

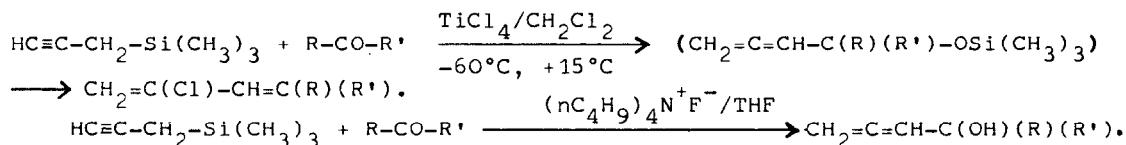
ACTION DU TRIMETHYLSILYL-1 BUTYNE-2 SUR LES DERIVES CARBONYLES EN PRESENCE DE CATALYSEURS:SYNTHESE D'ALCOOLS α -ALLENIQUES OU DE DERIVES CHLOROPRENIQUES.

Jacques PORNET et Benjamin RANDRIANOELINA

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

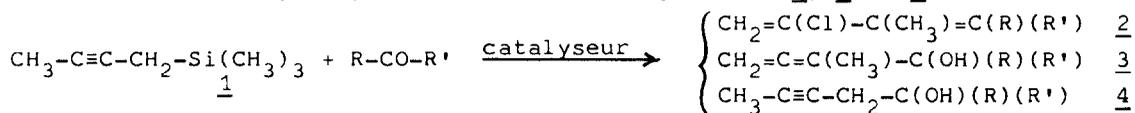
Summary : 1-trimethylsilyl 2-butyne reacts with carbonyl compounds in the presence of titanium tetrachloride or tetra-n-butylammonium fluoride, to produce mainly α -allenic alcohols ; with titanium tetrachloride, it is also possible to obtain chloroprenic derivatives only.

Le propargyltriméthylsilane agit sur les réactifs électrophiles avec transposition régiospécifique (1-3), mais nous avons récemment constaté lors de son action sur les dérivés carbonylés que la nature du produit obtenu pouvait varier selon le catalyseur utilisé (4-5) :



Dans quelques cas seulement, il se forme également une faible quantité d'alcool β -acétylénique : $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})(\text{R})(\text{R}')$.

Nous avons envisagé d'étendre ces résultats à un silane α -acétylénique substitué, le triméthylsilyl-1 butyne-2, qui, par ailleurs, agit aisément sur les acétals avec transposition régiospécifique (6). L'action de 1 sur les dérivés carbonylés pouvait conduire aux produits 2, 3 et 4 :



En utilisant TiCl_4 comme catalyseur, la réaction effectuée à -60°C et hydrolysée à cette température, conduit dans le cas des aldéhydes (excepté l'aldéhyde benzoïque) aux alcools α -alléniques secondaires avec de bons rendements. Lorsqu'on laisse la température du milieu réactionnel revenir à 20°C avant hydrolyse, l'alcoolate silicié est alors transformé totalement en dérivé chloroprénique. Les alcools α -alléniques secondaires peuvent être également obtenus en utilisant $(\text{nC}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{F}^-$ comme catalyseur (7), mais en mélange 70/30 environ avec l'alcool β -acétylénique isomère. La réaction paraît être moins facile avec les cétones qu'avec les aldéhydes, cependant les résultats restent comparables, malgré de faibles rendements.

Le silane 1, facile à préparer (8-9), est donc un agent de synthèse très intéressant pour l'obtention d'alcools α -alléniques ou de dérivés chloropré-

Tableau 1: Action du triméthylsilyl-1 butyne-2 sur les dérivés carbonylés.

R-CO-R'	Catalyseur/solvant	Conditions	Produits (e)			Rdt%	
			2	3	4		
C ₂ H ₅ CHO	TiCl ₄ /CH ₂ Cl ₂	(10)	a	5	95	0	58
nC ₆ H ₁₃ CHO	"	"	b	90(E)	10	0	80
			a	0	100	0	60
iC ₃ H ₇ CHO	"	"	b	100(E)	0	0	70
			a	0	100	0	60
C ₄ H ₉ -CH(C ₂ H ₅)CHO	"	"	b	100	0	0	75
			a	(Z/E : 30/70)			
C ₆ H ₅ CHO	"	"	a	0	100	0	54
			b	100	0	0	72
C ₆ H ₅ CHO	"	"	a	(Z/E : 40/60)			
			c	-	-	-	0
C ₂ H ₅ COC ₂ H ₅	"	"	c	100	0	0	5
			b	100	0	0	60
				(Z/E : 50/50)			
C ₂ H ₅ COC ₂ H ₅	"	"	b	-	-	-	0
ClCH ₂ COCH ₃	"	"	b	100	0	0	20
				(Z/E : 37/63)			
nC ₆ H ₁₃ CHO	(nC ₄ H ₉) ₄ N ⁺ F ⁻ /THF	(11)	d	0	72	28	40 ^(f)
iC ₃ H ₇ CHO	"	"	d	0	85	15	65
C ₆ H ₅ CHO	"	"	d	0	62	38	90
C ₂ H ₅ COC ₂ H ₅	"	"	d	0	100 ^(g)	0	12
ClCH ₂ COCH ₃	"	"	d	-	-	-	0

(a) -60°C 1h; (b) -60° à +20°C 20mn, 1h à +20°C; (c) -25°C 1h30mn; (d) +55°C 16h.
(e) 2 CH₂=C(Cl)C(CH₃)=CRR'; 3 CH₂=C=C(CH₃)C(OH)RR'; 4 CH₃C≡CCH₂C(OH)RR'.

(f) Il se forme également du produit de crotonisation de l'aldéhyde.

(g) Produit isolé sous forme d'alcoolate silicié.

riques. Tous les produits nouveaux ont des spectres IR, ¹H RMN et de masse, en accord avec la structure proposée et des analyses centésimales correctes.

Bibliographie

- (1) G. DELERIS, J. DUNOGUES et R. CALAS, J. Organomet. Chem., 1975, 93, 43.
- (2) P. BOURGEOIS et G. MERAULT, C.R. Acad. Sci., 1971, 273C, 714.
- (3) J. PORNET, Communication à la réunion de la Société Chimique de France, BORDEAUX, 1980, Actualité Chimique, 1980, 6, 93.
- (4) J. PORNET, Tetrahedron Lett., 1981, p. 453.
- (5) J. PORNET, Tetrahedron Lett., 1981, p. 455.
- (6) J. PORNET, Tetrahedron Lett., 1980, p. 2049.
- (7) A. HOSOMI, A. SHIRAHATA et H. SAKURAI, Tetrahedron Lett., 1978, p. 3043.
- (8) A.D. PETROV et G.I. NIKISHIN, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 1953, 93, 1049. Chem. Abstr., 1955, 49, 842.
- (9) J.C. MASSON, M. LEQUAN et P. CADIOT, Bull. Soc. Chim. France., 1967, p. 777.
- (10) CH₂Cl₂ (10ml), R-CO-R' (4mmoles), TiCl₄ (2 mmoles) à -78°C, puis 1 à -60°C; voir tableau, puis NaHCO₃/H₂O, (C₂H₅)₂O, K₂CO₃. Distillation et CPG.
- (11) THF (10ml), R-CO-R' (4 mmoles), 1 (4 mmoles) à -5°C, puis 0,2 ml d'une solution 1M de (nC₄H₉)₄N⁺F⁻ dans le THF; voir tableau, puis CH₃OH/HCl/H₂O, NaHCO₃/H₂O, (C₂H₅)₂O, K₂CO₃. Distillation et CPG.