

SYNTHÈSE D'ALCOOLS  $\gamma,\delta$ -ETHYLENIQUES OU PROPARGYLIQUES PAR VOIE ORGANOSILICIQUE

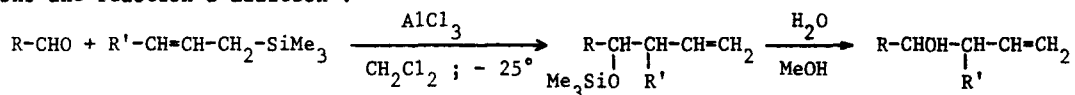
Gérard DELERIS, Jacques DUNOGUES et Raymond CAIAS.

Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire de Chimie des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain associé au CNRS (n° 35) UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I, 33405 TALENCE (FRANCE)

(Received in France 24 May 1976; received in UK for publication 7 June 1976)

Nous avons précédemment publié les premiers exemples d'addition d'une liaison Si-C d'hydrocarbures siliciés insaturés à des composés carbonylés<sup>1</sup>. Ce travail, repris par Abel et Rowley<sup>2</sup> dans le cas des perhalogénocétone et des allylsilanes, a été développé dans notre Laboratoire<sup>3</sup> : nous avons effectué des réactions d'addition d'allyl-, vinyl-, éthynyl-, propargyl- et phénylsilanes au chloral et à la chloracétone et annoncé l'extension du travail aux aldéhydes courants tels que le propanal, nos premiers résultats dans ce domaine ayant été communiqués au 4<sup>e</sup> Symposium International de Chimie Organosilicique à Moscou (Juillet 1975)<sup>4</sup>. Malgré cela Hosomi et Sakurai<sup>5</sup> ont très récemment rapporté dans Tetrahedron Letters l'addition des allylsilanes aux dérivés carbonylés. Une telle situation nous conduit à publier nos résultats dans ce domaine.

a) Addition des allylsilanes aux aldéhydes. En présence de chlorure d'aluminium nous observons une réaction d'addition :



R = Et, iPr, PhCH<sub>2</sub>    R' = H ; R = Et, R' = Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>    (Rdt 40-5 % calc. après distillation).

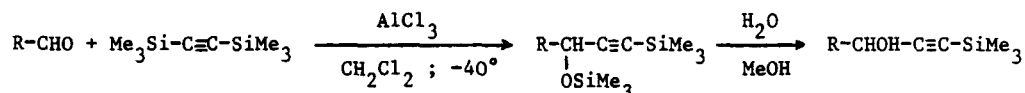
N.B. : Il est intéressant de noter qu'en présence de quantités catalytiques de GaCl<sub>3</sub> ou AlCl<sub>3</sub> l'allyltriméthylsilane réagit sur la dichloracétone symétrique pour conduire après hydrolyse à H<sub>2</sub>C=CH-CH<sub>2</sub>-C(OH)(CH<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub> = rdt : 63 %, et que lors de la réaction de Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>CH=CHCH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> sur le propanal on obtient, à côté de l'alcool attendu (rdt : 40 %), Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>CH(COEt)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> (rdt : 15 %).

Les réactions sont effectuées par addition lente, avec agitation, du mélange de l'aldéhyde (0,1 M) et de l'allylsilane (0,1 M) à une suspension de 0,1 M de AlCl<sub>3</sub> dans 80 ml de chlorure de méthylène, à -25°C, l'agitation étant maintenue à cette température pendant 2 h après la fin de l'addition. L'alcoxysilane formé peut être partiellement isolé après hydrolyse rapide vers 0°C en présence de NH<sub>4</sub>Cl, l'alcool  $\delta,\gamma$ -éthylénique correspondant étant obtenu après méthanolyse.

Le dernier exemple (R = Et, R' = Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>) confirme les résultats précédents<sup>1-3</sup>, à savoir que l'addition est régiosélective puisqu'elle s'effectue avec transposition allyli-

lique totale comme en série organostannique<sup>6</sup>.

b) Addition de  $\text{Me}_3\text{Si-C}\equiv\text{C-SiMe}_3$  aux aldéhydes Elle permet une synthèse rapide et pratique d'alcools propargyliques :



R = Et, iPr, n.C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, PhCH<sub>2</sub> ; rendements respectifs : 67,51, 46 et 38 % calculés après distillation. Dans le cas de R = H, (nous avons utilisé le polyoxyméthylène et non le formaldéhyde gazeux), nous avons observé la formation de  $(\text{Me}_3\text{Si-C}\equiv\text{C-CH}_2)_2\text{O}$  (58 %). Les réactions ont été effectuées dans les mêmes conditions que précédemment, mais à -40°.

Etant donné que l'on peut scinder la liaison Si-C des alcools obtenus de manière quasi-quantitative dans des conditions opératoires très douces, la méthode originale que nous présentons est une voie pratique d'éthynylation des aldéhydes.

L'addition des allylsilanes ou des alcynylsilanes que nous proposons constitue donc une méthode simple d'allylation ou d'alcynylation des dérivés carbonylés. Elle est d'autant plus intéressante que l'accès aux hydrocarbures siliciés de départ est très facile et que les quantités sur lesquelles nous avons opéré lui confèrent, au Laboratoire, une valeur préparative réelle.

c) Caractéristiques physico-chimiques des produits synthétisés. Les alcools préparés possèdent, en IR, soit  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  vers  $1640\text{ cm}^{-1}$ , soit  $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$  vers  $2170\text{ cm}^{-1}$ . Nous indiquerons les données suivantes : Eb.mm. ; RMN  $\delta$ ppm ; s : singulet, d : doublet, t : triplet, m : multiplet ; le signal OH n'est pas mentionné ; solution dans CCl<sub>4</sub>, ref. interne HCCl<sub>3</sub> à 7,27 ppm ; (attribution). Et-CHOH-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub> : 52°/30 ; 0,68 m (CH<sub>3</sub>-), 1,21 m (-CH<sub>2</sub>-), 1,95 m (-CH<sub>2</sub>-C=C-), 3,30 m (>CH-O-) 4,84 m (CH<sub>2</sub>=C<), 5,70 m (>C=CH-). iPr-CHOH-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub> : 65°/30 ; 0,89 d (J = 6 Hz) (Me<sub>3</sub>C<), 3,30 m (>CHO-), 4,84 m (CH<sub>2</sub>=C<), 5,70 m (>C=CH-). PhCH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub> : 68°/0,3 ; 2,10 m (-CH<sub>2</sub>-C=C-), 2,60 m (-CH<sub>2</sub>-C<sub>Ar</sub>-), 3,65 m (>CH-O-), 4,96 m (CH<sub>2</sub>=C<), 5,63 m (>C=CH-), 7,11 m (Ph-). Me<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-CH(-CH=CH<sub>2</sub>)-CHOH-Et : 60°/0,2 ; 0 s (Me<sub>3</sub>Si-) (pris comme ref. interne dans ce cas), 0,79 m (Si-CH<sub>2</sub>- et CH<sub>3</sub>-), 1,4 m (-C-CH<sub>2</sub>-C-), 2,18 m (>CH-), 3,17 m (>CHO-), 4,90 m (CH<sub>2</sub>=C<), 5,58 m (>C=CH-). Et-CHOH-C≡C-SiMe<sub>3</sub> : 96°/30 ; 0,04 s (Me<sub>3</sub>Si-), 0,88 t (J = 6 Hz) (CH<sub>3</sub>-), 1,53 q (-CH<sub>2</sub>-), 4,13 t (J = 6 Hz) (>CHO). iPr-CHOH-C≡C-SiMe<sub>3</sub> : 99°/30 ; -0,02 s (Me<sub>3</sub>Si-), 0,82 d (J = 6 Hz) (Me<sub>2</sub>C<), 1,66 m (-C-CH-C-), 3,98 d (J = 5,5 Hz) (>CH-O-) n.octyl-CHOH-C≡C-SiMe<sub>3</sub> : 110°/0,4 ; 0,03 s (Me<sub>3</sub>Si-), 1,15 m (n.octyl), 4,21 t (J = 6 Hz) (>CHO-). Ph-CH<sub>2</sub>-CHOH-C≡C-SiMe<sub>3</sub> : 108°/0,4 ; 0,16 s (Me<sub>3</sub>Si-), 2,92 d (J = 6 Hz) (-CH<sub>2</sub>-), 4,44 t (>CH-O-), 7,28 s (Ph-). (Me<sub>3</sub>Si-C≡C-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O : 83°/0,3 ; 0,07 s (Me<sub>3</sub>Si-), 4,08 s ((-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O) ; IR  $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$  2180  $\text{cm}^{-1}$  ;  $\nu_{\text{C-O-C}}$  1090  $\text{cm}^{-1}$ . Me<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-CH(COEt)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-SiMe<sub>3</sub> : 70°/0,2 ; -0,35 s (2Me<sub>3</sub>Si-), 0,2-1,4 m (>Si-CH<sub>2</sub>-C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si<-CH<sub>3</sub>), 2,16 m (>CH-CO-CH<sub>2</sub>) ; IR :  $\nu(\text{CO}) = 1725\text{ cm}^{-1}$ .

#### BIBLIOGRAPHIE

1. R.Calas, J.Dunoguès, G.Déléris et F.Pisciotti, J.Organometal.Chem., **69**, C15(1974).
2. E.W.Abel et J.Rowley, J.Organometal.Chem., **84**, 199(1975).
3. G. Déléris, J.Dunoguès et R.Calas, J.Organometal.Chem., **93**, 43(1975).
4. R. Calas et al. 4<sup>th</sup> Intern.Sym. in Organosilicon Chem.Moscou (1975)Abstr.vol.1,part.1,p.123.
5. A.Hosomi et H.Sakurai, Tetrahedron Letters 1295 (1976).
6. C. Servens et M.Pereyre, J.Organometal.Chem., **26**, C 4(1971) et **35**, C 20(1972).