique issu de  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{Br}$  est généralement chimio- et régiosélective, puisqu'elle conduit avec de bons rendements à des alcools  $\alpha$ -allényltriméthylsilylés  $\alpha'$ - ou  $\omega'$ -chlorés; certaines des chlorhydrines ainsi préparées ont pu être transformées en hétérocycles oxygénés.

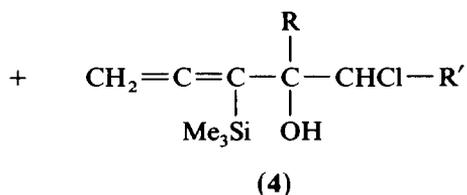
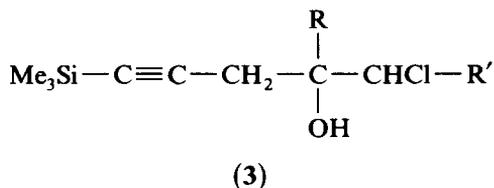
### Introduction

Nous avons récemment montré [1] que les organométalliques  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{M}$  1\* \*\* (1a M = ZnBr, 1b M = MgBr et 1c M =  $\text{Al}_{2/3}\text{Br}$ ) agissent facilement sur une cétone  $\alpha$ -chlorée 2; la régiosélectivité de la réaction s'est avérée la même que celle observée dans le cas des aldéhydes et cétones simples [2,3], à savoir obtention de l'alcool homopropargylique triméthylsilylé  $\alpha'$ -chloré 3 comme produit unique ou comme produit principal, respectivement dans le cas du zinc et du magnésium, et



\*\* La numérotation des produits correspond à celle utilisée dans les mémoires précédents [1,4].

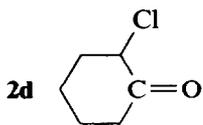
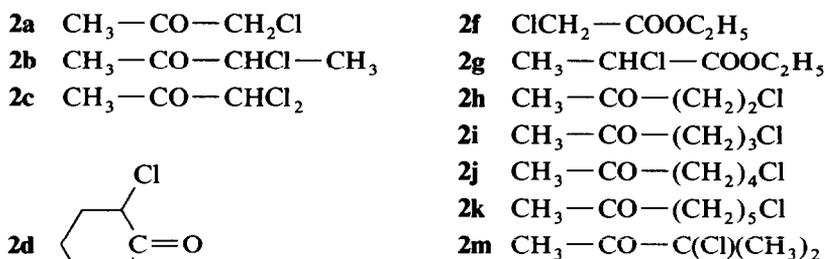
formation de l'alcool allénique triméthylsilylé  $\alpha'$ -chloré **4** comme produit principal dans le cas de l'aluminium:



Dans ce travail, nous étudions l'action de l'aluminique  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{Al}_{2/3}\text{Br}/\text{THF}$  sur des cétones  $\alpha$ - et  $\omega$ -chlorées **2** de structure variée, afin de déterminer les limites de validité de la méthode d'obtention de chlorhydrines **4**, composés éventuellement cyclisables en époxydes **6** à substituant  $\alpha$ -allényltriméthylsilylé.

### I. Etude de la réactivité de l'organoaluminique **1c** vis-à-vis des dérivés carbonylés $\alpha$ - ou $\omega$ -chlorés

Nos essais ont été réalisés avec les cétones et esters chlorés suivants:



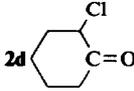
Les résultats obtenus dans cette étude figurent dans le Tableau 1 et permettent de faire les remarques suivantes:

(1) Les dérivés carbonylés chlorés sur un carbone primaire ou secondaire donnent une réaction uniquement avec la fonction carbonylée, conduisant ainsi à des chlorhydrines, avec de bons rendements (52–85%):

- avec les cétones chlorées, il se forme dans tous les cas un mélange des deux chlorhydrines **3** et **4**, le produit **4** étant toujours nettement majoritaire (70 à 85% du mélange), généralisant ainsi les observations déjà faites dans le cas de l'aluminique **1c** [1–3]; la chlorhydrine **4** peut ensuite être obtenue pure à partir du mélange **3** + **4**, généralement par distillation fractionnée;

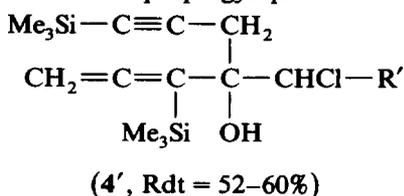
Tableau 1

Réactivité de l'organoaluminique **1c** vis à vis des dérivés carbonylés  $\alpha$ - ou  $\omega$ -chlorés

Dérivé carbonylé $\alpha$ - ou $\omega$ -chloré	Condi- tions <sup>a</sup>	Produits obtenus	Rdt%
<b>2a</b> CH <sub>3</sub> -CO-CH <sub>2</sub> Cl	b	$\left\{ \begin{array}{l} 85 \text{ CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl} \quad \text{(4a)} \\ 15 \text{ Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl} \quad \text{(3a)} \end{array} \right\}$	85
<b>2b</b> CH <sub>3</sub> -CO-CHCl-CH <sub>3</sub>	b	$\left\{ \begin{array}{l} 80 \text{ CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CHClCH}_3 \quad \text{(4b)} \\ 20 \text{ Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CHClCH}_3 \quad \text{(3b)} \end{array} \right\}$	65
<b>2c</b> CH <sub>3</sub> -CO-CHCl <sub>2</sub>	b	$\left\{ \begin{array}{l} 82 \text{ CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CHCl}_2 \quad \text{(4c)} \\ 18 \text{ Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CHCl}_2 \quad \text{(3c)} \end{array} \right\}$	76
<b>2d</b> 	b	$\left\{ \begin{array}{l} 75 \text{ CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)-\text{C} \begin{array}{l} \text{HO} \\ \diagup \\ \text{Cyclohexane ring} \\ \text{Cl} \end{array} \quad \text{(4d)} \\ 25 \text{ Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CCH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{HO} \\ \diagup \\ \text{Cyclohexane ring} \\ \text{Cl} \end{array} \quad \text{(3d)} \end{array} \right\}$	72
<b>2f</b> ClCH <sub>2</sub> -COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	b'	$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CCH}_2 \\   \\ \text{CH}_2=\text{C}=\text{C}-\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl} \\   \\ \text{Me}_3\text{Si} \end{array} \quad \text{(4'f)}$	60
<b>2g</b> CH <sub>3</sub> CHCl-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	b'	$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CCH}_2 \\   \\ \text{CH}_2=\text{C}=\text{C}-\text{C}(\text{OH})\text{CHClCH}_3 \\   \\ \text{Me}_3\text{Si} \end{array} \quad \text{(4'g)}$	52
<b>2h</b> CH <sub>3</sub> -CO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl	b	$\left\{ \begin{array}{l} 73 \text{ CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{Cl} \quad \text{(4h)} \\ 27 \text{ Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{Cl} \quad \text{(3h)} \end{array} \right\}$	70
<b>2i</b> CH <sub>3</sub> -CO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Cl	b	$\left\{ \begin{array}{l} 70 \text{ CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{Cl} \quad \text{(4i)} \\ 30 \text{ Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{Cl} \quad \text{(3i)} \end{array} \right\}$	82
<b>2j</b> CH <sub>3</sub> -CO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> Cl	b	$\left\{ \begin{array}{l} 70 \text{ CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_4\text{Cl} \quad \text{(4j)} \\ 30 \text{ Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_4\text{Cl} \quad \text{(3j)} \end{array} \right\}$	72
<b>2k</b> CH <sub>3</sub> -CO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> Cl	b	$\left\{ \begin{array}{l} 70 \text{ CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_5\text{Cl} \quad \text{(4k)} \\ 30 \text{ Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_5\text{Cl} \quad \text{(3k)} \end{array} \right\}$	62
<b>2m</b> CH <sub>3</sub> -CO-C(Cl)(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	b	$\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CCH}_2-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CCl}(\text{CH}_3)_2 \quad \text{(3m)}$	60 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Voir Partie Expérimentale. <sup>b</sup> Il se forme également CH<sub>2</sub>=C=C(SiMe<sub>3</sub>)-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CO-CH<sub>3</sub> **13m** [1,4], Rdt = 20%.

• avec les esters  $\alpha$ -chlorés, la réaction réalisée dans les proportions 2 mol RM/1 mol **2** conduit à un produit unique **4'**, possédant un substituant allénique et un substituant propargylique:

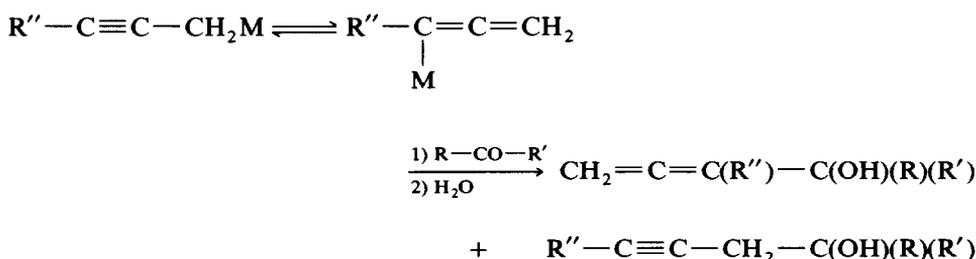


ceci permet de préparer un type de structure mixte difficile à obtenir par d'autres méthodes;

(2) Lorsque la cétone est  $\alpha$ -chlorée sur un carbone tertiaire, la réaction avec la fonction carbonylée reste majoritaire, mais on observe également la réaction de substitution de l'atome de chlore, avec transposition; de plus, la chlorhydrine obtenue correspond uniquement à la structure à substituant propargyltriméthylsilylé 3.

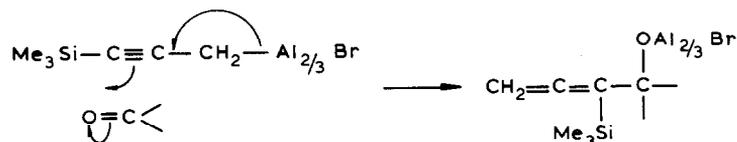
### Essai d'interprétation

Les organométalliques issus de bromures primaires  $R-C\equiv C-CH_2Br$  correspondent à un mélange de formes propargylique et allénylique en équilibre [5] et réagissent sur les dérivés carbonylés par processus  $S_E 2'$ , produisant un mélange d'alcools  $\alpha$ -allénique et  $\beta$ -acétylénique; les proportions de ces deux alcools dépendent principalement de la structure du dérivé carbonylé et, en particulier, les effets d'encombrement stérique favorisent nettement la formation de l'alcool  $\beta$ -acétylénique:



L'ensemble des résultats observés avec l'aluminique 1c, lui-même porteur d'un groupe  $R''$  volumineux, peut se justifier en attribuant aux effets stériques un rôle de plus en plus important au fur et à mesure que le dérivé carbonylé chloré devient plus encombré:

• lorsque la fonction carbonylée est peu ou moyennement encombrée, l'aluminique, moins sensible aux effets d'encombrement stérique que le zincique et le magnésien correspondants [1-3], conduit majoritairement à une structure à groupe ramifié de type 4:



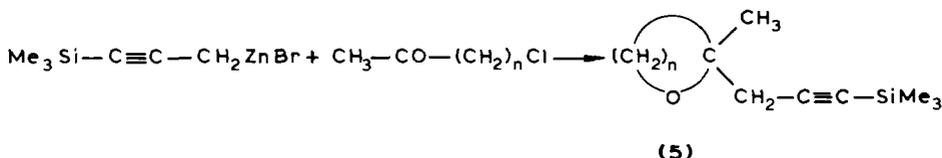
• lorsque la structure devient très encombrée (cétone intermédiaire à substituant  $\alpha$ -allényltriméthylsilylé, cétone  $\alpha$ -halogénée à groupe tertiaire), l'aluminique réagit alors en introduisant sur la structure uniquement un groupe propargyltriméthylsilylé.

En résumé, l'aluminique 1c nous a permis de préparer aisément des chlorhydrines à groupe  $\alpha$ -allényltriméthylsilylé à partir de dérivés carbonylés  $\alpha$ - ou  $\omega$ -chlorés de structure variée.

## II. Préparation d'hétérocycles oxygénés à substituant allényltriméthylsilylé

Il était intéressant d'essayer d'appliquer les résultats précédents à la préparation d'hétérocycles oxygénés à substituant  $\alpha$ -allényltriméthylsilylé, en opérant:

- soit par cyclisation *in situ* de l'intermédiaire réactionnel formé lors de l'action de **1c** sur les dérivés **2**; à cet effet, rappelons que nous avons récemment mis au point, en utilisant un tel principe, la préparation en une étape d'alcynylsilanes  $\beta$ -fonctionnalisés par un oxacycloalcane à trois, quatre, cinq ou six chaînons [4]:



- soit par traitement dans diverses conditions des chlorhydrines **4** que nous avons isolées.

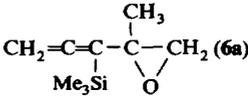
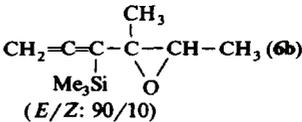
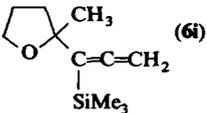
Les diverses expériences réalisées nous ont montré que la préparation de tels hétérocycles est difficile à obtenir, vraisemblablement par suite de l'encombrement stérique important et aussi de la fragilité du groupe  $\alpha$ -allényltriméthylsilylé; en effet:

(1) Tous les essais de cyclisation au sein du milieu réactionnel, (a) en prolongeant le temps de contact des réactifs à température ambiante (de 1 à 15 h), (b) en réalisant un chauffage du milieu réactionnel à 65°C pendant 15 h selon [6], (c) en additionnant du HMPT, puis en réalisant un chauffage à 65°C pendant 15 h selon [6-8], ne nous ont conduit qu'à des mélanges complexes.

(2) Le traitement des chlorhydrines **4**, dans certaines conditions expérimentales, nous a permis d'obtenir quelques hétérocycles: (a) *traitement par une base*. Le

Tableau 2

Synthèse d'hétérocycles oxygénés **6** à partir de chlorhydrines **4**

Chlorhydrine <b>4</b>	Condi- tions <sup>a</sup>	Hétérocycle <b>6</b>	Rdt%
<b>4a</b> $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl}$	h	 <b>(6a)</b>	60
<b>4b</b> $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CHClCH}_3$	g (196 h)	 <b>(6b)</b> (E/Z: 90/10)	35 <sup>b</sup>
<b>4i</b> $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$	i	 <b>(6i)</b>	50

<sup>a</sup> Voir Partie Expérimentale. <sup>b</sup> Dans ce cas, il reste 40% de **4b**.



## Conclusion

L'ensemble des résultats obtenus dans ce travail constitue une intéressante généralisation de l'emploi comme synthon de l'aluminique  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{Al}_{2/3}\text{Br}$  pour atteindre des molécules polyfonctionnelles à substituant  $\alpha$ -allényltriméthylsilylé.

## 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  $^1\text{H}$  RMN ont été enregistrés en solution dans  $\text{CCl}_4$  à 60 MHz sur un appareil Perkin-Elmer R24A. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au tétraméthylsilane utilisé comme référence.

Les spectres  $^{13}\text{C}$  RMN ont été enregistrés à 22.5 MHz sur un appareil JEOL JNM EX 90, en solution dans  $\text{CDCl}_3$  (utilisé comme solvant et comme référence interne,  $\delta = 77.00$  ppm).

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 $\alpha$ - ou $\omega$ -chlorés

Les produits commerciaux **2a–2d**, **2f**, **2g** et **2i** sont séchés sur  $\text{K}_2\text{CO}_3$  et distillés avant utilisation.

Les autres dérivés utilisés ont été préparés par des méthodes classiques: **2h** selon [13], **2j** et **2k** selon [14] et **2m** selon [15,16].

### Préparation du bromure propargylique $\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{Br}$

Il est préparé selon [17] à partir de l'alcool correspondant, lui-même obtenu à partir de l'alcool propargylique selon [17–19].

### Préparation de l'aluminique **1c** selon [1–3,5,20,21]

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'aluminium en tournures activé par 0.1 g de  $\text{HgCl}_2$  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  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{Al}_{2/3}\text{Br}$  sur les dérivés carbonylés  $\alpha$ - ou  $\omega$ -chlorés*

*Mode opératoire (b).* A 0.042 mol d'aluminium 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  $\text{NH}_4\text{Cl}$  glacée. Après extraction à l'éther, séchage sur  $\text{K}_2\text{CO}_3$  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. La chlorhydrine **4** est obtenue pure par distillation fractionnée.

*Mode opératoire (b').* On opère comme dans (b) à partir de 0,042 mol d'aluminium, mais on utilise seulement 0,018 mol de dérivé carbonylé.

*Chlorhydrines 4*

**4a**, produit obtenu pur par distillation fractionnée du mélange 15/85 de **3a/4a**, Eb. 59–60 °C/0.1 Torr. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3580 m, 3460 m (OH); 1930 F ( $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$ ); 1250 F, 840 F, 760 m ( $\text{SiMe}_3$ ). RMN ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$  ppm): 0.15 (s, 9H,  $\text{SiMe}_3$ ); 1.35 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 2.25 (s, 1H, OH); 3.35–3.75 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 4.45 (s, 2H,  $\text{CH}_2=$ ).

**4b**, produit obtenu pur par distillation fractionnée du mélange 20/80 de **3b/4b**, Eb. 64–65 °C/0.1 Torr. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3520 large (OH); 1925 F ( $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$ ); 1245 F, 840 F, 760 m ( $\text{SiMe}_3$ ).  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$  ppm): 0.15 (s, 9H,  $\text{SiMe}_3$ ); 1.45 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1.50 (d, 3H,  $\text{CH}_3\text{CHCl}$ ,  $J$  6 Hz); 1.90 (s, 1H, OH); 4.10 (q, 1H,  $\text{CHCl}-\text{CH}_3$ ,  $J$  6 Hz); 4.32 (s, 2H,  $\text{CH}_2=$ ).  $^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 0.08 ( $\text{CH}_3\text{Si}$ ); 20.1 ( $\text{CH}_3\text{CH}$ ); 30.2 ( $\text{CH}_3\text{COH}$ ); 67.8 ( $\text{CHCl}$ ); 71.03 ( $\text{CH}_2=$ ); 76.5 ( $\text{COH}$ ); 102.5 ( $\text{SiC}=\text{}$ ); 206.9 ( $=\text{C}=\text{}$ ).

**4c**, produit obtenu pur par distillation fractionnée du mélange 18/82 de **3c/4c**, Eb. 69–70 °C/0.1 Torr. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3530 large (OH); 1930 F ( $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$ ); 1250 F, 840 F, 760 m ( $\text{SiMe}_3$ ). RMN ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$  ppm): 0.20 (s, 9H,  $\text{SiMe}_3$ ); 1.50 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 2.35 (s, 1H, OH); 4.55 (s, 2H,  $\text{CH}_2=$ ); 5.80 (s, 1H,  $\text{CHCl}_2$ ).

**4d**, produit obtenu pur par distillation fractionnée du mélange 25/75 de **3d/4d**, Eb. 86–88 °C/0.1 Torr. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3560 F (OH); 1930 F ( $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$ ); 1250 F, 835 F, 755 m ( $\text{SiMe}_3$ ). RMN ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$  ppm): 0.20 (s, 9H,  $\text{SiMe}_3$ ); 1.15–2.30 (m, 9H,  $\text{CH}_2$  cycle, OH); 3.95–4.35 (m, 1H, CH); 4.45 (s, 2H,  $\text{CH}_2=$ ).

**4f**, Eb. 100–102 °C/0.1 Torr (un seul pic en HPLC différent de celui de  $\text{ClCH}_2-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3)_2$ ). IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3500 large (OH); 2180 F ( $\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ ); 1930 F ( $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$ ); 1250 F ( $\text{SiMe}_3$ ).  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$  ppm): 0.15 et 0.18 (2s, 18H,  $\text{Me}_3\text{Si}$ ); 2.40 (s, 1H, OH); 2.60 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv$ ); 3.65 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ); 4.47 (s, 2H,  $\text{CH}_2=$ ).  $^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): –0.09 et 0.02 ( $\text{CH}_3\text{Si}$ ); 31.6 ( $\text{CH}_2\text{C}\equiv$ ); 52.3 ( $\text{CH}_2\text{Cl}$ ); 71.8 ( $\text{CH}_2=$ ); 74.9 ( $\text{COH}$ ); 88.3 ( $\text{SiC}\equiv$ ); 100.4 ( $\text{SiC}=\text{}$ ); 101.9 ( $\text{C}\equiv$ ); 208.5 ( $=\text{C}=\text{}$ ). Spectre de masse:  $M$  théorique 300.11324;  $M$  trouvée 300.1146.  $m/e$  (%): 300 ( $M^+$ , 0.1); 235 (16.7); 97 (6.4); 95 (8.8); 93 (15.4); 81 (8); 75 (14.4); 73 (100); 45 (8) *inter alia*.

**4g**, Eb. 105–107 °C/0.1 Torr. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3500 large (OH); 2180 F ( $\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ ); 1930 F ( $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$ ); 1250 F ( $\text{SiMe}_3$ ). RMN ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$  ppm): 0.15 et 0.18 (2s, 18H,  $\text{Me}_3\text{Si}$ ); 1.45 (d, 3H,  $\text{CH}_3\text{CHCl}$ ,  $J$  7 Hz); 2.15 (s, 1H, OH); 2.70 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv$ ); 4.40 (q, 1H,  $\text{CHClCH}_3$ ,  $J$  7 Hz); 4.48 (s, 2H,  $\text{CH}_2=$ ).

**4h**, produit obtenu pur par distillation fractionnée du mélange 27/73 de **3h/4h**, Eb. 76–78 °C/0.1 Torr. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3500 large (OH); 1925 F ( $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$ ); 1245 F,

840 F, 755 m (SiMe<sub>3</sub>). RMN(CCl<sub>4</sub>, δ ppm): 0.18 (s, 9H, SiMe<sub>3</sub>); 1.35 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 1.75–2.35 (m, 3H, CH<sub>2</sub>, OH); 3.55 (t, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl, *J* 8 Hz); 4.48 (s, 2H, CH<sub>2</sub>=).

**4i**, produit obtenu pur par distillation fractionnée du mélange 30/70 de **3i/4i**, Eb. 81–83°C/0.1 Torr. IR (cm<sup>-1</sup>): 3510 large (OH); 1925 F (CH<sub>2</sub>=C=C); 1250 F, 840 F, 760 m (SiMe<sub>3</sub>). RMN (CCl<sub>4</sub>, δ ppm): 0.20 (s, 9H, SiMe<sub>3</sub>); 1.30 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 1.55–2.05 (m, 5H, CH<sub>2</sub>, OH); 3.50 (t, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl, *J* 6 Hz); 4.40 (s, 2H, CH<sub>2</sub>=).

**4j**, produit obtenu pur par distillation fractionnée du mélange 30/70 de **3j/4j**, Eb. 92–94°C/0.1 Torr. IR (cm<sup>-1</sup>): 3500 large (OH); 1940 F (CH<sub>2</sub>=C=C); 1250 F, 840 F, 760 m (SiMe<sub>3</sub>). RMN (CCl<sub>4</sub>, δ ppm): 0.15 (s, 9H, SiMe<sub>3</sub>); 1.27 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 1.30–1.95 (m, 7H, CH<sub>2</sub>, OH); 3.45 (t, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl, *J* 6 Hz); 4.35 (s, 2H, CH<sub>2</sub>=).

**4k**, produit obtenu pur par distillation fractionnée du mélange 30/70 de **3k/4k**, Eb. 106–107°C/0.1 Torr. IR (cm<sup>-1</sup>): 3510 large (OH); 1925 F (CH<sub>2</sub>=C=C); 1250 F, 840 F, 760 m (SiMe<sub>3</sub>). RMN (CCl<sub>4</sub>, δ ppm): 0.15 (s, 9H, SiMe<sub>3</sub>); 1.25 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 1.15–1.95 (m, 9H, CH<sub>2</sub>, OH); 3.38 (t, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl, *J* 6 Hz); 4.25 (s, 2H, CH<sub>2</sub>=).

#### Autres produits

*Chlorhydrines 3* \*. Les produits **3a–3d**, **3h–3k** et **3m** sont décrits dans [1].

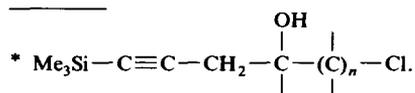
*Cétone 13m*, produit décrit dans [1].

#### Modes opératoires pour la préparation d'hétérocycles 6 à partir des chlorhydrines 4

*Mode opératoire (g)*. On agite vivement à température ambiante 0.0175 mol de chlorhydrine avec 20 ml d'une solution aqueuse de soude à 20%. Selon l'halohydrine mise en oeuvre, l'agitation doit être poursuivie de 30 à 240 h (l'avancement de la réaction peut être suivi par chromatographie en phase gazeuse, afin de déceler la chlorhydrine qui n'aurait pas encore réagi). Après extraction par 3 × 50 ml d'éther, la phase organique est séchée sur K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Après élimination du solvant, l'époxyde est isolé par évaporation-piégeage.

*Mode opératoire (h)*. A une suspension de 0.02 mol (0.8 g) de NaOH en poudre dans 20 ml d'éther, on additionne à 10°C 0.0175 mol de chlorhydrine, en maintenant le milieu réactionnel sous vive agitation. On laisse revenir à 20°C, puis on maintient sous agitation pendant 2 h à 20°C (un plus long temps de contact des réactifs conduit à un mélange complexe). On traite par 20 ml d'eau glacée et on extrait par 6 × 25 ml d'éther. La phase organique est séchée sur K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, le solvant est éliminé et l'époxyde est distillé sous pression réduite.

*Mode opératoire (i)*. A 0.03 mol de bromure d'éthylmagnésium préparé au sein du THF à partir de 0.035 mol (3.8 g) de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br, 0.035 mol (0.85 g) de Mg et 35 ml de THF anhydre, on ajoute goutte à goutte 0.025 mol de chlorhydrine en solution dans 10 ml de THF, en maintenant la température du milieu réactionnel à 10°C à l'aide d'un bain d'eau glacée. On laisse revenir à température ambiante et on chauffe ensuite à reflux du THF pendant 15 h. Après refroidissement, le milieu est traité par une solution aqueuse saturée de NH<sub>4</sub>Cl. Après extraction par 6 × 50 ml d'éther, séchage de la phase organique sur K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et élimination des solvants, l'hétérocycle est isolé par distillation sous pression réduite.



*Hétérocycles 6*

**6a**, Eb. 65–66° C/15 Torr. IR (cm<sup>-1</sup>): 1930 F (C=C=C); 1250 F, 845 F, 755 m (SiMe<sub>3</sub>). RMN (CCl<sub>4</sub>, δ ppm): 0.12 (s, 9H, SiMe<sub>3</sub>); 1.37 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 2.55 (s, 2H, CH<sub>2</sub>O); 4.45 (s, 2H, CH<sub>2</sub>=C=C).

**6b** (E/Z: 90/10, proportions déterminées par RMN). Produit isolé pur par CPG préparative après évaporation-piégeage. IR (cm<sup>-1</sup>): 1925 F (CH<sub>2</sub>=C=C); 1245 F, 840 F, 750 m (SiMe<sub>3</sub>). <sup>1</sup>H RMN (CCl<sub>4</sub>, δ ppm) (stéréoisomère E): 0.10 (s, 9H, SiMe<sub>3</sub>); 1.25 (d, 3H, CH<sub>3</sub>CH, J 5.5 Hz); 1.30 (s, 3H, CH<sub>3</sub>C); 2.78 (q, 1H, CH-CH<sub>3</sub>, J 5.5 Hz); 4.40 (s, 2H, CH<sub>2</sub>=).

<sup>13</sup>C RMN (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): Stéréoisomère E: -0.63 (CH<sub>3</sub>Si); 14.05 (CH<sub>3</sub>CH); 18.61 (CH<sub>3</sub>C); 59.07 (CH); 60.86 (C); 70.64 (CH<sub>2</sub>=); 100.00 (=C-Si); 209.41 (=C=). Stéréoisomère Z: -0.63 (CH<sub>3</sub>Si); 15.09 (CH<sub>3</sub>CH); 24.97 (CH<sub>3</sub>C); 60.4 (CH); 60.86 (C); 70.08 (CH<sub>2</sub>=); 100.00 (=C-Si); 209.41 (=C=).

**6i**, Eb. 42–43° C/0.1 Torr. IR (cm<sup>-1</sup>): 1925 F (CH<sub>2</sub>=C=C); 1250 F, 845 F, 750 m (SiMe<sub>3</sub>). RMN (CCl<sub>4</sub>, δ ppm): 0.12 (s, 9H, SiMe<sub>3</sub>); 1.25 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 1.40–2.20 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 3.70 (t, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O, J 6 Hz); 4.30 (s, 2H, CH<sub>2</sub>=C=C).

*Produits d'isomérisation des chlorhydrines 4*

**15a**, produit obtenu pur par CPG préparative du mélange 85/15 de **15a**/**16a** (Eb. 84–85° C/18 Torr). IR (cm<sup>-1</sup>): 1955 m (CH=C=CH<sub>2</sub>); 1250 F, 840 F, 755 F (SiMe<sub>3</sub>); 1100 F (Si-O-C). RMN (CCl<sub>4</sub>, δ ppm): 0.15 (s, 9H, SiMe<sub>3</sub>); 1.38 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 3.35 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Cl); 4.75–5.40 (m, 3H, CH<sub>2</sub>=C=CH).

**16a**, produit obtenu pur par CPG préparative du mélange 85/15 de **15a**/**16a**. IR (cm<sup>-1</sup>): 2250 f (C≡C); 1250 F, 840 F, 750 F (SiMe<sub>3</sub>); 1090 F (Si-O-C). RMN (CCl<sub>4</sub>, δ ppm): 0.18 (s, 9H, SiMe<sub>3</sub>); 1.45 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 1.82 (s, 3H, CH<sub>3</sub>C≡); 3.35 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Cl).

**15j**, produit obtenu pur par CPG préparative du mélange 36/64 de **15j**/**16j** (mélange isolé par évaporation-piégeage). IR (cm<sup>-1</sup>): 1955 F (CH<sub>2</sub>=C=CH); 1250 F, 850 F, 750 F (SiMe<sub>3</sub>); 1050 F (Si-O-C). RMN (CCl<sub>4</sub>, δ ppm): 0.12 (s, 9H, SiMe<sub>3</sub>); 1.25 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 1.30–1.80 (m, 6H, CH<sub>2</sub>); 3.45 (t, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl, J 7 Hz); 4.60–5.30 (m, 3H, CH<sub>2</sub>=C=CH).

**16j**, produit obtenu pur par CPG préparative du mélange 36/64 de **15j**/**16j**. IR (cm<sup>-1</sup>): 2240 f (C≡C); 1250 F, 840 F, 760 F (SiMe<sub>3</sub>); 1060 F (Si-O-C). RMN (CCl<sub>4</sub>, δ ppm): 0.15 (s, 9H, SiMe<sub>3</sub>); 1.35 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 1.35–1.85 (m, 6H, CH<sub>2</sub>); 1.82 (s, 3H, CH<sub>3</sub>C≡); 3.45 (t, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl, J 7 Hz).

**References**

- 1 D. Mesnard et L. Miginiac, *J. Organomet. Chem.*, 397 (1990) 127.
- 2 R.G. Daniels et L.A. Paquette, *Tetrahedron Lett.*, 22 (1981) 1579, et références citées.
- 3 J.F. Chollet, B. Mauze et L. Miginiac, *J. Organomet. Chem.*, 368 (1989) 1.
- 4 D. Mesnard et L. Miginiac, *J. Organomet. Chem.*, 397 (1990) 139.
- 5 J.L. Moreau, *Organometallic derivatives of allenes and ketenes*, dans S. Patai (Ed.), *The chemistry of ketenes, allenes and related compounds*, Part I, J. Wiley, New York, 1980, p. 363.
- 6 J. Barluenga, C. Rubiera, J.R. Fernandez, J. Flores et M. Yus, *J. Chem. Res.*, (S), (1987) 400; idem, *J. Chem. Res.*, (M), (1987) 3242.
- 7 J.C. Combret, M. Larcheveque et Y. Leroux, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1971) 3501.
- 8 B. Mauze, *J. Organomet. Chem.*, 170 (1979) 265.
- 9 Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, vierte Auflage, Teil 6/3, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1965, p. 374, et références citées.

- 10 Ph. Miginiac et G. Zamlouty, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1975) 1740.
- 11 D. Bernard, A. Doutheau, J. Gore, J. Moulinoux, V. Quemener, J. Chantepie et G. Quash, *Tetrahedron*, 45 (1989) 1429.
- 12 Pour une migration similaire dans des cas structuraux analogues, voir dans: W.P. Weber (Ed.), *Silicon Reagents for Organic Synthesis*, Springer Verlag, New York, 1983, p. 146 et références citées.
- 13 L.T. Smith et J.A. Sprung, *J. Am. Chem. Soc.*, 65 (1943) 1276.
- 14 J.W. Wilt et J.W. Hill, *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 3523.
- 15 Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, vierte Auflage, Teil 5/3, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1962, p. 877, et références citées.
- 16 P. Delbaere, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 51 (1942) 1.
- 17 R.B. Miller, *Synth. Commun.*, 2 (1972) 267.
- 18 L. Brandsma et H.D. Verkruijse, *Synthesis of acetylenes, allenes and cumulenes*, Elsevier, Amsterdam, 1981, p. 11 et 58.
- 19 L.E. Overman, M.E. Okazaki et P. Mishra, *Tetrahedron Lett.*, 27 (1986) 4391.
- 20 M. Gaudemar, *Ann. Chim.*, 1 (1956) 161.
- 21 F. Barbot, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1984) II-83, et références citées.