

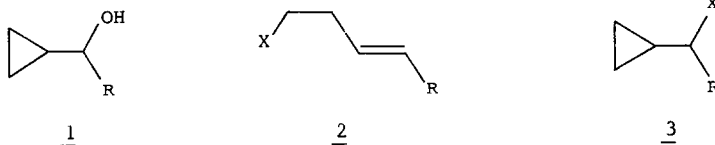
REACTION DU TRIMETHYL CHLOROSILANE AVEC LES ALCOOLS  $\alpha$ -CYCLOPROPANIQUES EN PRESENCE  
OU EN L'ABSENCE D'HALOGENURES DE LITHIUM.

Geneviève BALME\*, Guy FOURNET et Jacques GORE

Laboratoire de Chimie Organique 1, UA 467 du CNRS, ESCIL,  
Université Claude Bernard Lyon I, 43 Bd du 11 Novembre 1918,  
69622 Villeurbanne Cédex, France.

**Summary :**  $\alpha$ -Cyclopropyl alcohols react with  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ , eventually in the presence of  $\text{LiBr}$  or  $\text{LiI}$ , leading to a cyclopropyl halide or (and) to a homopropargylic halide, according to the nature of the alcohol.

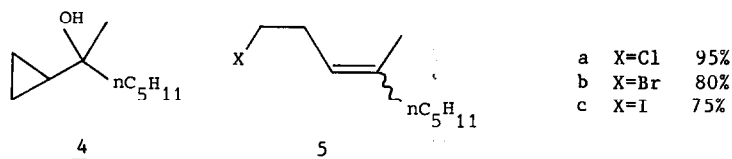
La transformation d'un alcool  $\alpha$ -cyclopropanique secondaire 1, soit en un halogénure homoallylique 2, soit en un halogénure  $\alpha$ -cyclopropanique 3, a précédemment été décrite.



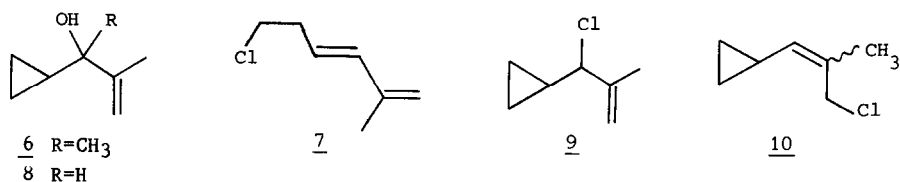
La formation hautement stéréosélective de 2 à partir de 1 peut être effectuée dans diverses conditions (1 à 4), le plus souvent incompatibles avec la présence de groupes fonctionnels acido-sensibles. Par contre, la transformation de 1 en les halogénures 3 est plus hasardeuse, beaucoup de conditions conduisant à des mélanges de 2 et 3. Ce n'est que très récemment qu'il a été montré que les chlorures (3,  $\text{X}=\text{Cl}$ ) et les bromures (3,  $\text{X}=\text{Br}$ ) pouvaient être obtenus à l'aide des réactifs  $\text{PPh}_3\text{-X}_2$  en suivant un protocole expérimental précis (5).

Nous avons pu montrer que la réaction d'un alcool 1 ( $\text{R}=\text{nBu}$ ) avec 2,2 équivalents de chlorure de triméthylsilane (connu depuis peu (6) pour effectuer la transformation d'alcools allyliques en chlorures correspondants) conduisait après 1h30 à  $30^\circ$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  exclusivement au chlorure  $\alpha$ -cyclopropanique 3 ( $\text{R}=\text{nBu}$ ,  $\text{X}=\text{Cl}$ ) avec un rendement de 90%. Le cours de la réaction peut être totalement modifié par la présence d'un halogénure de lithium : ainsi, le traitement du même alcool par 1,1 équivalent de  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  en présence de 1,2 équivalent de  $\text{LiI}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 3h,  $20^\circ$ ) conduit à l'iodure homopropargylique 2 ( $\text{R}=\text{nBu}$ ,  $\text{X}=\text{I}$ ) avec un rendement de 50% après purification par chromatographie (7). L'utilisation, dans les mêmes conditions, du bromure de lithium, donne un mélange 1/1 des halogénures 2 et 3 ( $\text{R}=\text{nBu}$ ,  $\text{X}=\text{Br}$ ) (Rdt : 80%).

Cette influence très nette de la nature du réactif sur la régiosélectivité de l'attaque n'est observée que dans le cas d'un alcool secondaire dans lequel R est un groupe alkyle. Le traitement de l'alcool tertiaire 4 dans les trois conditions précédentes conduit aux seuls halogénures homoallyliques 5 (8) avec d'excellents rendements.



Nous avons aussi étudié la réaction d'alcools allyliques  $\alpha$ -cyclopropaniques avec le chlorotriméthylsilane (2,2 équivalents ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ;  $30^\circ$ ). L'alcool tertiaire 6 est transformé en 1 h en le seul halogénure 7E (80%) ; l'alcool secondaire conduit en 2h au mélange 1/1 des deux halogénures 9 et 10 (85%) sans ouverture du cycle.



Cette réaction des alcools  $\alpha$ -cyclopropaniques permet donc d'effectuer leur transformation dans des conditions particulièrement douces et faciles à mettre en oeuvre (9) :

- dans la plupart des cas de substitution en halogénures homoallyliques ;
  - dans le cas des alcools secondaires non allyliques en chlorures  $\alpha$ -cyclopropaniques.
- Ce dernier résultat constitue une amélioration très nette par rapport aux méthodes précédemment décrites.

#### Références et notes

1. Par l'acide bromhydrique : M.JULIA, S.JULIA et R.GUEGAN, Bull.Soc.chim.France, 1960, 1072.
2. Par le bromure de zinc : a) F.BRADY, M.ILTON et W.S.JOHNSON, J.Amer.Chem.Soc., 1968, 90, 2882 et b) W.S.JOHNSON, T.LI, D.J.FAULKNER et S.F.CAMPBELL, J.Amer.Chem.Soc., 1968, 90, 6225.
3. Par le pentachlorure de phosphore : W.F.BRUCE, G.MUELLER, J.SEIFTER, W.GROVE et S.L.SZABO, US Pat 2494084 ; Chem.Abstr., 1951, 45, 177d.
4. Par les halogénures de magnésium : a) J.P.Mc CORMICK et D.L.BARTON, J.Org.Chem., 1980, 45, 2566 ; b) J.P.Mc CORMICK, A.S.FITTERMAN et D.L.BARTON, J.Org.Chem., 1981, 46, 4708.
5. R.T.HRUBIEC et M.B.SMITH, Synth.Comm., 1983, 13, 593 et J.Org.Chem., 1984, 49, 431.
6. M.LISSEL et K.DRESCHSLER, Synthesis, 1983, 314.
7. La modicité du rendement paraît due à l'instabilité de cet iodure. La RMN du produit brut ne montre aucune trace de l'iodure 3 isomère.
8. Le rapport E/Z a été déterminé par CPV analytique. La structure E a été attribuée à l'isomère majoritaire en tenant compte de la stéréochimie d'ouverture du même type d'alcools par d'autres réactifs (4).
9. Mode opératoire type : A une solution de  $1 \times 10^{-3}$  mole d'alcool  $\alpha$ -cyclopropanique 4 dans 2 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , on ajoute  $1,1 \times 10^{-3}$  mole de chlorure de triméthylsilane et  $1,2 \times 10^{-3}$  mole d'halogénure de lithium. Après 3h d'agitation à  $20^\circ$ , la solution est filtrée et le solvant évaporé. On isole ainsi l'halogénure 5c que l'on purifie par chromatographie éclair sur silice. Les autres réactions ont été effectuées selon le même type de protocole.

(Received in France 6 February 1986)