

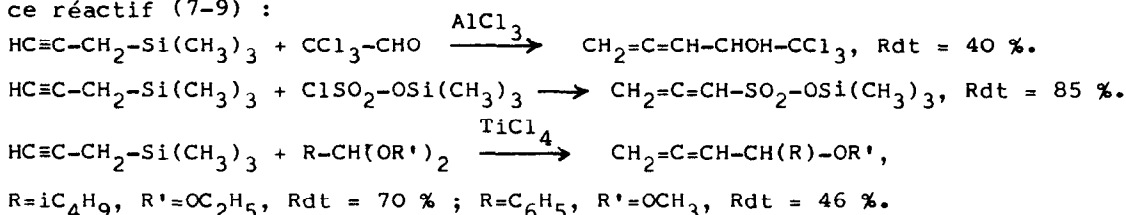
ACTION DU PROPARGYLTRIMETHYLSILANE SUR LES DERIVES CARBONYLES EN PRESENCE DE
 TETRACHLORURE DE TITANE : NOUVELLE VOIE D'ACCES AUX DERIVES CHLOROPRENIQUES.

Jacques PORNET

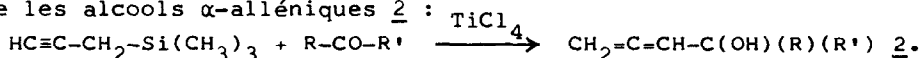
Laboratoire de Synthèse Organique, Groupe de Recherches de Chimie Organique,
 Université de Poitiers, 86022 POITIERS (France).

Summary : Propargyltrimethylsilane reacts with carbonyl compounds to
 produce chloroprenenic derivatives in the presence of titanium tetrachloride.

Les allylsilanes sont connus pour réagir aisément sur les réactifs
 électrophiles, en présence d'un acide de Lewis, avec transposition régio-
 spécifique (1-5). Nous avons envisagé d'étendre ces résultats au cas du pro-
 pargyltriméthylsilane 1 (6). Quelques réactions ont déjà été étudiées avec
 ce réactif (7-9) :



Compte tenu de ces résultats, il était logique de prévoir que l'action
 de 1 sur les dérivés carbonyles, en présence de TiCl_4 , permettrait d'atteindre
 les alcools α -alléniques 2 :



En pratique, la réaction ne conduit pas aux alcools attendus, mais aux
 dérivés chloropréniques 3 : $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})-\text{CH}=\text{C}(\text{R})(\text{R}')$ (tableau 1).

L'action de 1 sur les aldéhydes à groupement primaire ou secondaire et
 sur les cétones, en présence de TiCl_4 , constitue donc une méthode de choix
 pour la synthèse de dérivés chloropréniques. Ces résultats persistent en rem-
 plaçant le dichlorométhane par de l'hexane, mais on peut observer alors la
 formation concurrente du chlorure α -allénique 4 : $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{Cl})(\text{R})(\text{R}')$.

Pour expliquer ces résultats, on peut envisager la formation de l'al-
 coolate à structure allénique, qui subirait ensuite la transformation en
 diène chloré ou en chlorure α -allénique, selon les mécanismes suivants :



Il semble donc que TiCl_4 puisse jouer le rôle d'agent chlorant vis à vis d'un alcool α -allénique : à l'appui de cette hypothèse, signalons que la chloration d'alcools α -éthyléniques à l'aide du complexe $\text{TiCl}_4/\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-CH}_3$ a été récemment observée (10). Cette dernière réaction, appliquée à $n\text{C}_3\text{H}_7\text{-CHOH-CH=C=CH}_2$ nous a effectivement conduit aux produits chlorés 3 et 4, proportions 47/53, Rdt = 32 %.

Nous poursuivons actuellement l'étude de l'extension de cette nouvelle réaction à d'autres exemples. Tous les produits nouveaux ont des spectres IR, ^1H RMN et de masse en accord avec la structure proposée et des analyses centésimales correctes.

Tableau 1 - Réaction du propargyltriméthylsilane avec les dérivés carbonylés, au sein de CH_2Cl_2 , en présence de TiCl_4 .

R-CO-R'	Conditions (11)	Produit <u>3</u>	Rdt %
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$	-60° à $+15^\circ\text{C}$, 30mn	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH=CHC(Cl)=CH}_2$	E : 57
$n\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$	-60° à $+15^\circ\text{C}$, 15mn	$n\text{C}_3\text{H}_7\text{CH=CHC(Cl)=CH}_2$	E : 68
$n\text{C}_4\text{H}_9\text{CHO}$	-60° à $+15^\circ\text{C}$, 30mn	$n\text{C}_4\text{H}_9\text{CH=CHC(Cl)=CH}_2$	E : 72
$n\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CHO}$	-60° à $+15^\circ\text{C}$, 10mn	$n\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CH=CHC(Cl)=CH}_2$	E : 59
$i\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}^{(a)}$	-60° à $+15^\circ\text{C}$, 15mn	$i\text{C}_3\text{H}_7\text{CH=CHC(Cl)=CH}_2$	E : 60
$t\text{C}_4\text{H}_9\text{CHO}$	-60° à $+15^\circ\text{C}$, 30mn	-	-
$\text{CH}_3\text{CH=CHCHO}$	-60° à $+15^\circ\text{C}$, 30mn	-	-
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	-35° à $+15^\circ\text{C}$, 3h	-	-
CH_3COCH_3	-60° à $+20^\circ\text{C}$, 10mn ; 2h à 20°C	$(\text{CH}_3)_2\text{C=CHC(Cl)=CH}_2$ (12)	: 23
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Cl}$	-60° à $+20^\circ\text{C}$, 1h	$\text{ClCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHC(Cl)=CH}_2$ Z/E : 23/77	: 66

(a) dans l'hexane, Rdt=60% en mélange 70/30 de 3/4 : $\text{CH}_2=\text{C=CHCHCl-iC}_3\text{H}_7$ (13).

Bibliographie

- (1) A. HOSOMI et H. SAKURAI, Tetrahedron Lett., 1978, p. 2589.
- (2) A. HOSOMI, M. SAITO et H. SAKURAI, Tetrahedron Lett., 1979, p. 429.
- (3) Pour une revue voir : T.H. CHAN et I. FLEMING, Synthesis, 1979, p. 761.
- (4) J. PORNET, Tetrahedron Lett., 1980, p. 2049.
- (5) G. DELERIS, J. DUNOGUES et R. CALAS, Tetrahedron Lett., 1976, p. 2449.
- (6) J.C. MASSON, M. LE QUAN et P. CADIOT, Bull. Soc. Chim. Fr., 1967, p. 777.
- (7) G. DELERIS, J. DUNOGUES et R. CALAS, J. Organomet. Chem., 1975, 93, 43.
- (8) P. BOURGEOIS et G. MERAULT, C.R. Acad. Sci., 1971, 273C, 714.
- (9) J. PORNET, Communication à la réunion de la Société Chimique de France, BORDEAUX, 1980 - Actualité Chimique, 1980, 6, 93.
- (10) T. SAITO, A. ITOH, K. OSHIMA et H. NOZAKI, Tetrahedron Lett., 1979, p. 3519.
- (11) CH_2Cl_2 (8ml), R-CO-R' (4 mmoles), TiCl_4 (2 mmoles) à -78°C , puis 1 ajouté à -60°C ; voir tableau, puis $\text{NaHCO}_3/\text{H}_2\text{O}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, K_2CO_3 . Distillation et CPG.
- (12) E.A. BRAUDE et E.A. EVANS, J. Chem. Soc., 1954, p. 607.
- (13) M. BERTRAND et J. LE GRAS, C.R. Acad. Sci., 1965, 261C, 474.