

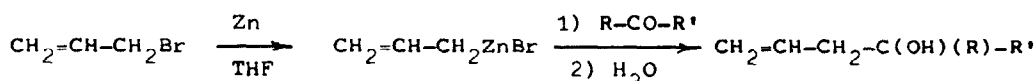
ACTIVATION DU ZINC PAR LE TRIMETHYLCHLOROSILANE: PREPARATION
 D'ALCOOLS β -ETHYLENIQUES A PARTIR DE BROMURES α -ETHYLENIQUES,
 DE DERIVES CARBONYLES ET DE ZINC DANS L'ETHER

G. Picotin et Ph. Miginiac *

Laboratoire de Chimie des Organométalliques, UA 574 CNRS,
 Université de Poitiers, 86022 Poitiers Cedex, France

Abstract: β -ethylenic alcohols can be prepared in ether from an α -ethylenic bromide, a carbonyl compound and zinc, provided the metal is previously activated by addition of a small amount of trimethylchlorosilane.

En 1962, il a été montré que dans le tétrahydrofuranne (THF) l'action du bromo-1 propène-2 sur le zinc donne naissance au dérivé zincique $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{ZnBr}$ qui, en présence d'un aldéhyde, d'une cétone ou d'un ester conduit aisément à un alcool β -éthylénique (1,2):



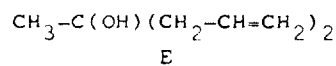
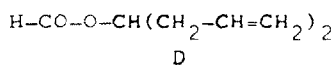
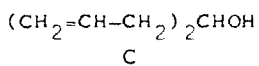
Il ne se forme pas de dérivé métallique si on opère dans l'éther-oxyde d'éthyle

Nous venons de constater que le même type d'alcool peut facilement être obtenu en opérant dans l'éther à condition que le zinc ait été préalablement activé par l'addition de triméthylchlorosilane (5-10 mol%). Les meilleurs rendements sont obtenus en introduisant lentement le bromure α -éthylénique dans un mélange zinc activé/éther/dérivé carbonylé maintenu à 0°C. Afin d'éviter la présence, à côté de l'alcool formé, d'une très petite quantité du dérivé silylé correspondant, le mélange réactionnel est hydrolysé, en fin de réaction, par une solution diluée d'acide sulfurique.

Les résultats que nous avons obtenus à partir du bromo-1 propène-2 et de quelques aldéhydes et cétones figurent dans le Tableau (essais 1-6). Le même type de réaction peut être réalisé à partir du bromo-1 butène-2: la cyclohexanone et l'aldéhyde benzoïque réagissent avec transposition allylique totale (Tableau, essais 7,8). Nous avons également opposé dans les mêmes conditions la nonanone-5 et le bromo-1 heptène-2: on obtient (Rdt.53%) un mélange 18/82 des deux alcools A et B qui proviennent de l'attaque de la cétone à la fois par le pôle primaire et par le pôle secondaire du métallique intermédiaire :



A partir du bromo-1 propène-2 et du formiate d'éthyle, nous avons obtenu un mélange 77/23 de l'alcool C et du formiate correspondant D (3,4) tandis qu'à partir de l'acétate d'éthyle nous avons obtenu (Rdt.75%) l'alcool E.



Il est difficile de proposer un mécanisme pour expliquer l'activation du zinc par le triméthylchlorosilane; rappelons simplement que cet effet activant a déjà été mis à profit pour faire réagir dans l'éther et en présence de zinc le bromo-2 propionate d'éthyle sur le formiate d'éthyle (5) et pour préparer dans l'éther le dérivé zincique du bromoacétate d'éthyle (6). Enfin, dans un domaine voisin, signalons deux publications récentes indiquant qu'il est possible de réaliser, en présence de plomb, l'attaque des aldéhydes par le bromo-1 propyne-2 (7) et l'attaque des aldéhydes et des cétones par le bromo-1 propène-2 (8) à condition que le plomb soit "activé" par l'addition de triméthylchlorosilane.

Tableau									
$\text{R-CH=CH-CH}_2\text{Br} + \text{R'-CO-R''} \xrightarrow[2) \text{H}_3\text{O}^+]{1) \text{Zn activé/éther/0}^\circ\text{C}} \text{R'R''C(OH)-CH(R)-CH=CH}_2$									
essai	R	R'	R''	Rdt. %	essai	R	R'	R''	Rdt. %
1	H	nC ₃ H ₇	H	50	5	H	nC ₃ H ₇	nC ₃ H ₇	69
2	H	iC ₃ H ₇	H	55	6	H	nC ₄ H ₉	nC ₄ H ₉	72
3	H	C ₆ H ₅	H	70	7	CH ₃	-(CH ₂) ₅ -		77
4	H	-(CH ₂) ₅ -		79	8	CH ₃	C ₆ H ₅	H	43

Mode opératoire: on ajoute du triméthylchlorosilane (1,2ml, 0,0096mol) à du zinc en poudre (8,6g, 0,13mol) recouvert d'éther (120ml) puis on agite durant 15 min. à température ambiante. Dans cette suspension de zinc activé, on introduit rapidement, après refroidissement à 0°C, le dérivé carbonylé (0,06mol dans le cas des aldéhydes et des cétones, 0,03mol dans le cas des esters) puis, goutte à goutte et en maintenant la température à 0°C, le bromure α-éthylénique (0,12mol) dilué de son volume d'éther. Lorsque l'addition est terminée, on agite encore 15 min. à 0°C puis on laisse revenir à température ambiante. Après hydrolyse sur H₂SO₄ (3M, 100ml) glacé, extraction à l'éther, lavage de la phase étherée avec une solution saturée de NaHCO₃ et séchage (K₂CO₃), l'alcool est distillé. Les produits obtenus ont été identifiés grâce à des échantillons authentiques préparés en opérant selon (1) au sein du THF avec du zinc non activé.

Bibliographie

- 1 M. GAUDEMAR, Bull. Soc. Chim. Fr., (1962) 974.
- 2 M. GAUDEMAR, Bull. Soc. Chim. Fr., (1963) 1475.
- 3 G. PEIFFER, C. R. Acad. Sci., Sér. C, 262, (1966) 501.
- 4 R.C. KERBER et C.M. HSU, J. Amer. Chem. Soc., 95 (1973) 3239.
- 5 J.C. GAWRONSKY, Tetrahedron Lett., 25 (1984) 2605.
- 6 G.PICOTIN et Ph. MIGINIAC, J. Org. Chem., à paraître.
- 7 H. TANAKA, T. HAMATANI, S. YAMASHITA et S. TORII, Chemistry Lett., (1986) 1461.
- 8 H. TANAKA, S. YAMASHITA, T. HAMATANI, Y. IKEMOTO et S. TORII, Chemistry Lett., (1986) 1611.

(Received in France 30 May 1987)