

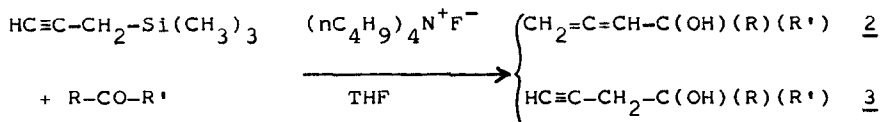
ACTION DU PROPARGYLTRIMETHYLSILANE SUR LES DERIVES CARBONYLES EN PRESENCE DE FLUORURE DE TETRA-N-BUTYLAMMONIUM : NOUVELLE VOIE D'ACCES AUX ALCOOLS  $\alpha$ -ALLENIQUES.

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  $\alpha$ -allenic alcohols in the presence of tetra-n-butylammonium fluoride.

Un article récent (1) signale que les allylsilanes agissent aisément sur les dérivés carbonylés, en présence de fluorure de tétra-n-butylammonium. Comme l'action du propargyltriméthylsilane 1 sur les dérivés carbonylés, en présence de  $\text{TiCl}_4$ , ne nous a pas permis de préparer les alcools  $\alpha$ -alléniques attendus (2), nous avons repris cette réaction, en utilisant  $(\text{nC}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{F}^-$  comme catalyseur (3) (tableau 1) :




Ces résultats montrent que les alcools  $\alpha$ -alléniques secondaires peuvent être aisément obtenus par action de 1 sur les aldéhydes à groupement primaire ou secondaire ; la réaction est généralement univoque, sauf dans le cas d'un aldéhyde  $\alpha$ -éthylénique ou aromatique, où l'on observe la formation concurrente d'alcool  $\beta$ -acétylénique. La réaction conduit également à des alcools  $\alpha$ -alléniques tertiaires à partir des cétones, mais elle est plus difficile que dans le cas des aldéhydes.

Compte tenu de la facilité de sa préparation (4), le propargyltriméthylsilane est donc un bon précurseur des alcools  $\alpha$ -alléniques et est, de ce fait, un intermédiaire utile en synthèse organique : rappelons en effet que les méthodes classiques de préparation des alcools  $\alpha$ -alléniques (5) comportent souvent plusieurs étapes ; les rendements sont généralement moyens et l'alcool  $\alpha$ -allénique attendu peut être contaminé par une quantité importante d'isomère acétylénique.

Tous les produits nouveaux ont des spectres IR,  $^1\text{H}$  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 du THF, en présence de  $(n\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{F}^-$ .

R-CO-R'	Conditions (6)	Produits (a)		Rdt %
		<u>2</u>	<u>3</u>	
$(\text{CH}_2\text{O})_n$	+60°C, 16h	-	-	0
$\text{CH}_3\text{CHO}$	-5°C <sup>(b)</sup> , 3h	100 (7)	0	65
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$	0°C <sup>(b)</sup> , 1h	100 (7)	0	60
$n\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$	0°C <sup>(b)</sup> , 1h	100 (8)	0	67
$n\text{C}_4\text{H}_9\text{CHO}$	0°C <sup>(b)</sup> , 1h	100	0	80
$n\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CHO}$	0°C <sup>(b)</sup> , 1h	100	0	70
$i\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$	+60°C, 16h	100 (9)	0	53
$\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CHO}$	+50°C, 16h	100	0	45
$t\text{C}_4\text{H}_9\text{CHO}$	+60°C, 16h	-	-	0
$\text{CH}_2=\text{CHCHO}$	0°C, 4h	80 (9)	20	25 <sup>(c)</sup>
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$	+20°C, 4h	-	-	0 <sup>(c)</sup>
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	+50°C, 16h	70 (10)	30	45
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COC}_2\text{H}_5$	+60°C, 16h	100	0	15 <sup>(d)</sup>
	+20°C, 20h	100	0	10

(a) 2  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{OH})(\text{R})(\text{R}')$  ; 3  $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})(\text{R})(\text{R}')$ .

(b) Pour les aldéhydes à groupement primaire, la crotonisation, favorisée par les ions  $\text{F}^-$  (11), est notable à  $t. > 0^\circ\text{C}$ .

(c) Résidus très importants.

(d) Une quantité importante (75 %) de diéthylcétone est récupérée.

#### Bibliographie

- (1) A. HOSOMI, A. SHIRAHATA et H. SAKURAI, Tetrahedron Lett., 1978, p.3043.
- (2) J. PORNET, Tetrahedron Lett., 1980, (article précédent).
- (3) J. PORNET, Communication à la réunion de la Société Chimique de France, BORDEAUX, 1980 ; Actualité Chimique, 1980, 6, 93.
- (4) J.C. MASSON, M. LE QUAN et P. CADIOT, Bull. Soc. Chim. Fr., 1967, p.777.
- (5) Pour une revue voir : M. HUCHE, Bull. Soc. Chim. Fr., 1975, p. 2369.
- (6) THF (10ml), R-CO-R' (4 mmoles), 1 (4mmoles) à -5°C, puis 0,2 ml d'une solution 1M de  $(n\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{F}^-$  dans le THF ; voir tableau, puis  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaHCO}_3/\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Distillation et CPG.
- (7) A.A. PETROV, Y.I. PORFIREVA et G.I. SEMENOV, Zhur.Obshchei Khim., 1957, 27, 1175. Chem. Abstr., 1958, 52, 3661.
- (8) W.D. CELMER et I.A. SOLOMONS, J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, 3430.
- (9) M. BERTRAND et J. LE GRAS, C.R. Acad. Sci., 1962, 255C, 1305.
- (10) A.A. PETROV, K.V. BALYAN, Y.I. KHERUSE et T.V. YAKOVLEVA, Zhur.Obshchei Khim., 1959, 29, 2101. Chem. Abstr., 1960, 54, 8677.
- (11) J.A. PARKER, Adv. Org. Chem., 1965, 5, 1.